

Experimentelle Untersuchung der Oxy-Fuel-Verbrennung von Steinkohle in einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Gerrit Arne Hofbauer
aus Hannover

Hauptberichter: Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Michael Beckmann

Tag der mündlichen Prüfung: 16.03.2017

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart
2017

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) an der Universität Stuttgart. Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht für die Betreuung meiner Arbeit und dafür, dass ich meine Arbeit am IFK durchführen durfte. Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Beckmann danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Die Zeit am IFK war eine große Bereicherung für mich. Die Arbeitsatmosphäre vor Ort hat wesentlich zum erfolgreichen Abschluss meiner Arbeit beigetragen und wird mir in guter Erinnerung bleiben.

Bedanken möchte ich mich zunächst bei allen Abteilungsleitern der Abteilung Dezentrale Energieumwandlung (DEU), Anja Schuster, Mariusz Zieba, Heiko Dieter und Reinhold Spörl, die mich unterstützt haben, mir Freiraum gegeben haben und letztendlich ermöglicht haben meine Promotion durchzuführen. Allen Kollegen der Abteilung DEU danke ich für gemeinsames Arbeiten und Grübeln, für das gemeinsame an einem Strang ziehen.

Ich danke dem gesamten Team der MAGNUS-Versuchsanlage, das wirklich Unglaubliches geleistet hat.

Zu danken ist natürlich auch so unglaublich vielen am IFK außerhalb der Abteilung DEU, dass ich deren Namen nicht alle nennen kann: Der Verwaltung, den Kollegen der anderen Abteilungen, dem Labor und der Werkstatt.

Mein besonderer Dank gilt Theodor Beisheim für die gute Zusammenarbeit, die Korrektur meiner Dissertationsschrift, die gemeinsame Begeisterung für Wirbelschichtfeuerungen und für das gemeinsame Streiten dafür, dass um Einheiten keine eckigen Klammern gehören.

Dank gebührt Heiko Holz, der als technischer Mitarbeiter und als „Seele“ der MAGNUS-Anlage maßgeblich zur erfolgreichen Durchführung meiner Versuche beigetragen hat.

Ein herzlicher Dank gilt Dieter Straub für die Unterstützung.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir den Weg bis hierhin ermöglicht haben. Für die viele Geduld und die Unterstützung danke ich ganz besonders meiner Frau Stephanie.

Stuttgart, April 2017

Gerrit Hofbauer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Energieerzeugung im Zeichen des Klimawandels	1
1.2	Technologien zur CO ₂ -Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen	3
1.3	Oxy-Fuel-Verbrennung zur CO ₂ -Abscheidung	6
1.4	Oxy-Fuel-Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung	7
1.5	CO ₂ -Aufbereitung	10
1.6	Stand der Forschung	10
1.7	Ziele der Arbeit	13
2	Grundlagen der Kohleverbrennung	17
2.1	Feststoffanalytik	17
2.2	Verbrennungsrechnung	18
2.2.1	Gleichungen der Verbrennungsrechnung	18
2.3	Verbrennungschemie	21
2.3.1	Ablauf der Kohleverbrennung	21
2.3.2	Umsatz des Kohlenstoffs	22
2.3.3	Entstehung von NO _x	24
2.3.4	Entstehung von SO ₂	26
3	Experimentelle Arbeiten	29
3.1	150 kW _{th} -zirkulierender Wirbelschichtreaktor	29
3.2	Messtechnik	32
3.2.1	Messung von Gaskonzentrationen	32
3.2.2	Volumenstrommessung	34
3.2.3	Feststoffprobennahme	35
3.3	Versuchsvorbereitung	37
3.3.1	Feststoffe	37
3.3.2	Versuchsparameter	40

3.4	Durchführung der Versuche	42
3.5	Auswertung der Versuche	43
3.5.1	Aufbereitung der aufgezeichneten Daten	43
3.5.2	Verbrennungsrechnung für die Versuchsauswertung	43
3.5.3	Berechnung des Feuerungsverlustes	46
4	Ergebnisse	49
4.1	Angabe von Konzentrationen	49
4.2	Druckprofil	51
4.3	Einfluss der Parameter auf das Temperaturprofil	53
4.4	Einfluss der Parameter auf den Umsatz festen Kohlenstoffs	55
4.5	Einfluss der Parameter auf die NO _x -Konzentrationen	62
4.6	Einfluss der Parameter auf die CO-Konzentrationen	67
4.7	Einfluss der Parameter auf die SO ₂ -Konzentrationen	74
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	81
5.1	Vergleich der Ergebnisse mit dem Stand der Forschung	81
5.2	Bewertung der Ergebnisse	85
5.3	Abschließende Zusammenfassung	89
A	Formeln und Berechnungsgrundlagen	91
B	Messtechnik	93
C	Analysen	99
D	Daten	101
	Literaturverzeichnis	121

Symbolverzeichnis

Formelzeichen lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Querschnittsfläche
c_i	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$	Konzentration der Spezies i
Ca/S	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	molares Verhältnis von Kalzium zum Schwefelgehalt im Brennstoff
D_p	m	Partikeldurchmesser
$D_{p,10}$	m	charakteristischer Partikeldurchmesser; 10-%-Perzentil der massenbezogenen Partikelgrößenverteilung
$D_{p,50}$	m	charakteristischer Partikeldurchmesser; 50-%-Perzentil der massenbezogenen Partikelgrößenverteilung
$D_{p,90}$	m	charakteristischer Partikeldurchmesser; 90-%-Perzentil der massenbezogenen Partikelgrößenverteilung
e_i	$\frac{\text{mg}}{\text{MJ}}$	Emissionsfaktor
g	$\frac{\text{m}}{\text{s}^2}$	Erdbeschleunigung: $9,81 \text{ m/s}^2$
H	m	Höhe
H_u	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$	Heizwert
\tilde{M}_i	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	molare Masse des Stoffes i
\dot{M}_i	$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	Massenstrom des Stoffes i
n	-	Sauerstoffzahl
p	bar	Druck
P	kW	Leistung
Q_3	%	Werte auf der massenbezogenen Verteilungssummenkurve
R	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	universelle Gaskonstante: $8,3144621 \text{ J/mol K}$
T	K	Temperatur angegeben in Kelvin
\dot{V}_i	$\frac{\text{m}^3}{\text{h}}$	Volumenstrom des Stoffes i

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
u_0	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Leerrohrgeschwindigkeit: Gasgeschwindigkeit in der Wirbelschicht ohne Berücksichtigung des Feststoffinventars
V_f	-	Feuerungsverlust (berechnet nach Gleichung 3.14)
$V_{f, \text{ash tracer}}$	-	Feuerungsverlust (berechnet nach Gleichung 3.15)
$x_{A,BA}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	Anteil der Brennstoffasche, der als Bettasche die Brennkammer verlässt
$x_{A,FA}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	Anteil der Brennstoffasche, der als Flugasche die Brennkammer verlässt
x_i	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	Massenanteil des Stoffes i in einem Gemisch
y_i	$\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$	Volumenanteil des Stoffes i in einem Gemisch

Formelzeichen griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
γ_i	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	Massenanteil der Spezies i (C, H, O, N, S, H ₂ O, A) aus der Brennstoffanalyse
Δ	-	Differenz zweier Größen
ϵ	-	Leerraumanteil
η_i	%	Konversionsgrad (siehe Kapitel 4.1)
ϑ_i	°C	Temperatur angegeben in Grad Celsius
μ_i	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	spezifische Menge der Spezies i bezogen auf 1 kg Brennstoff
ρ_i	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte der Spezies i

Indizes

Zeichen	Bedeutung
0	stöchiometrische Menge (für μ_i)
A	Asche
ber	berechnete Größe
BA	Bettasche
Bezug	beschreibt einen Bezugsauerstoffgehalt nach 13.BImSchV [19]
BK	Auf die Bilanzgrenze um die Brennkammer ohne Rezirkulationsleitung bezogene Größe (siehe auch Abbildung A.1)
Br	Brennstoff
C	Kohlenstoff
Defizit	beschreibt eine Fehlmenge
FA	Flugasche
g	gasförmig, von engl. <i>gaseous</i>
G	Auf das Rauchgas bezogene Größe (siehe auch Abbildung A.1)
GV	Glühverlust bestimmt nach DIN EN 15169 [13]
H	elementarer Wasserstoff
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
i.N.	bezogen auf Normbedingungen (siehe Tabelle A.3)
O	elementarer Sauerstoff
O ₂	Sauerstoff
korr1	Wert des ersten Korrekturschritts der Verbrennungsrechnung (Kapitel 3.5.2)
korr2	Wert des zweiten Korrekturschritts der Verbrennungsrechnung (Kapitel 3.5.2)
Kühlstab	auf die Kühlstäbe bezogen
Kohle	auf die Kohle bezogen
Koks	auf den Koks bezogen
L	Luft
LS	Siphon, von engl. <i>loop seal</i>
Mantel	auf den Kühlmantel bezogen
Messung	aus einer Messung bestimmte Größe
N	elementarer Stickstoff

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Bedeutung
N ₂	Stickstoff
primär	bezogen auf die Primärgaszufuhr
rez	Auf das rezirkulierte Rauchgas bezogene Größe (siehe auch Abbildung A.1)
s	Feststoff, von engl. <i>solid</i>
S	Schwefel
sekundär	bezogen auf die Sekundärgaszufuhr
tertiär	bezogen auf die Tertiärgaszufuhr
th	thermisch
TIC	von engl. <i>total inorganic carbon</i> , anorganischer Kohlenstoff bestimmt nach DIN EN 13137 [9]
TOC	von engl. <i>total organic carbon</i> , organischer Kohlenstoff bestimmt nach DIN EN 13137 [9]
tr	bezogen auf das trockene Gas
Zusatz	beschreibt einen zusätzlichen der Brennkammer zugeführten Gasstrom

Abkürzungen

Zeichen	Bedeutung
ADECOS	Titel einer Reihe von Verbundprojekten im Rahmen der COORETEC-Initiative mit Gegenstand der Oxy-Fuel-Verbrennung (von engl. <i>Advanced development of the coal-fired oxy-fuel process with CO₂ separation</i>)
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BMWi	Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie
CCS	CO ₂ -Abscheidung und Speicherung (von engl. <i>Carbon Capture and Storage</i>)
COORETEC	Initiative des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) zur Förderung von Forschung und Entwicklung zukunftsfähiger Kraftwerke mit fossilen Brennstoffen (CO₂-Reduktions-Technologien).

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Bedeutung
CanmetENERGY	Energieabteilung eines kanadischen Forschungszentrums (von engl. <i>Canada Centre for Mineral and Energy Technology</i>)
CIUDEN	spanisches Forschungszentrum (von span. <i>Fundacion Ciudad de la Energia</i>)
EOR	tertiäre Erdölförderung (von engl. <i>enhanced oil recovery</i>)
EVT	Professur für Energieverfahrenstechnik an der TU Dresden
IEA	Internationale Energieagentur (von engl. <i>International Energy Agency</i>)
IEAGHG	Für den Klimawandel zuständiger Teil der internationalen Energieagentur (von engl. <i>International Energy Agency Greenhouse Gases</i>)
IFK	Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart
IGCC	Kombikraftwerk mit integriertem Kohlevergaser (von engl. <i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>)
IPCC	Weltklimarat (von engl. <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
LEGS	engl. <i>lime enhanced gasification</i>
MFC	Massendurchflussregler (von engl. <i>mass flow controller</i>)
NDIR	nicht-dispersive Infrarotspektroskopie
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (von engl. <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>)
PTFE	Polytetrafluorethen, häufig auch mit dem Handelsnamen Teflon [®] bezeichnet
roh	Anlieferungszustand, verwendet bei Angabe des Bezugszustandes der Brennstoffanalyse
SER	sorptionsunterstützte Reformierung (von engl. <i>sorption enhanced reforming</i>)
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
TOC	von engl. <i>total organic carbon</i> , organischer Kohlenstoff bestimmt nach DIN EN 13137 [9]

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Bedeutung
UNCED	Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung (von engl. <i>United Nations Conference on Environment and Development</i>)
UNFCCC	Klimarahmenkonvention, (von engl. <i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>)
VTT	Technisches Forschungszentrum Finnland (von finn. <i>Valtion teknillinen tutkimuskeskus</i>)
waf	wasser- und aschefreie Substanz, verwendet bei Angabe des Bezugszustandes der Brennstoffanalyse
wf	wasserfreie Substanz, verwendet bei Angabe des Bezugszustandes der Brennstoffanalyse
ZWSF	zirkulierende Wirbelschichtfeuerung

Kurzfassung

Beginnend mit der Klimarahmenkonvention aus dem Jahre 1992 rückt ein Klimawandel durch die Emission anthropogener Treibhausgase zunehmend in den Fokus gesellschaftlichen und politischen Handelns. Insbesondere die Erzeugung elektrischer Energie mittels fossiler kohlenstoffhaltiger Brennstoffe ist seitdem Gegenstand fokussierter Forschung zur Verminderung von CO₂-Emissionen. Ein langfristig nachhaltiges Ziel ist die Umstellung auf Formen der elektrischen Energieerzeugung ohne die Freisetzung von CO₂ (erneuerbare Energien aus Sonne, Wind und Wasser). Diese Energieformen stellen zum aktuellen Zeitpunkt einen geringen Teil der globalen Energieerzeugung dar. Eine Erhöhung dieses Anteils ist mit verschiedenen technischen und ökonomischen Hürden versehen, so dass die Umstellung Zeit benötigt. Die Einhaltung des 2-Grad-Ziels und die Begrenzung der mittleren CO₂-Konzentration in der Atmosphäre erfordert jedoch eine schnellere Begrenzung des Treibhausgasausstoßes. Daher wird in Betracht gezogen für eine Übergangszeit die Emissionen fossil gefeuerter Kraftwerk zu speichern. Diese Abscheidetechnologien sind unter dem Begriff CCS (von engl. *carbon capture and storage*) zusammengefasst. Die Oxy-Fuel-Verbrennung, die Verbrennung mit reinem Sauerstoff an Stelle von Luft, ist eine dieser Technologien und Gegenstand dieser Arbeit.

Am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart wurden im Rahmen eines nationalen Verbundprojektes Verbrennungsversuche an einer 150 kW_{th} zirkulierenden Wirbelschichtversuchsanlage durchgeführt. An Hand dieser Versuche wurde der Einfluss der Parameter Sauerstoffüberschuss, Verbrennungstemperatur und Eingangssauerstoffkonzentration im Vergleich zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung untersucht. Die Ergebnisse aus dem Versuch wurden hierbei mit Grundlagenuntersuchungen sowie mit Resultaten anderer Forschungsgruppen verglichen. Die Zusammenhänge zwischen Betriebsparametern und feuerungstechnischen Bewertungsgrößen wurden dargestellt und die zu Grunde liegenden Mechanismen identifiziert.

Im Speziellen wurden die Spezies CO, NO_x, SO₂, CO₂ und O₂ im Rauchgas gemessen, sowie die Anteile organischen Kohlenstoffs im umlaufenden Bettmaterial und in der Flugasche untersucht. Hierbei zeigte sich bezüglich Sauerstoffüberschuss und Verbrennungstemperatur im Fall der Oxy-Fuel-Verbrennung erwartungsgemäß ein ähnliches Verhalten wie bei der Luftfeuerung.

Durch den hohen CO₂-Partialdruck am Brennkammerende wird die homogene CO-Oxidation beschränkt und es treten höhere CO-Konzentrationen auf. Der Anteil festen Kohlenstoffs in der Flugasche weist einen von den CO-Konzentrationen unabhängigen Verlauf auf. Bei einer Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration kann ein unveränderter Ausbrand be-

obachtet werden.

Die Rauchgasrezirkulation hat bei der Oxy-Fuel-Verbrennung den größten Einfluss auf die untersuchten Größen. So führt diese zu einer schneller ablaufenden Entschwefelung. Wird die Rauchgasrezirkulation reduziert, werden auch die hierdurch hervorgerufenen Effekte abgeschwächt. Dies führt unter anderem zu einer Abnahme der Reduzierung von Stickoxiden bei einer Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration im Oxy-Fuel-Fall.

Die durchgeführten Versuche zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Stand der Grundlagenforschung sowie Ergebnissen aus Technikumsversuchen anderer Forschungsgruppen. Der aktuelle Stand der Forschung konnte im Rahmen der Arbeit um den Einfluss einer Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentrationen bzw. der damit verbundenen Verringerung der Rauchgasrezirkulation erweitert werden. Zudem wurde eine abschließende Bewertung der Übertragbarkeit auf Anlagen im industriellen Maßstab durchgeführt. Die Realisierbarkeit des Oxy-Fuel-Prozesses in der zirkulierenden Wirbelschicht und die sehr gute Eignung als Verfahren zur CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen kohlegefeuerter Kraftwerke konnte bestätigt werden.

Abstract

The United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) in 1992 first illustrated the social, economic and politic focus being placed on combating climate change caused by anthropogenic greenhouse gases. From there onwards research and development efforts have particularly centred on the reduction of CO₂ emissions in the production of electrical power through the use of carbonaceous fossil fuels. The long-term goal is a conversion to sustainable and CO₂ free means of producing power, utilizing in the main part renewable forms of energy such as solar, wind and hydro power. Currently, such renewable ways of creating electricity only represent a small percentage of global energy production. The technological and economic hurdles that are associated with a substantial increase of renewable energy production have greatly slowed their increased implementation. However, the goal of keeping the atmospheric CO₂ concentration below 450 ppm requires a significantly faster reduction in the amount of greenhouse gas emissions. Therefore, considerations are being given to bridge technologies which would be able to capture and store the CO₂ emissions from fossil fired power plants. These technologies are referred to as CCS (*carbon capture and storage*). Oxy-fuel combustion, combustion with pure oxygen instead of air, is one of those technologies and forms the focus of investigation of this work.

The Institute of Combustion and Power Plant Technology in Stuttgart, Germany, have researched this matter, carrying out combustion experiments in its 150 kW_{th} circulating fluidized bed pilot facility. The experiments were aimed at investigating the influence of excess oxygen, combustion temperature and inlet oxygen concentration on the combustion process and comparing air to oxy-fuel combustion. These results were compared to the results of fundamental investigations and combustion experiments carried out by other research groups. The relationship between the operating parameters and the combustion characteristics were presented and the underlying mechanisms were identified.

During the tests CO, NO_x, SO₂, CO₂ and O₂ concentrations in the flue gas were measured, as well as the total organic carbon content of both the facility's inventory and the fly ash from the combustion. The tests showed a similar behaviour regarding excess oxygen and combustion temperature as one would expect from air combustion.

The increased CO₂ partial pressure slows down the homogenous CO oxidation reaction. Alongside that, higher CO concentrations in the flue gas can be observed to occur. Moreover, combustion losses cannot be estimated by the sole measurement of CO concentration as they show a deviating behaviour. Analysis of the solid combustion losses shows unchanged values when increasing the inlet oxygen concentration.

The flue gas recirculation would seem to have the greatest influence on the different vari-

ables during oxy-fuel combustion. It further accelerates the capture of SO_2 by the fuel ash. The reduction of the recirculation rate that results from higher inlet oxygen concentrations weakens the associated effects, for example this leads to a decrease of the reduction of NO_x . The experiments carried out can be seen to be in very good agreement with the current findings of both fundamental and combustion research that has been conducted and published by other research groups. Current understanding has been increased through the effects associated with a change of the inlet oxygen concentration and the recirculation rate. A final evaluation of the results considering the transferability to large scale plants completes the investigations. As a result of this work it is possible to confirm the feasibility of oxy-fuel combustion in a circulating fluidized as an excellent technology for the capture of CO_2 from coal fired plants.

Kapitel 1

Einleitung

Emission von Treibhausgasen anthropogenen Ursprungs haben seit Beginn der Industrialisierung in einem Maß zugenommen, dass hieraus nachteilige Auswirkungen auf das Klima zu erwarten sind. Ein Großteil der anthropogenen Treibhausgasemissionen stellt CO_2 aus der Verbrennung fossiler Energieträger dar. Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur Entwicklung klimafreundlicher Kraftwerksprozesse, die trotz des aktuellen und prognostizierten Primärenergiebedarfs des Energieträgers Kohle, eine Begrenzung der CO_2 -Emissionen möglich machen.

1.1 Energieerzeugung im Zeichen des Klimawandels

Im Jahr 1992 wurde die Klimarahmenkonvention im Rahmen der Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung (UNCED) ins Leben gerufen [31]. Inhalt ist die Übereinkunft, dass menschliche Tätigkeiten die Konzentration von Treibhausgasen in der Atmosphäre erhöhen, diese den natürlichen Treibhauseffekt verstärken und zu einem Klimawandel mit nachteiligen Auswirkungen auf die Menschheit führen. Damit politische Entscheidungsträger die aus dem Handlungsbedarf entstehenden Entscheidungen auf Basis wissenschaftlicher Erkenntnisse treffen können, wurde bereits 1988 als nichtstaatliche Zwischeninstanz der Weltklimarat (IPCC) gegründet, der in Sachstandsberichten den aktuellen Stand der Forschung zusammenfasst.

Im vierten Sachstandsbericht des IPCC [64] aus dem Jahre 2007 werden die Quellen der anthropogenen Treibhausgase zusammengefasst, wobei die Energieerzeugung mit 25,9 % den größten Anteil liefert. Insgesamt stellen CO_2 -Emissionen aus der Nutzung fossiler Energieträger über die Hälfte aller Treibhausgasemissionen dar. Der fünfte Sachstandsbericht des IPCC [65], der im Jahr 2015 veröffentlicht wurde, stellt weiterhin einen Anstieg der anthropogenen CO_2 -Emissionen fest. Der Anteil des Energiesektors mit 25 % hat hieran

einen nahezu unveränderten Anteil.

Auf nationaler Ebene wurde vom BMWi im Jahr 2004 die COORETEC-Initiative ins Leben gerufen, die die effiziente Nutzung von fossilen Energieträgern sowie die Verwendung von CCS als Strategien verfolgt [82]. Sie stellt einen Teil des 5. Energieforschungsprogramms der Bundesregierung [33] dar. Die COORETEC-Initiative ist weiterhin Teil des aktuellen 6. Energieforschungsprogramms [34].

Speziell für den Sektor der Energieerzeugung erscheint jährlich von der IEA der *World Energy Outlook*, der die aktuelle Entwicklung des Energiesektors zusammenfasst. Die IEA ist eine Kooperation von aktuell 29 Mitgliedstaaten [63] als autonome Einheit innerhalb der OECD.

Mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % ist es möglich, die Erderwärmung auf 2 °C seit Beginn der Industrialisierung zu begrenzen, indem die Konzentration von CO₂ in der Atmosphäre unterhalb von 450 ppmv gehalten wird [61]. Dieser Fall wird auch als das Zwei-Grad-Ziel oder als 450-ppm-Szenario bezeichnet. Unter dem Eindruck der Herausforderungen an die Energieerzeugung, die in den IPCC-Sachstandsberichten zusammengefasst sind, werden im *World Energy Outlook* auch Prognosen und Vorschläge für die Entwicklung des Energiesektors gemacht. Im *World Energy Outlook 2014* [61] wird das 450-ppm-Szenario mit zwei weiteren verglichen, die die Entwicklung des Energiebedarfs und des damit verbundenen CO₂-Ausstoßes betrachten. Diese untersuchen die Auswirkung der Implementierung bisheriger Maßnahmen (*current policies scenario*) oder die alleinige Berücksichtigung zukünftiger Maßnahmen (*new policies scenario*). Als Hauptvermeidungsstrategien für die Reduzierung der Kohlendioxidemissionen zählen die Erhöhung der Energieeffizienz, das Verwenden kohlenstoffarmer Brennstoffe sowie die Verwendung von Kernenergie und erneuerbaren Energien als auch die Speicherung von abgeschiedenem CO₂.

Der neueste IPCC-Sachstandsbericht [65] kommt zu dem Schluss, dass keine der oben genannten Maßnahmen alleine ausreichend ist. Die meisten der untersuchten Klimamodelle prognostizieren, dass insbesondere ohne CCS das 450-ppm-Ziel nicht zu erreichen ist. Dies ist hauptsächlich darin begründet, dass der Anteil der Kohle am Primärenergiebedarf innerhalb der letzten 10 Jahre unvermindert angestiegen ist und im Jahr 2013 einen Anteil von 29 % aufwies (Abbildung 1.1). Auch die IEA stellt daher fest [61], dass ohne die Verwendung von CCS der bisherige und der prognostizierte Kohleverbrauch unvereinbar mit den gesetzten Klimazielen ist.

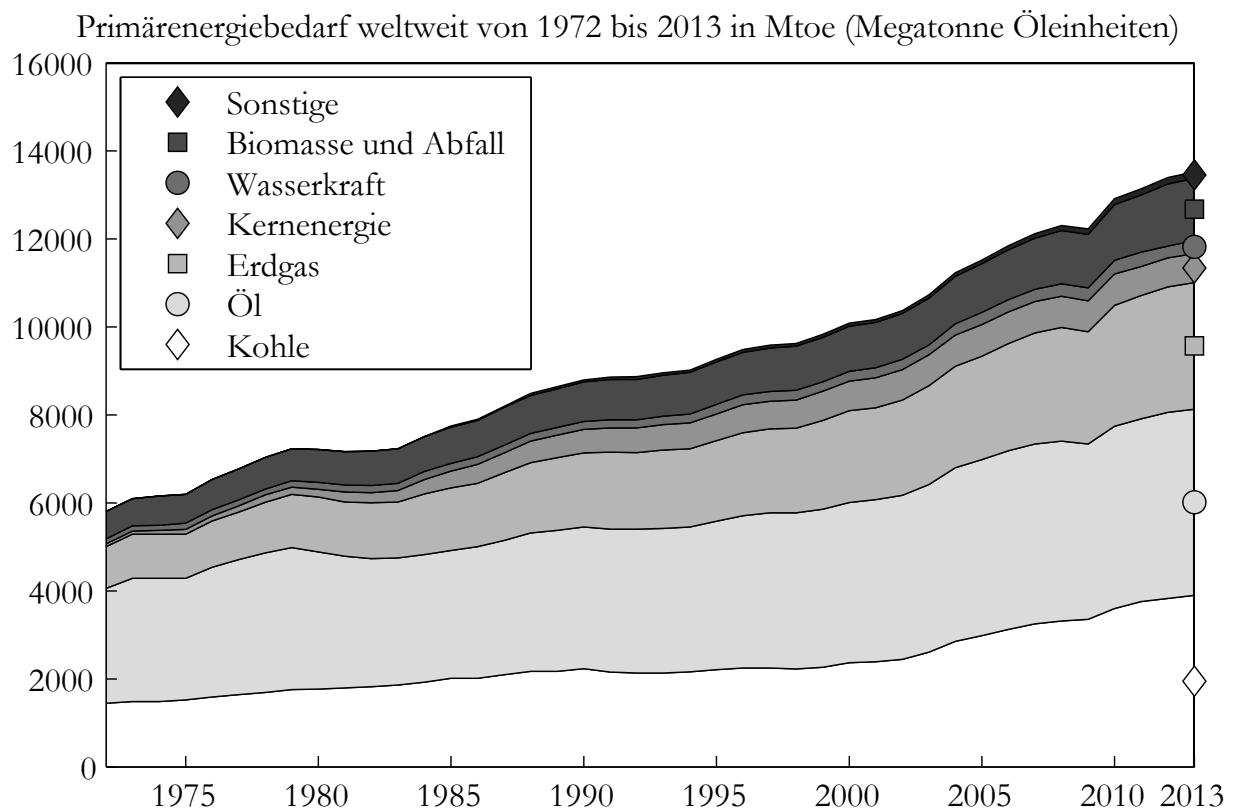


Abbildung 1.1: Primärenergiebedarf weltweit [60], eigene Darstellung

1.2 Technologien zur CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen

Unter CCS versteht man Technologien, die CO₂ aus Abgasen großtechnischer Anlagen abscheiden, damit dieses gespeichert werden kann. Während CCS auch für industrielle Anlagen wie z.B. Zementwerke verwendet werden kann, liegt im Folgenden der Fokus ausschließlich auf Kraftwerken zur Bereitstellung elektrischer Energie. Unter diesen ist der CO₂-Ausstoß kohlegefeuerter Kraftwerke am größten.

Die CCS-Technologien werden in die Kategorien

- **Post-Combustion,**
- **Pre-Combustion,**
- **Oxy-Fuel**

unterteilt [45, 78].

Unter **Post-Combustion** versteht man die Abscheidung von CO_2 aus dem Rauchgasstrom nach der Verbrennung. Hier wird der Verbrennung ein weiterer Verfahrensschritt nachgeschaltet, der das CO_2 aus dem Rauchgas abscheidet. Eine Möglichkeit ist die Abscheidung in Lösungen [45], wie Aminlösung, Aminosalzlösungen oder das patentierte *chilled ammonia*-Verfahren [38, 48]. Hier wird das CO_2 im Adsorber aus dem Gas abgeschieden und an das Lösungsmittel gebunden. Dieses muss in einem Desorber regeneriert werden. Das dort abgegebene CO_2 kann nach einer Behandlung der Speicherung zugeführt werden. Während die Abscheidung der genannten Waschprozesse bei Temperaturen unterhalb von $100\text{ }^\circ\text{C}$ stattfindet, wird CO_2 beim sogenannten Calcium-Looping [39, 92] bei einer Temperatur von etwa $650\text{ }^\circ\text{C}$ im Karbonator abgeschieden. Das Sorbens ist hier natürlicher Kalkstein, der ebenfalls regeneriert werden muss. Alle genannten Technologien haben gemein, dass das Sorbens nach der Abscheidung regeneriert werden muss.

Die Post-Combustion-Technologien können angewandt werden, um aus einem Gasstrom das CO_2 abzuscheiden, was nicht notwendigerweise das Rauchgas eines Kraftwerks sein muss. Hierdurch ergibt sich eine Vielzahl an Anwendungsfällen. Ein weiterer Vorteil ist zudem, dass bestehende Anlagen nachgerüstet und während eines Großteils der Bauzeit weiterhin in Betrieb sein können [45]. Ein Verlust des Nettowirkungsgrades des zugehörigen Kraftwerks ist hauptsächlich durch den Energiebedarf für die Regeneration des Sorbens und die gleichzeitige Freisetzung des CO_2 begründet. Der Abscheidegrad wird bestimmt vom Abscheidegrad im Adsorber (flüssige Lösungen) beziehungsweise im Karbonator (Calcium-Looping). Es besteht gegebenenfalls ein Zusatzaufwand für das Ersetzen degenerierten Sorbens.

Unter **Pre-Combustion** versteht man die Abtrennung des Kohlenstoffs noch vor der Verbrennung. Der am häufigsten beschriebene Prozess ist das IGCC-Kraftwerk mit CO_2 -Abscheidung. Hierbei handelt es sich um ein Kombikraftwerk mit integriertem Kohlevergaser. Die Kohle wird mit Sauerstoff und Wasserdampf vergast, ein Synthesegas erzeugt und das CO_2 daraus abgeschieden. Das wasserstoffreiche Synthesegas wird in einer Gasturbine verbrannt und das heiße Rauchgas durch einen Abhitzeessel geleitet. Sowohl Vergasung, Synthese als auch CO_2 -Abscheidung geschehen unter Überdruck. Aufgrund der großen Anzahl der beteiligten Prozessschritte gibt es eine große Anzahl an Verfahrenerschaltungen. Eine umfangreiche Untersuchung dieser Verfahren ist in einem Forschungsbericht der IEAGHG [62] zusammengefasst.

Zusätzlich existieren verschiedene Wirbelschichtverfahren zur Erzeugung eines Synthesegases, die im Rahmen eines Pre-Combustion-Prozesses Anwendung finden können. Das LEGS-Verfahren (von engl. *lime enhanced gasification*) [100] erzeugt unter Druck ein Syn-

thesegas aus Kohle, die atmosphärische Variante für Biomassen ist das SER-Verfahren (von engl. *sorption enhanced reforming*) [51].

Die Nutzung des wasserstoffreichen Synthesegases kann ebenso wie die Abscheidung des CO₂ über verschiedene Technologien erfolgen (Verbrennung, Erzeugung elektrischer Energie in einer Brennstoffzelle, ...).

Allen Varianten ist jedoch die Bereitstellung eines wasserstoffreichen Synthesegases für die nachfolgende Verstromung/Nutzung sowie die Abscheidung des CO₂ aus einem Gasstrom gemein. Bei der Anwendung von LEGS und SER zur CO₂-Abscheidung wird für die Regeneration des Sorbens die Oxy-Fuel-Verbrennung verwendet. Ebenso wie bei der reinen Oxy-Fuel-Verbrennung stellt der Energiebedarf für die Luftzerlegungsanlage die Hauptursache für eine Verringerung des elektrischen Nettowirkungsgrades dar. Auf Grund der großen Anzahl der eingesetzten Technologien und Anlagenkomponenten weisen die Pre-Combustion-Verfahren eine vergleichsweise hohe Anlagenkomplexität und hohe Kapitalkosten auf.

Bei der **Oxy-Fuel**-Verbrennung wird ein Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt. Die Verbrennungsprodukte bestehen zu überwiegenden Teilen aus CO₂ und Wasserdampf, so dass nach dem Auskondensieren des Wasserdampfs ein nahezu reiner CO₂-Gasstrom zur Verfügung steht. Es besteht die Möglichkeit, Altanlagen für das Verfahren umzubauen. Im Vergleich zu den anderen Abscheidetechnologien ist die Oxy-Fuel-Verbrennung vergleichsweise einfach zu realisieren. Der elektrische Nettowirkungsgrad wird zum größten Teil durch den Energiebedarf der Luftzerlegungsanlage reduziert. Der Abscheidegrad wird durch die CO₂-Aufbereitung bestimmt. Eine detaillierte Verfahrensbeschreibung ist in Kapitel 1.3 zu finden.

Allen Technologien ist gemeinsam, dass die Abscheidung von CO₂ mit einem zusätzlichen Energieaufwand verbunden ist, und daher der elektrische Wirkungsgrad des Kraftwerks sinkt. Eine Arbeit der internationalen Energieagentur [59] fasst die Untersuchungen von 5 Institutionen zusammen, die für insgesamt 11 Fälle sozio-ökonomische Analysen für verschiedene CCS-Technologien und konkrete Projekte durchgeführt haben, und wertet diese einheitlich aus. Im Rahmen des ADECOS-ZWSF-Projektes [71] wurden umfangreiche Untersuchungen des Oxy-Fuel-Prozesses an Hand von Simulationen und Modellierung eines ZWSF-Dampferzeugers durchgeführt. In der abschließenden Bewertung findet ebenfalls eine Abschätzung der Wirkungsgradverluste sowie der Vergleich mit der Kohlenstaubfeuerung statt. Die Ergebnisse aus beiden Veröffentlichungen sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung eines Verlustes des elektrischen Netto-

wirkungsgrades von etwa 10 %-Punkten auf. Davon entfallen etwa 7 %-Punkte [71] auf die Lufterlegungsanlage, die für den allergrößten Teil der Wirkungsgradverluste verantwortlich ist.

Tabelle 1.1: Wirkungsgradverluste von CCS-Technologien für die Erzeugung elektrischer Energie aus Kohle, mit Fokus Oxy-Fuel-Verbrennung, nach [59, 71]

Verfahren	elektrischer Nettowirkungsgrad			
	ohne CCS	mit CCS	Wirkungsgradverlust %-Punkte	relativ
Post-Combustion, Staubfeuerung [59]	41,4 %	30,9 %	10,5 %	25,4 %
Pre-Combustion, IGCC [59]	40,6 %	33,1 %	7,5 %	18,5 %
Oxy-Fuel, Staubfeuerung [59]	41,5 %	31,9 %	9,6 %	23,1 %
Oxy-Fuel (Variante A), Staubfeuerung [71]	44,2 %	34,1 %	10,1 %	22,9 %
Oxy-Fuel (Variante B), Staubfeuerung [71]	44,2 %	35,0 %	9,2 %	20,8 %
Oxy-Fuel (Variante 70), ZWSF [71]	43,3 %	34,1 %	9,2 %	21,2 %
Oxy-Fuel (Variante 60), ZWSF [71]	43,3 %	34,4 %	8,9 %	20,6 %

Der aufgelistete Wirkungsgradverlust ist nur eines von vielen Auswahlkriterien für eine CCS-Technologie. Die Stromgestehungskosten, die Grenzkosten für die Wirtschaftlichkeit der CO₂-Abscheidung sowie das mit einer Technologie assoziierte Risiko und die Marktreife spielen ebenfalls eine Rolle. Zudem ist zu berücksichtigen, ob es sich um die Nachrüstung oder einen Neubau handelt.

1.3 Oxy-Fuel-Verbrennung zur CO₂-Abscheidung

Unter Oxy-Fuel-Verbrennung versteht man die Verbrennung eines Brennstoffs mit reinem Sauerstoff an Stelle von Luft. Hierbei entsteht ein Rauchgas, das hauptsächlich aus CO₂ und Wasserdampf besteht. Nach dem Auskondensieren des Wasserdampfes steht ein nahezu reiner CO₂-Strom zur Verfügung, der komprimiert und gespeichert werden kann. Da im Vergleich zur klassischen Luftverbrennung der Luftstickstoff wegfällt, weist die Verbrennung mit reinem Sauerstoff eine sehr viel höhere Verbrennungstemperatur auf. Daher wird ein Teil der Rauchgase rezirkuliert, um Temperaturen auf dem Niveau der Luftverbrennung zu erhalten. Neben dem Neubau einer Anlage besteht die Möglichkeit bereits existierende Feuerungen für die Oxy-Fuel-Verbrennung umzurüsten. Die Schlüsselemente zur Nachrüstung

sind die Rauchgasrezirkulation und die Sauerstoffversorgung. Letztere wird in den meisten Untersuchungen durch eine kryogene Luftzerlegungsanlage realisiert, was auch gleichzeitig die größte Quelle an Zusatzenergieaufwand beziehungsweise Wirkungsgradverlust darstellt. Der Oxy-Fuel-Prozess weist im Vergleich zu den anderen CO₂-Abscheideverfahren eine geringere Komplexität auf. Die Verbrennung als maßgeblicher Verfahrensschritt zur Erzeugung eines CO₂-reichen Gasstroms ist Stand der Technik.

Das Verfahren wurde bereits an früherer Stelle erwähnt [20, 56], allerdings noch mit dem Hintergrund der Nutzung des CO₂ für EOR (von engl. *enhanced oil recovery*). Durch die Notwendigkeit der Verringerung des Ausstoßes von Treibhausgasen zur Bekämpfung des Klimawandels ist die Oxy-Fuel-Verbrennung als CO₂-Abscheidetechnologie jedoch wieder in den Fokus wissenschaftlicher Forschung gerückt.

Neben einer großen Anzahl von Forschungsanlagen beginnend mit der Größe einer TGA bis zu Pilotanlagen mit mehreren 100 kW_{th} wurde im Jahre 2008 eine 30 MW_{th}-Versuchsanlage am Standort Schwarze Pumpe durch Vattenfall in Betrieb genommen [35]. Der Umbau eines bestehenden Kessels auf eine 300 MW_{th}-Oxy-Fuel-Anlage am Standort Jämschwalde wurde im Jahre 2011 vom Betreiber abgesagt. Im australischen Callide wurde ein 30 MW_{el}-Kessel eines bestehenden Kraftwerks für den Oxy-Fuel-Betrieb umgerüstet und im Frühjahr 2012 in Betrieb genommen [72].

Sowohl Grundlagenuntersuchungen, wie auch experimentelle Ergebnisse und Simulationen wurden in großem Umfang publiziert, so dass immer wieder auch Publikationen den aktuellen Stand zusammengefasst haben [30, 89, 94, 97]. Während sich die allermeisten Veröffentlichungen mit der Oxy-Fuel-Verbrennung in Kohlenstaubfeuerungen beschäftigen, ist erst mit Verzögerung die Wirbelschichtfeuerung berücksichtigt worden, so dass auf diesem Gebiet deutlich weniger Publikationen zur Verfügung stehen.

1.4 Oxy-Fuel-Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung

Neben Staubfeuerungen stellen zirkulierende Wirbelschichtfeuerungen die vorherrschende Technologie technischer Feuerungen zur Kohleverbrennung dar. Im Jahre 2008 wurde im polnischen Lagisza ein Wirbelschichtkessel mit einer elektrischen Bruttoleistung von 460 MW_{el} in Betrieb genommen [46], was zu dem Zeitpunkt die größte weltweit existierende Wirbelschichtfeuerung darstellte. Im Jahr 2015 wurde im südkoreanischen Samcheok ein Kraftwerk bestehend aus vier zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungen mit einer elektri-

schen Bruttoleistung von je 550 MW_{el} [47] in Betrieb genommen.

In der Wirbelschicht wird ein Wirbelbett bestehend aus Asche oder Sand mit Gas fluidisiert. In der zirkulierenden Wirbelschicht ist diese Gasgeschwindigkeit so groß, dass das Bett ausgetragen wird. In einem Zyklon wird das Gas vom Feststoff getrennt und der Feststoff rezirkuliert und gelangt über einen Siphon zurück in die Brennkammer. Auf Grund der großen Wärmekapazität des umlaufenden Bettmaterials ist es hier möglich, bei einer homogenen Temperaturverteilung über der Brennkammerhöhe und im Vergleich zur Staubfeuerung niedrigeren Temperaturen Brennstoffe umzusetzen. Hierdurch wird die Bildung von thermischen Stickoxiden deutlich reduziert. Des Weiteren lässt sich durch das Dosieren von Kalkstein in das umlaufende Bettmaterial SO₂ einbinden. Unter Umständen ist es in einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung möglich, die Emissionsgrenzwerte für NO_x und SO₂ bereits am Kesselausgang zu unterschreiten und eine nachgeschaltete Minderung der beiden Spezies aus dem Rauchgas zu vermeiden. Bei der Oxy-Fuel-Verbrennung wird das Rauchgas zunächst nicht emittiert, sondern der CO₂-Aufbereitung zugeführt. Geringere Konzentrationen an Stick- und Schwefeloxiden reduzieren den Aufwand für die Entfernung beider Spezies vor dem Aufbereitungsschritt. Eine abschließende Bewertung des Nutzens lässt sich hier nur durch eine Betrachtung des Gesamtprozesses erreichen.

Bereits bei der Luftverbrennung in zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungen wird ein Teil des umlaufenden Feststoffmaterials aus dem Siphon durch einen Fließbettkühler geleitet, um dort Wärme abzuführen. Dies ermöglicht speziell für die Oxy-Fuel-Verbrennung eine weitere Verringerung des rezirkulierten Rauchgases, da ein weiterer Massenstrom zur Verfügung steht, der zur Temperaturkontrolle gekühlt in die Brennkammer zurückgeführt werden kann. Zur Aufrechterhaltung des Feststoffumlaufstroms muss allerdings die Fluidisierungsgeschwindigkeit konstant gehalten werden. Dies führt bei der Auslegung eines Kessels dazu, dass bei geringerer Rauchgasrezirkulation und gleicher Feuerungswärmeleistung, dieser eine kleinere Baugröße aufweist. Hiermit werden Vorteile bei den Kapitalkosten und unter Umständen auch eine Erhöhung des elektrischen Nettowirkungsgrades verbunden [71]. Dies wird insbesondere auf Grund der hohen Stromgestehungskosten und eines Verlustes des Nettowirkungsgrades bei der CO₂-Abscheidung als Auswahlkriterium für die Oxy-Fuel-Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschicht angesehen.

Detaillierte Untersuchungen zur Wirtschaftlichkeit und Auslegung eines Oxy-Fuel-Wirbelschichtkessels wurden ebenfalls im Rahmen des ADECOS-ZWSF-Projektes von der TU Hamburg-Harburg durchgeführt und sind in einem Abschlussbericht zusammengefasst [71]. Eine Verringerung der Rauchgasrezirkulation führt hier zu einer Verschiebung der abzuführenden Wärmeströme in die Fließbettkühler, da für eine gleiche Feuerungswärmeleistung

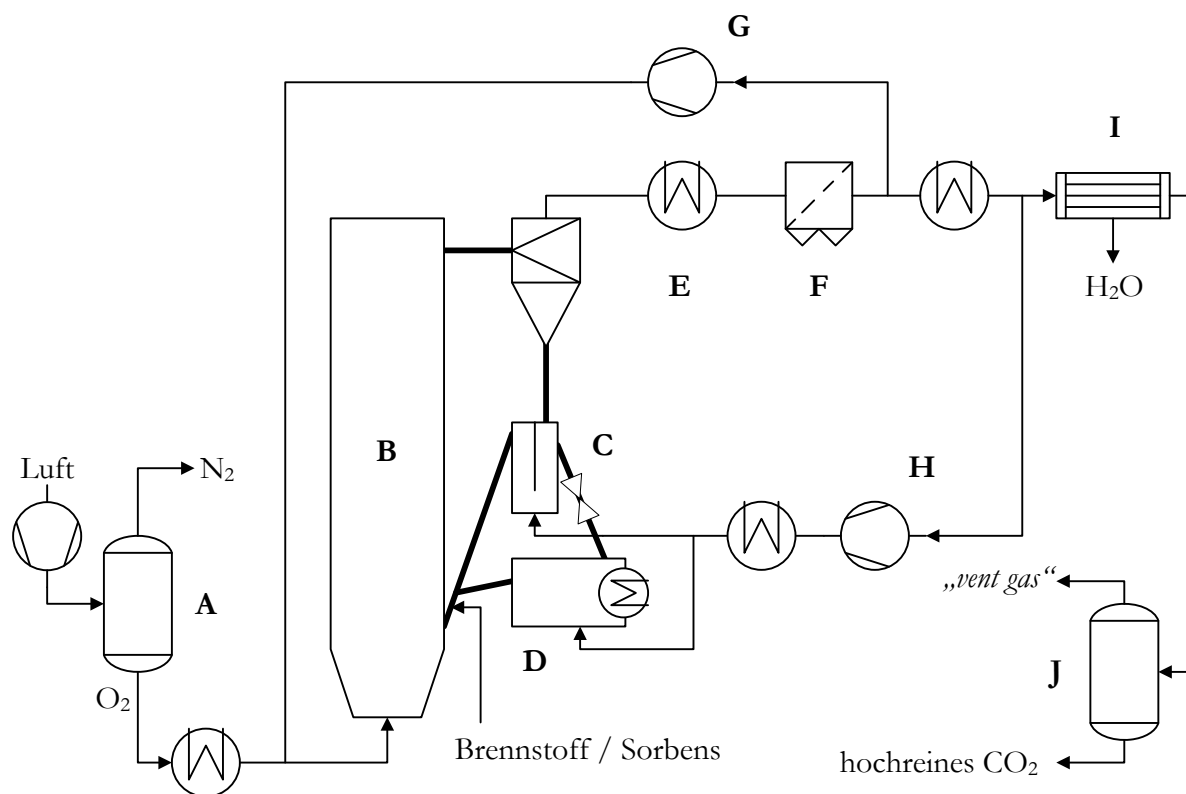


Abbildung 1.2: Oxy-Fuel-Wirbelschicht nach Kather et al. [71]: (A) Luftzerlegungsanlage, (B) Brennkammer, (C) Siphon mit Spießventil, (D) Fließbettkühler, (E) Konvektivheizflächen, (F) Elektrofilter, (G) Rauchgasrezirkulationsgebläse Brennkammer, (H) Rauchgasrezirkulationsgebläse Siphon und Fließbettkühler, (I) Rauchgaskondensator, (J) CO₂-Aufbereitung

die Brennkammer und Rauchgaskanäle kleiner werden und somit weniger Konvektivheizflächen zur Verfügung stehen. Im gleichen Zuge wird daher ein größerer Anteil des recirkulierten Rauchgases benötigt, um die Fließbettkühler zu fluidisieren. Bei der von Kather et al. [71] untersuchten Konfiguration liegt das Minimum an erforderlicher Rauchgasrezirkulation bei etwa 35 %. Eine Erhöhung des Nettowirkungsgrades sowie leicht verminderte Stromgestehungs- sowie CO₂-Vermeidungskosten bei einer Reduzierung der Rauchgasrezirkulation konnten nachgewiesen werden.

Eine vereinfachte Prozessbeschreibung ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Sowohl dort als auch bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Variante handelt es sich um die Oxy-Fuel-Verbrennung mit *feuchter* Rauchgasrezirkulation. Das Rauchgas wird hier ohne vorherige Kondensation des im Rauchgas enthaltenen Wasserdampfs recirkuliert.

1.5 CO₂-Aufbereitung

Bei der von Kather et al. [71] untersuchten Variante der CO₂-Aufbereitung wird das Gas zunächst auf einen Druck von 20 bis 40 bar isotherm mit Zwischenkühlung verdichtet. Hier wird der im Rauchgas vorhandene Wasserdampf auskondensiert. Gegebenenfalls können Rauchgasverunreinigungen wie Schwefel- und Stickstoffoxide zur Bildung von Säuren führen, weshalb diese möglichst vor der CO₂-Aufbereitung zum Großteil entfernt werden sollten. Die weitere Verflüssigung des CO₂ erfolgt über partielle Kondensation aus der Gasphase. Die für die Speicherung vorgesehene flüssige Phase wird über Pumpen dem Transport und der Speicherung zugeführt. Die Stoffströme unterschiedlicher Aggregatzustände, Temperaturen und Drücke können über Wärmetauscher in verschiedenen Varianten verschaltet werden, um die Wärme einzubinden und den Energiebedarf zu minimieren. Der übrige nicht kondensierte Gasstrom, der emittiert wird, wird *vent gas* genannt. Das hierin enthaltene CO₂ stellt eine Emission dar und verringert daher den Abscheidegrad des Oxy-Fuel-Prozesses auf unter 100 %. Je niedriger die CO₂-Konzentration im Rauchgas ist, desto höher ist der spezifische Energiebedarf für die Aufbereitung und desto niedriger ist die bei gleichen Bedingungen mögliche Abscheiderate [84]. Die meisten von Linde vorgeschlagenen Konzepte für die Oxy-Fuel-Anlage in Schwarze Pumpe kommen auf Abscheidegrade von etwa 90 % und höher, Air Products kommt in ersten Versuchen auf etwa 87 % [101]. Den Verfahren beider Firmen ist gemein, dass sie mit Varianten auf bis zu 96 % kommen, dann allerdings verbunden mit höheren Kapitalkosten beziehungsweise einem höheren spezifischen Energiebedarf [79]. Eine Pilotanlage von Linde an der Oxy-Fuel-Anlage in Callide kommt in Demonstrationsversuchen ebenfalls auf Abscheidegrade von knapp 90 % [29]. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Abscheidegrade von 90 % bis knapp unter 100 % möglich sind. Eine Erhöhung des Abscheidegrades muss allerdings durch einen größeren Energiebedarf oder höhere Kosten erkaufte werden. Die Emissionen des *vent gas* stellen den allergrößten Teil der CO₂-Emissionen des Oxy-Fuel-Prozesses dar und bestimmen daher auch maßgeblich dessen CO₂-Abscheidegrad.

1.6 Stand der Forschung

Die Oxy-Fuel-Wirbelschicht befindet sich zum aktuellen Zeitpunkt in der Erforschung nahe der großtechnischen Realisierung. Es gibt eine Reihe von Versuchsanlagen an Forschungseinrichtungen und Universitäten. Die wichtigsten sind in Tabelle 1.2 aufgelistet.

Bei der Oxy-Fuel-Verbrennung findet die Verbrennung im Vergleich zur Luftfeuerung in ei-

Tabelle 1.2: Liste der zirkulierenden Wirbelschicht Versuchsanlagen für die Oxy-Fuel-Verbrennung

Anlage	Leistung	Rezirkulation	Arbeiten
CIUDEN <i>Provinz Leon, Spanien</i>	30 MW _{th}	feucht	[77]
Metso Power Research and Development Center <i>Tampere, Finnland</i>	4 MW _{th}	feucht	[99]
Alstom Power <i>Windsor, USA</i>	3 MW _{th}	-	[75, 104, 105]
CanmetENERGY <i>Ottawa, Kanada</i>	800 kW _{th}	trocken	[67, 96]
IFK, Universität Stuttgart <i>Stuttgart, Deutschland</i>	150 kW _{th}	feucht	[27, 54, 55, 90]
EVT, TU Dresden <i>Dresden, Deutschland</i>	300 kW _{th}	feucht	[53]
CanmetENERGY <i>Ottawa, Kanada</i>	100 kW _{th}	trocken	[66, 68, 103]
VTT <i>Jyväskylä, Finnland</i>	100 kW _{th}	feucht	[80, 81]
Czestochowa University of Technology <i>Czestochowa, Polen</i>	100 kW _{th}	-	[36, 37]
Southeast University <i>Nanjing, China</i>	50 kW _{th}	feucht	[40, 42, 41]

ner veränderten Gasatmosphäre statt. Zudem wird durch die Rezirkulation von Rauchgas ein Teil der Rauchgaskomponenten in die Brennkammer zurückgeführt. Daher ändern sich die Bedingungen, unter denen die Verbrennung stattfindet. Mögliche Einflüsse bezüglich der Feuerung sind:

- Einfluss veränderter O₂-Konzentrationen auf Reaktionen, die vom Sauerstoffpartialdruck abhängig sind,
- Einfluss veränderter CO₂-Konzentrationen auf Reaktionen, die vom Kohlendioxidpartialdruck abhängig sind,

- Einfluss höherer Wasserdampfkonzentration,
- Einfluss der Rezirkulation der im Rauchgas enthaltenen Spezies,
- Abwesenheit des Luftstickstoffs.

Da die Rezirkulation heißer Rauchgase eine technische Herausforderung für eine Versuchsanlage darstellt, gibt es eine Vielzahl von Anlagenkonfigurationen bei veröffentlichten Ergebnissen. Die einfachste Form von Versuchen zur Untersuchung der Oxy-Fuel-Verbrennung ist die Zugabe von Sauerstoff zur Verbrennungsluft. Dies kann von den aufgezählten Einflüssen die O_2 -Konzentration in vollem Umfang, eine höhere CO_2 - und Wasserdampfkonzentration nur in stark verringertem Maße wiedergeben. Der Einfluss der Rezirkulation sowie die Abwesenheit vom Luftstickstoff entfällt hierbei. Eine weitere Möglichkeit besteht darin den Luftstickstoff durch CO_2 zu ersetzen, an Stelle von Luft ist hier eine Gasversorgung mit O_2 und CO_2 notwendig. Hier liegen zusätzlich die für die Oxy-Fuel-Verbrennung repräsentativen hohen CO_2 -Partialdrücke vor. Die Verwendung von rezirkuliertem Rauchgas kann entweder mit oder ohne vorherige Kondensation der Rauchgasfeuchte erfolgen. Beide Varianten haben Vor- und Nachteile und sind an Versuchsanlagen wie auch bei Prozesskonfigurationen für zukünftige Feuerungen im Vollmaßstab vorzufinden. Aufgrund des Einflusses der Anlagenkonfiguration auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist in Tabelle 1.2 die Ausführung der Rauchgasrezirkulation der Versuchsanlage mit aufgeführt.

Bereits aus dem Jahr 2003 stammen die ersten Ergebnisse aus einer Versuchsanlage von **Alstom** im amerikanischen Windsor. Diese Anlage verwendet technisches CO_2 an Stelle der Rauchgasrezirkulation, so dass die Verbrennung in einer Mischung aus O_2 und CO_2 stattfindet. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in einem Bericht für das amerikanische Energieministerium zusammengefasst [105]. Teilergebnisse wurden im Rahmen von Konferenzen vorgestellt [75, 104].

An der polnischen **Czestochowa Universität** wurden Versuche mit sauerstoffangereicherter Luft durchgeführt, die erste Veröffentlichung stammt hier aus dem Jahr 2006 [36].

In Zusammenarbeit mit dem Anlagenbauer Foster Wheeler hat sich eine Gruppe aus Projektpartnern die Erforschung der Oxy-Fuel-Wirbelschicht vom Labortest bis zur großtechnischen Realisierung zum Ziel gesetzt. Im Rahmen des **FP7-Projektes Flexi Burn CFB** (2009-2013) [57] fanden hierzu Versuche am finnischen VTT an einer 100 kW_{th} -Versuchsanlage mit Rauchgasrezirkulation statt. Der nächste Skalierungsschritt stellten Versuche an einer 800 kW_{th} -Versuchsanlage am kanadischen CANMET dar. Von diesem Institut existieren bereits frühere Veröffentlichungen über Oxy-Fuel-Verbrennung an einer 100 kW_{th} -Anlage [66, 68, 103]. Alle Anlagen am CANMET verwenden trockene Rauchgas-

rezirkulation. Die bisher größte Versuchsanlage steht im es.CO₂ Testzentrum in der Provinz Leon, Spanien mit einer Größe von 30 MW_{th}. Hierbei handelt es sich um eine großtechnische Anlage mit Rauchgasrezirkulation und Dampferzeuger. Im Rahmen des Flexi-Burn-CFB-Projektes wurden an dieser Anlage ebenfalls Versuche durchgeführt.

Der folgende Schritt ist im Rahmen des **OXYCFB300-Compostilla-Projekts** das Hochskalieren und der Bau einer 300 MW_{el}-Anlage. Stand 2013 ist allerdings, dass die finanziellen Mittel zur Errichtung dieser Anlage nicht vorhanden sind [44], so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Anlage nicht gebaut werden wird.

Aus dem Jahr 2012 stammt eine Veröffentlichung der Firma **Metso Power**, die in ihrem Testzentrum im finnischen Tampere eine 4 MW_{th}-Versuchsanlage für den Oxy-Fuel-Betrieb umgebaut hat [99].

Des weiteren gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen [40, 41, 42] von der chinesischen **Southeast University**, die eine 50 kW_{th}-Anlage betreibt. Erste Versuche wurden mit einer Mischung aus O₂ und CO₂ durchgeführt. Später wurde eine Rauchgasrezirkulation nachgerüstet.

Dieser Arbeit zu Grunde liegende Versuche zur Verbrennung von Steinkohle wurden im Rahmen des **ADECOS-ZWSF**-Projektes zwischen 2010 und 2012 durchgeführt, ebenso wie Versuche mit Braunkohle an der TU Dresden [53]. Beide Anlagen verwenden eine Rauchgasrezirkulation ohne Kondensation des Wasserdampfes.

Versuchsergebnisse von experimentellen Arbeiten an der Oxy-Fuel-Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschicht sind in geringer Anzahl veröffentlicht, ein Großteil ist in Tagungsbänden und Präsentationen von Konferenzen zu finden. Eine Veröffentlichung von Lupianez et al. [76] aus dem Jahr 2013 findet bei der Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse zur Oxy-Fuel-Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschicht nur eine Versuchsanlage mit tatsächlicher Rezirkulation der Rauchgase. Ein weiterer Grund für den eingeschränkten Informationsgehalt vieler Veröffentlichungen ist die Beteiligung von Herstellern an den Vorhaben, die ihr Wissen schützen möchten [71]. Aus dem Jahr 2015 stammt eine Veröffentlichung, die erstmals auch einen großen Teil von Forschungsergebnissen der Oxy-Fuel-Wirbelschicht zusammenfasst [94].

1.7 Ziele der Arbeit

Die vorangehende Recherche zeigt die Motivation für die Maßnahmen zur Reduzierung der Emissionen an Treibhausgasen. Insbesondere ist mit Blick auf die aktuelle Entwicklung der

Verwendung des Energieträgers Kohle (Kapitel 1.1) die Wichtigkeit der CCS-Technologien hervorzuheben, auf die auch im *World Energy Outlook* [61] hingewiesen wird. Der Bau einer Pilotanlage mit einer Leistung von 30 MW_{th} [77] zeigt, wie vielversprechend insbesondere die Oxy-Fuel-Verbrennung in einer zirkulierenden Wirbelschicht ist und wie nahe diese Technologie an der Realisierbarkeit im großtechnischen Maßstab steht. Trotz dieser rasanten Entwicklung ist der Wissensstand bezüglich des Einflusses der Parameter auf die Feuerung gering. Gerade in Hinblick auf die notwendige ganzheitliche Untersuchung des Gesamtprozesses ist hier mehr Wissen erforderlich. Aufgrund der Komplexität der chemischen und hydrodynamischen Abläufe in der zirkulierenden Wirbelschicht ist es notwendig, Grundlagenuntersuchungen im Labormaßstab im halbtechnischen Maßstab zu validieren. Vor allem der Aspekt hoher Eingangssauerstoffkonzentrationen als Besonderheit und ausgesprochener Vorteil der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung für die Oxy-Fuel-Verbrennung findet häufig Erwähnung, ist aber selten Gegenstand von Untersuchungen. Daher befasst sich die vorliegende Arbeit damit die Einflüsse der Feuerungseinstellungen auf die Gaskonzentrationen und den Kohlenstoffumsatz experimentell zu untersuchen. Gegenstand ist hierbei insbesondere auch der Einfluss einer Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration.

In **Kapitel 2** werden zunächst die Grundlagen für die Untersuchung einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung zusammengefasst. Kapitel 2.1 befasst sich mit den grundlegenden Untersuchungen der Feststoffanalytik, Kapitel 2.2 behandelt die Verbrennungsrechnung. Kapitel 2.3 fasst sowohl den Stand des Wissens zusammen, der den Ablauf der Einzelreaktion der Verbrennung von Kohle mit Luft beschreibt, als auch die aktuellen Erkenntnisse für die Oxy-Fuel-Verbrennung.

Kapitel 3 beschreibt die Versuchsanlage, die verwendete Messtechnik und die Probennahme sowie abschließend den Versuchsplan. Es folgt hierauf in Kapitel 3.5 die Aufbereitung und Auswertung der Daten aus den durchgeführten Versuchsreihen.

Die Messergebnisse aus den Versuchen werden in **Kapitel 4** bezüglich des Einflusses von Verbrennungstemperatur, Sauerstoffüberschuss sowie Verbrennungsatmosphäre dargestellt. Die Ermittlung des Einflusses auf die NO_x-, CO- und SO₂-Konzentrationen sowie den Feststoffausbrand an Hand der durchgeführten Verbrennungsversuche stellt den Kern der vorliegenden Arbeit dar. Mit Hilfe des Stands des Wissens aus dem Grundlagenteil wird zudem versucht zu Grunde liegende Mechanismen zu identifizieren.

Kapitel 5 schließt die Arbeit ab. Die sich aus dem vorherigen Kapitel ergebenden Zusammenhänge werden zunächst in Kapitel 5.1 den Veröffentlichungen anderer Forschungsgruppen gegenübergestellt. In Kapitel 5.2 folgt schließlich eine Bewertung der Ergebnisse und der Übertragbarkeit für die großtechnische Anwendung. Die Arbeit endet mit einer

Zusammenfassung in Kapitel 5.3.

Im Rahmen der COORETEC-Initiative [82] wurde das ADECOS-ZWSF-Projekt durchgeführt. Das Ziel des Gesamtprojektes war die Überprüfung der großtechnischen Realisierbarkeit und Wirtschaftlichkeit des Oxy-Fuel-Verfahrens in einer zirkulierenden Wirbelschicht. Die der vorliegenden Arbeit zu Grunde liegenden Versuche wurden im Rahmen des Teilprojekts 4 am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart durchgeführt. Ein Teil der Messergebnisse wurde bereits im Abschlussbericht des Teilprojekts [90] sowie im Rahmen von Konferenzen [54, 55] veröffentlicht. Alle in den Veröffentlichungen dargestellten Ergebnisse bezüglich der Verbrennungsversuche wurden vom Autor der vorliegenden Arbeit ausgewertet. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen bezüglich der In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein und der Ablagerungsbildung in Fließbettkühlern. Letztgenannte Themenkomplexe wurden von Beisheim bearbeitet und sind Gegenstand seiner Dissertation [26].

Kapitel 2

Grundlagen der Kohleverbrennung

Zur Analyse des Energieträgers Kohle sowie zur Analyse von Feststoffen aus kohlegefeuerten Kraftwerken steht eine Reihe an Normen und Vorgehensweisen zur Verfügung. Diese werden im folgenden dargestellt. Sie sind unter anderem notwendig, um eine Verbrennungsrechnung durchzuführen, die sowohl die erforderliche Sauerstoffmenge für die Verbrennung bestimmt, als auch erste Aufschlüsse über die zu erwartenden Gaskonzentrationen gibt. In Ergänzung zur Analytik ist durch die Erforschung der Kohleverbrennung eine umfangreiche Wissensbasis über den Ablauf der Reaktionen zum Umsatz des Brennstoffs sowie der Entstehung von Schadstoffen entstanden. Diese bildet zusammen mit den Erkenntnissen neuerer Forschung bezüglich der Oxy-Fuel-Verbrennung die Grundlage für die Auswertung der experimentellen Arbeiten und ist daher ebenfalls in diesem Kapitel zusammengefasst.

2.1 Feststoffanalytik

Vor der Durchführung der Versuche wird die verwendete Steinkohle im Labor untersucht. Zunächst wird die sogenannte Kurzanalyse durchgeführt, die den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, sowie Asche- und Wassergehalt der Kohle bestimmt. Die Elementaranalyse liefert die Zusammensetzung der Kohle aus den Elementen C, H, N und S. Die Ergebnisse aus beiden Analysen ermöglichen die Durchführung einer Verbrennungsrechnung (Kapitel 2.2). Die Bestimmung der Anteile der einzelnen mineralischen Bestandteile der Kohlenasche liefert den Kalzium-Anteil der Kohle und damit einen Hinweis auf das Selbstentschwefelungspotential.

Für die Berechnung der Feuerungswärmeleistung und zur Darstellung von Gaskonzentrationen in der Einheit $\frac{\text{mg}}{\text{MJ}}$ wird zudem der Heizwert benötigt.

Nach Abschluss der Versuche werden die entnommenen Ascheproben auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff untersucht.

Für alle Feststoffproben wird eine Analyse der Partikelgrößenverteilung entweder per Siebanalyse oder Laserbeugeverfahren durchgeführt.

Alle verwendeten Analyseverfahren sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Verwendete Analyseverfahren zur Untersuchung der Zusammensetzung der Steinkohle und der Aschen aus dem Versuch

Analyse	Norm	Probe
Wassergehalt	DIN 51718 [11]	Kohle
Flüchtige Bestandteile	DIN 51720 [8]	Kohle
Aschegehalt	DIN 51719 [3]	Kohle
Gehalt an C, H, N	DIN 51732 [14]	Kohle
Gehalt an S	DIN 51724 Teil 1 [16]	Kohle
Brennwert	DIN 51900 Teil 1 und 2 [6, 12]	Kohle
Gehalt an Spurenelementen	DIN 22022 Teil 1, 2 und 6 [18, 7, 10]	Kohle
TOC-Gehalt	DIN EN 13137 [9], DIN 19539 [17]	Aschen
Siebanalyse	DIN 66165 Teil 1 und 2 [2, 1]	Kohle
Partikelgrößenverteilung	Laserbeugeverfahren	Aschen

2.2 Verbrennungsrechnung

Die Bestandteile C, H, N und S stellen die brennbaren Bestandteile des Brennstoffs dar. Zusammen mit dem im Brennstoff enthaltenen Sauerstoff ergeben sich hieraus die flüchtigen Bestandteile und der feste Kohlenstoff. Der Sauerstoffgehalt lässt sich daher bei bekanntem Gehalt von Wasser und Asche aus der Gesamtmasse

$$1 = \gamma_C + \gamma_H + \gamma_O + \gamma_N + \gamma_S + \gamma_A + \gamma_{H_2O} \quad (2.1)$$

berechnen. Die Zusammensetzung des Brennstoffs lässt sich in verschiedenen Bezugszuständen darstellen, für die Verbrennungsrechnung wird der Anlieferungszustand verwendet.

2.2.1 Gleichungen der Verbrennungsrechnung

An Hand der Kurz- und Elementaranalyse lässt sich eine Verbrennungsrechnung durchführen. Sie bestimmt die zur vollständigen Oxidation des Brennstoffs benötigte Sauerstoffmenge sowie die daraus entstehenden Gasspezies, also die Zusammensetzung des Rauchgases,

Tabelle 2.2: Bezugszustände Brennstoffanalyse

Bezugszustand	Bezugsgröße
Anlieferungszustand	roh $\gamma_C + \gamma_H + \gamma_O + \gamma_N + \gamma_S + \gamma_A + \gamma_{H_2O}$
wasserfreie Substanz	wf $\gamma_C + \gamma_H + \gamma_O + \gamma_N + \gamma_S + \gamma_A$
wasser- und aschefreie Substanz	waf $\gamma_C + \gamma_H + \gamma_O + \gamma_N + \gamma_S$

unter der Annahme der vollständigen Verbrennung.

Grundlage der Verbrennungsrechnung ist der Ablauf der folgenden Reaktionen:



Bei der Verbrennungsrechnung wird die Annahme getroffen, dass der im Brennstoff enthaltene Stickstoff ohne weitere Reaktion als N_2 in die Gasphase übergeht. Alle Gasspezies werden im Rahmen der Verbrennungsrechnung als ideale Gase behandelt, die Dichte wird aus der molaren Masse berechnet. Eine Ausnahme stellt SO_2 dar, dessen Dichte auf Grund der Abweichung vom Verhalten eines idealen Gases der GESTIS-Stoffdatenbank [49] entnommen ist. Informationen zu den verwendeten molaren Massen und Dichten sind in den Tabellen A.2 und A.3 zu finden. Aus den Gleichungen 2.2 - 2.4 lässt sich über die Stoffmengenverhältnisse sowohl die benötigte Sauerstoffmenge als auch die Stoffmenge an hieraus entstehenden Rauchgasspezies bestimmen. Unter Zuhilfenahme der Massenanteile der Spezies im Brennstoff γ_i in $\frac{kg}{kg}$ sowie molarer Massen \tilde{M}_i in $\frac{kg}{kmol}$ berechnet sich der minimale Sauerstoffbedarf

$$\mu_{O_2,0} = \left(\frac{\gamma_C}{\tilde{M}_C} + \frac{\gamma_H}{4\tilde{M}_H} + \frac{\gamma_S}{\tilde{M}_S} - \frac{\gamma_O}{2\tilde{M}_O} \right) \cdot \tilde{M}_{O_2} \quad (2.5)$$

sowie im Falle der Luftfeuerung der minimale Luftbedarf

$$\mu_{L,tr,0} = \frac{\mu_{O_2,0}}{x_{O_2,L,tr}} \quad (2.6)$$

Das Verhältnis von zugeführtem zu minimalem Sauerstoff

$$n = \frac{\mu_{L,tr}}{\mu_{L,tr,0}} = \frac{\mu_{O_2}}{\mu_{O_2,0}} \quad (2.7)$$

wird als Sauerstoffzahl bezeichnet. Durch das Beziehen der jeweiligen spezifischen Mengen

$$\mu_{CO_2,G} = \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_C} \cdot \gamma_C \quad (2.8)$$

$$\mu_{H_2O,G} = \frac{\tilde{M}_{H_2O}}{\tilde{M}_{H_2}} \cdot \gamma_H + \gamma_{H_2O} \quad (2.9)$$

$$\mu_{N_2,G} = \gamma_N + \mu_{L,tr} \cdot x_{N_2,L,tr} = \gamma_N + \mu_{O_2,0} \cdot \frac{(1 - x_{O_2,L,tr})}{x_{O_2,L,tr}} \cdot n \quad (2.10)$$

$$\mu_{SO_2,G} = \frac{\tilde{M}_{SO_2}}{\tilde{M}_S} \cdot \gamma_S \quad (2.11)$$

$$\mu_{O_2,G} = (n - 1) \cdot \mu_{O_2,0} \quad (2.12)$$

auf die Summe aller im Rauchgas vorhandenen spezifischen Mengen

$$\mu_G = \mu_{CO_2,G} + \mu_{H_2O,G} + \mu_{N_2,G} + \mu_{SO_2,G} + \mu_{O_2,G} \quad (2.13)$$

ergeben sich die Rauchgaskonzentrationen

$$x_{i,G} = \frac{\mu_{i,G}}{\mu_G} \quad \text{mit} \quad i = CO_2, H_2O, N_2, SO_2, O_2. \quad (2.14)$$

Die auf das trockene Rauchgas bezogene Rauchgasmenge ergibt sich unter Abzug des Wasserdampfgehalts $\mu_{H_2O,G}$ zu

$$\mu_{G,tr} = \mu_G - \mu_{H_2O,G} \quad (2.15)$$

Gleichung 2.14 gilt entsprechend für die trockenen Rauchgaskonzentrationen $x_{i,G,tr}$. Als Verbrennungsluft wird mit trockener Luft mit einem Sauerstoffgehalt von $y_{O_2,L,tr} = 0,2095$ (siehe DIN 1871 [5]) gerechnet. Alle weiteren Bestandteile der Verbrennungsluft werden als Stickstoff angenommen

$$y_{N_2,L,tr} + y_{O_2,L,tr} = 1 \quad (2.16)$$

Im Versuchsbetrieb werden dem Reaktor zur Siphonfluidisierung oder Spülung verschiedene zusätzliche Gasströme zugeführt. Diese werden durch den Brennstoffmassenstrom geteilt, um sie ebenfalls als brennstoffbezogene Größe μ auszudrücken

$$\mu_{i,Zusatz} = \frac{\dot{M}_{i,Zusatz}}{\dot{M}_{Br}} \quad (2.17)$$

und können somit zur Auswertung zu den berechneten spezifischen Rauchgasmengen der jeweiligen Spezies (Gleichungen 2.8 - 2.12) addiert werden. Alle in diesem Abschnitt erwähnten spezifischen Mengen μ_i können mit der Dichte der entsprechenden Spezies in ein spezifisches Volumen

$$v_i = \frac{\mu_i}{\rho_i} \quad (2.18)$$

umgerechnet werden. Dies ist insbesondere für das Rechnen und den Vergleich mit gemessenen Größen notwendig, da hier Volumenströme und Volumenkonzentrationen verwendet werden. Als Bezugszustand für die Volumengrößen wird der Normzustand verwendet (siehe auch A.3).

2.3 Verbrennungschemie

2.3.1 Ablauf der Kohleverbrennung

Nach Zelkowski [106] kann die Verbrennung eines Partikels in folgende Schritte eingeteilt werden:

1. Verdampfung des Wassers
2. Entgasung (Pyrolyse)
3. Zündung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile
4. Verbrennung des Restkokes

Die Bestandteile der Kohle, die bei den einzelnen Schritten maßgebend sind, entsprechen den in Kapitel 2.1 beschriebenen Anteilen an Wasser, Flüchtigen und festem Kohlenstoff, die in der Kurzanalyse bestimmt wurden. Da die Ausbeute an flüchtigen Bestandteilen jedoch sowohl von der Temperatur als auch der Aufheizgeschwindigkeit abhängt, kann die Pyrolysegasmenge in einer Feuerung von dem nach DIN 51720 [8] bestimmten Wert abweichen je mehr sich die Bedingungen von denen der Norm unterscheiden.

Die beschriebenen Schritte stellen eine stark vereinfachte schematische Beschreibung der Vorgänge dar. Ebenfalls kann sich der Ablauf der einzelnen Schritte überschneiden. Bei der Oxy-Fuel-Verbrennung erhöhen sich durch die im Kapitel 2.3.2 beschriebenen Vergasungsreaktionen unter Umständen die Anteile an CO [85]. Auch Stanger et al. [94] stellen fest, dass die bisherigen Untersuchungen vermuten lassen, dass es außer der beschriebenen Reaktion kaum Unterschiede bei der Primärpyrolyse zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung gibt.

2.3.2 Umsatz des Kohlenstoffs

Die Verbrennung des im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoffs kann über eine Vielzahl von Reaktionen beschrieben werden:



Die Gleichungen (2.19) und (2.20) beschreiben die Oxidation von festem Kohlenstoff mit Sauerstoff. Beide Reaktionen laufen gleichzeitig ab. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass bereits beim Austreten aus dem Kohlekorn das entstandene CO nach Gleichung 2.23 zu CO₂ oxidiert, weshalb eine messtechnische Bestimmung des Verhältnisses von CO zu CO₂ eine Herausforderung darstellt. Nach Basu et al. [25] verschiebt sich das Verhältnis bei einem Anstieg der Partikeltemperatur in Richtung CO. Die weitere Oxidation bei atmosphärischen Drücken in groben Partikeln geschieht jedoch so nahe der Partikeloberfläche, dass CO₂ als primäres Reaktionsprodukt angenommen werden kann. Auch Scala [86] nimmt an, dass das primäre Produkt bei der Verbrennung festen Kohlenstoffs CO₂ ist. Unter Oxy-Fuel-Bedingungen liegen hier noch keine weiteren Ergebnisse vor, allerdings unterstützen die in einer weiteren Untersuchung [87] gemachten Beobachtungen, dass diese Annahme unverändert auch für den Oxy-Fuel-Fall gilt. Bezüglich der Geschwindigkeit der Oxidation festen Kohlenstoffs kommen Scheffknecht et al. [89] zusammenfassend zu dem Schluss, dass trotz geringfügig schlechterer Diffusion von O₂ in CO₂ die Reaktionsrate des Koksabbrandes im Luft- sowie im Oxy-Fuel-Fall gleich groß ist.

Bei der Oxy-Fuel-Verbrennung ist es insbesondere auf Grund der hohen CO₂-Partialdrücke sinnvoll, den Einfluss des Boudouard-Gleichgewichts (Gleichung 2.21) zu untersuchen. In der Arbeit von Scala et al. [87] wird der Anteil dieser Reaktion auf den Gesamtkohlenstoffumsatz untersucht. Während er durchaus sichtbar ist, trägt er nicht nennenswert zum Kohlenstoffumsatz bei. Lediglich unter Feuerungsbedingungen hoher Temperaturen und niedriger Sauerstoffkonzentrationen ist hier der Beitrag ähnlich hoch wie der der Verbrennungsreaktionen 2.19 und 2.20. Eine Beschränkung auf hohe Temperaturen und niedrige Sauerstoffkonzentrationen gilt ebenso für den Ablauf der heterogenen Wassergasreaktion (Gleichung 2.22) [97, 98].

Der Einfluss der Gleichungen 2.21 und 2.22 auf den Kohlenstoffumsatz bei der Wirbel-

schichtverbrennung unter Oxy-Fuel-Bedingungen wird daher trotz hoher CO_2 -Partialdrücke als gering angenommen. Dies ist insbesondere dadurch begründet, dass die Reaktionen nur bei Sauerstoffarmut in nennenswertem Maße stattfinden. Damit bleiben sowohl die Verbrennungstemperatur als auch der Sauerstoffpartialdruck die Haupteinflussgrößen für den Umsatz festen Kohlenstoffs.

Gleichung 2.23 stellt in dem oben beschriebenen Gleichungssystem die einzige homogene Reaktion dar und beschreibt die weitere Oxidation des aus den heterogenen Reaktionen entstandenen CO. Mehrere Veröffentlichungen [91, 97] fassen zusammen, dass bei der Oxy-Fuel-Verbrennung die Möglichkeit einer gehemmt ablaufenden CO-Oxidation durch den hohen CO_2 -Partialdruck besteht. Toftgaard et al [97] beobachten, dass bis zum Brennkammerende in den meisten Fällen die Oxidation so weit abläuft, dass keine nennenswert höheren CO-Konzentrationen bei der Oxy-Fuel-Verbrennung gemessen werden. Seddighi et al. [91] berücksichtigen bei ihrer Modellierung der CO-Oxidation die CO_2 -Konzentration auf der Produktseite. Der Vergleich zwischen Modellberechnungen und Experiment ist jedoch nicht in der Lage, die Annahme einer gehemmt ablaufenden Oxidation von CO im Oxy-Fuel-Fall zu beurteilen. Somit verbleiben die Sauerstoffkonzentration und die Verbrennungstemperatur als Haupteinflussgrößen. Die Möglichkeit einer verlangsamt ablaufenden homogenen CO-Oxidation im Oxy-Fuel-Betrieb besteht, konnte allerdings nicht nachgewiesen werden.

Hayhurst et al. [52] haben bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen die Verbrennung von CO in einer stationären Wirbelschicht untersucht. Trotz Betttemperaturen von etwa $1000\text{ }^\circ\text{C}$ traten hier in der Partikelphase des Bettes Quencheffekte auf, die die weitere Oxidation von CO zu großen Teilen unterband. Die Reaktion fand daher überwiegend außerhalb der Bereiche hoher Feststoffkonzentrationen statt, also in der Blasenphase und oberhalb des Bettes. Bezugnehmend auf die spätere Betrachtung des Einflusses der Kühlstäbe (Kapitel 4) sei an dieser Stelle bereits erwähnt, dass trotz hoher Temperaturen Quencheffekte einen negativen Einfluss auf die homogene CO-Oxidation (Gleichung 2.23) haben können.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Untersuchungen für die Verbrennung einzelner Partikel in Oxy-Fuel-Atmosphäre gezeigt haben, dass hier keine Einschränkungen bezüglich des Kohlenstoffumsatzes durch den hohen CO_2 -Partialdruck bestehen. Die Oxidation festen Kohlenstoffs mit Sauerstoff scheint unbeeinflusst mit gleicher Reaktionsgeschwindigkeit und gleichem Verhältnis von CO zu CO_2 abzulaufen. Durch den erhöhten CO_2 -Partialdruck ist in Bereichen von Sauerstoffarmut insbesondere bei hohen Verbrennungstemperaturen ein erhöhter Umsatz der Boudouard- und der heterogenen Wassergas-Reaktion möglich. Da sich dies auf sauerstoffarme Bereiche beschränkt, ist hier ein nennenswerter Einfluss beider Reaktionen auf den Kohlenstoffumsatz nur im unterstöchiometrischen Teil der Brennkam-

mer zu erwarten. Höhere Konzentrationen von CO im Rauchgas durch beide Reaktionen sind allerdings denkbar. Die Oxidation von CO zu CO₂ scheint ebenso unbeeinflusst vom CO₂-Partialdruck abzulaufen.

Alle beschriebenen Reaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist, scheinen jedoch von einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck zu profitieren.

Die Konzentration von CO im Rauchgas ist sowohl von der Bildung als auch dem Abbau durch die untersuchten Reaktionen abhängig. Im Oxy-Fuel-Fall kommen weitere Bildungspfade hinzu (Gleichungen 2.21 und 2.22). Anhand der beschriebenen Zusammenhänge ist zu erkennen, dass grundsätzlich das Auftreten von CO im Rauchgas alleine kein genügender Indikator für den Gesamtkohlenstoffumsatz ist. Besonders im Vergleich zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung sind hier die Verluste durch organischen Kohlenstoff in der Flugasche zu betrachten.

2.3.3 Entstehung von NO_x

Unter dem Sammelbegriff NO_x wird sowohl NO als auch NO₂ als Stickoxide zusammengefasst. Der größte Anteil an den Stickoxiden ist NO. NO₂ spielt eine untergeordnete Rolle [25, 50, 106]. Dauerhaft wird jedoch das emittierte NO in der Atmosphäre zu NO₂ oxidiert, weshalb die Grenzwerte für die Emissionen bei Luftfeuerung für NO_x als Stickstoffdioxid angegeben sind [19].

Als weitere oxidierte Form des Stickstoffs kann N₂O entstehen. Dieses ist ein Treibhausgas mit einem 298-fachen Treibhausgaspotential von CO₂ [95]. In der 13. BImSchV [19] ist kein Grenzwert angegeben, in der technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft [32] ist für Wirbelschichtfeuerungen für den Einsatz von Kohle jedoch ein Grenzwert von $0,15 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ angegeben. N₂O-Konzentrationen wurden im Rahmen der Versuche nicht gemessen, weswegen die Entstehungspfade hier nicht näher beschrieben werden. Die messtechnischen Herausforderungen zur Messung sind dennoch als Ausblick in Kapitel 3.2.1 beschrieben.

Die Entstehungsmechanismen von Stickoxiden werden nach der Quelle des hieran beteiligten Stickstoffs gegliedert. Bei hohen Temperaturen entsteht thermisches NO_x aus dem Luftstickstoff. Bereits unterhalb der hierfür benötigten Temperaturen kann aus Stickstoffmolekülen über Radikale von Kohlenwasserstoffen in Bereichen hoher Brennstoffkonzentration das sogenannte Prompt-NO_x entstehen. Während letztgenannter Mechanismus bei der Verbrennung von Kohle nur einen geringen Beitrag zur Entstehung von NO_x liefert und deshalb vernachlässigt werden kann [97], spielt der Mechanismus des thermischen NO_x bei den Temperaturen in einer Staubfeuerung eine Rolle, in der Wirbelschichtfeuerung je-

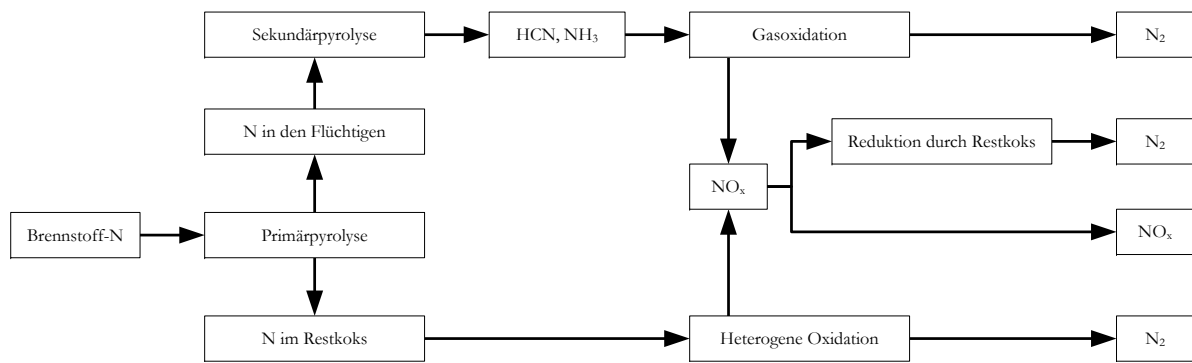


Abbildung 2.1: Vereinfachte Darstellung der Bildung von NO_x aus Brennstoff-N [106]

doch eher nicht [25, 50, 83, 106]. Der allergrößte Teil der Stickoxide hat seinen Ursprung im Brennstoff-N, bei der Wirbelschichtverbrennung kann dieser zu nahezu 100 % angenommen werden. Der Brennstoffstickstoff verteilt sich auf die flüchtigen Bestandteile und den Koks, dementsprechend existieren Beschreibungen für Bildungspfade aus diesen beiden Quellen. Trotz der Vielzahl an Reaktionen lässt sich die Bildung vereinfacht nach [106] darstellen (siehe Abbildung 2.1).

Der Stickstoff in den flüchtigen Bestandteilen wandelt sich über die Zwischenprodukte NH_3 und HCN je nach Reaktionsbedingungen zu NO_x oder N_2 um. Ebenso können beim Abbrand des festen Kokes sowohl NO_x als auch N_2 entstehen. Die Freisetzung von Stickstoff aus dem Koks kann mit der Rate des Umsatzes des festen Kohlenstoffs beschrieben werden [50, 69]. Das Hauptprodukt bei der Oxidation des Stickstoffs im festen Kohlenstoff ist NO . Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass bei der Freisetzung aus dem Partikel bereits ein Teil am Kohlenstoff zu N_2 reduziert wird [69]. Die Bildung von NO_x ist daher von der Verteilung des Stickstoffs auf flüchtige Bestandteile und Koks abhängig und wird dadurch auch vom Umsatz des festen Kohlenstoffs beeinflusst. Stickoxide, die beim Abbrand festen Kohlenstoffs im oberen Teil der Brennkammer entstehen, werden in geringerem Maße reduziert als solche die im unterstöchiometrischen Teil der Brennkammer freigesetzt werden. Die Hauptreaktion zur Reduzierung von NO_x bei Wirbelschichtfeuerungen ist die Reduktion an festem Kohlenstoff, wobei CO für diese Reaktion katalytisch wirkt [70]. Eine Verkleinerung des Koksinventars verringert hier den Anteil des zu N_2 reduzierten NO ; zudem sinkt hierdurch der Anteil des gebildeten NO im Verhältnis zu N_2O bei der Oxidation des Koks-N [69].

Unbeeinflusst von der Komplexität der ablaufenden Reaktionen kann einer steigenden Temperatur und einer Erhöhung des Sauerstoffüberschusses in den allermeisten Fällen eine Erhöhung der Stickoxidkonzentrationen zugeordnet werden. Letzterer führt gleichzeitig zu einer vermehrten Oxidation von Stickstoff und zu einer Verringerung der Zonen reduzierender

Bedingungen. Bei gleichem Sauerstoffüberschuss bleibt die Verteilung der Reduktionszonen über die Brennkammer gleich, weshalb hier zunächst kein Unterschied zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Feuerung zu erwarten ist. Eine im Oxy-Fuel-Fall unveränderte Abbrandrate des festen Kohlenstoffs (Kapitel 2.3.2) hat des Weiteren zur Folge, dass die Verteilung der Freisetzung des Stickstoffs aus dem Brennstoff über die Brennkammer, also die Verteilung auf Zonen oxidierender und reduzierender Bedingungen, keiner Änderung unterliegt.

Eine Rezirkulation des Rauchgases im Oxy-Fuel-Fall erlaubt jedoch eine Reduktion eines Teils des NO_x aus dem Rauchgas in der Reduktionszone im unteren Teil der Brennkammer. Mit steigender Eingangssauerstoffkonzentration nimmt der Anteil des rezirkulierten Gases ab und damit der Anteil des gebildeten NO_x , der in die Reduktionszone zurückgeführt wird. Ein größerer Teil der Stickoxide verlässt die Brennkammer direkt.

Ein weiterer möglicher Mechanismus bei der Rauchgasrezirkulation ist die Reduzierung von NO_x an CO , H_2 oder Radikalen von Kohlenwasserstoffen, das sogenannte *reburning*. Ein Auftreten ist hauptsächlich in Bereichen reduzierender Atmosphäre zu erwarten. Dort findet ebenfalls die Reduzierung an festem Kohlenstoff statt. Im Rahmen der Versuche ist eine Differenzierung zwischen beiden Effekten nicht möglich. Auf Grund der niedrigen Temperaturen in der Wirbelschicht ist *reburning* nur in geringem Maße zu erwarten [69].

2.3.4 Entstehung von SO_2

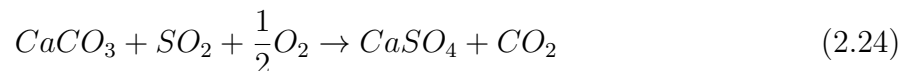
Der in der Kohle enthaltene Schwefel kann dort in verschiedenen Formen vorliegen, die am häufigsten dargestellte Einteilung [25] ist:

1. in der Kohlenmatrix gebundener Schwefel,
2. FeS_2 , entweder kubisch (Pyrit) oder rhombisch (Markasit) [28]
3. Sulfat

Spliethoff unterteilt den in der Kohlenmatrix gebundenen Schwefel zusätzlich in organischen und elementaren Schwefel [93]. Der Anteil des Schwefels, welcher in elementarer Form oder als Sulfat vorliegt, liegt für gewöhnlich deutlich unterhalb von 1 % [93] und kann somit vernachlässigt werden. Ein Teil des organisch vorliegenden Schwefels wird bei der Pyrolyse zunächst als H_2S freigesetzt. Der anorganische Schwefel in Form von FeS_2 liegt zum größten Teil als Pyrit vor [28] und wird im Zuge der Verbrennung des festen Kohlenstoffs mit dem verbleibenden organischen Schwefel zu SO_2 umgewandelt. Laut Spliethoff [93] liegt der Anteil an organischem Schwefel bei Steinkohlen bei 40 % bis 80 %. Da nur ein Teil hiervon

den flüchtigen Bestandteilen zuzuordnen ist, liegen geschätzt mindestens 20 % bis 60 % des Schwefels in Formen vor, die erst mit dem Abbrand des festen Kohlenstoffs freigesetzt werden.

Nach der Freisetzung des Schwefels bei der Verbrennung der Kohle als SO_2 ist eine Einbindung mit Hilfe von Kalzium möglich. Dieses kann als Kalkstein zur In-situ-Entschwefelung zugegeben werden. Der Hauptbestandteil von Kalkstein ist $CaCO_3$ und reagiert nach der globalen Reaktionsgleichung

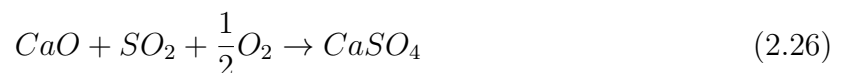


zu Kalziumsulfat und CO_2 . Neben Kalzium und Schwefeldioxid wird für den Ablauf der Entschwefelungsreaktion Sauerstoff benötigt. Wenn die Entschwefelung nach Gleichung 2.24 abläuft, spricht man von direkter Entschwefelung, da hier das Kalziumkarbonat direkt den Schwefel einbindet.

Es ist jedoch möglich, dass der Schwefeleinbindung eine Kalzinierung des Kalksteins vorgeschaltet ist. In diesem Fall kalzinieren zunächst der Kalkstein zu Kalziumoxid



und in einem darauffolgenden Schritt wird das Schwefeldioxid vom Kalziumoxid eingebunden



Dieser Ablauf wird als indirekte Entschwefelung bezeichnet, da hier ein Zwischenschritt, die Kalzinierung von Kalkstein, stattfindet. Maßgeblich für den Reaktionsmechanismus ist das Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion, Gleichung 2.25. In Abbildung 2.2 ist die Gleichgewichtskurve nach Howard [58] dargestellt.

Bei der Luftfeuerung liegen die auftretenden CO_2 -Konzentrationen eindeutig im kalzinierenden Bereich, was zum Ablauf der indirekten Entschwefelungsreaktion führt. Bei der Oxy-Fuel-Verbrennung treten deutlich höhere CO_2 -Konzentrationen auf, was zu einer gehemmten Kalksteinkalzinierung und somit zu einem verstärkten Auftreten des direkten Entschwefelungsmechanismus führen kann.

Bei der indirekten Entschwefelung wird beim Kalzinieren eine poröse Oberfläche gebildet [21], was als Grund dafür angesehen wird, dass die Entschwefelung nach diesem Mechanismus effizienter abläuft. Auf Grund der hohen CO_2 -Konzentrationen wäre folglich eine schlechtere Entschwefelung bei der Oxy-Fuel-Verbrennung zu erwarten. Im Rahmen dieser Arbeit zu Grunde liegenden Projektes wurden Versuche unter Zugabe von Entschwefelungssorbens durchgeführt. Die Ergebnisse sind Teil der Untersuchungen einer Dissertation von Beisheim [26].

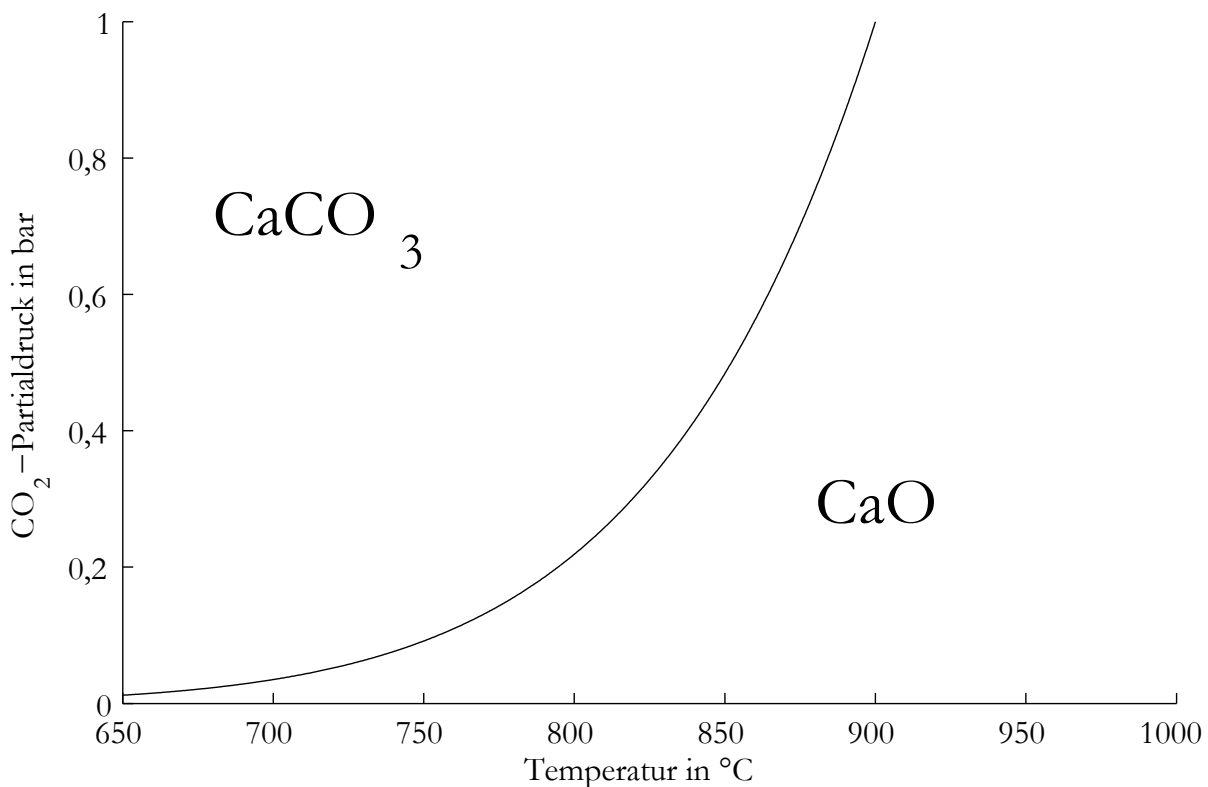


Abbildung 2.2: Gleichgewichtskurve der Kalksteinkalzinierung nach Howard [58].

Ohne weitere Zugabe von Sorbens besteht die Möglichkeit der Schwefeleinbindung mit Kalzium aus der Kohlenasche. Während bei der In-situ-Entschwefelung die Partikelgrößenverteilung des zugegebenen Kalksteins angegeben werden kann, liegen bei der Selbstentschwefelung der Kohle keine genauen Informationen über die Größe der Kalziumpartikel vor. Unter der Annahme, dass die für die Entschwefelung zur Verfügung stehenden Kalziumkomponenten in der Asche ebenfalls als Karbonat vorliegen, ergeben sich jedoch die gleichen Einflüsse wie bei der In-situ-Entschwefelung. Bei einer Kohle, deren Asche hauptsächlich Flugasche bildet, verbleibt ohne Zugabe von Sorbens ein deutlich geringerer Teil der Kalziumspezies im Bett.

Zusätzlich zum veränderten Kalziumverhalten besteht im Oxy-Fuel-Fall die Möglichkeit, dass sich der erhöhte Partialdruck von SO₂ auf der Eduktseite von Gleichung 2.24 auf Grund der fehlenden Verdünnung des Stickstoffs positiv auf die Entschwefelung auswirkt. Dem Autor sind keine Veröffentlichungen bezüglich der maßgeblichen Einflussgrößen der Selbstentschwefelung durch Kohlenasche bei der Oxy-Fuel-Verbrennung in einer zirkulierenden Wirbelschicht bekannt. Dies gilt ebenso für veröffentlichte Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Eingangssauerstoffkonzentration und der Rauchgasrezirkulation auf die Entschwefelung.

Kapitel 3

Experimentelle Arbeiten

Die Versuche zur Verbrennung von Steinkohle unter Oxy-Fuel-Bedingungen an einem $150 \text{ kW}_{\text{th}}$ -zirkulierenden Wirbelschichtreaktor stellen das Herzstück der vorliegenden Arbeit dar. Im Folgenden werden daher zunächst die Anlage, sowie die verwendete Messtechnik und Probenahme als auch die verwendeten Betriebsstoffe beschrieben.

Das Ziel der experimentellen Untersuchung ist die Ermittlung des Einflusses von Sauerstoffüberschuss und Verbrennungstemperatur unter Oxy-Fuel-Bedingungen, sowie einer Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration auf die Verbrennung. Diese wird durch die Gaskonzentrationen im Rauchgas sowie die Umwandlung festen Kohlenstoffs charakterisiert. Zur Ermittlung dieser Zusammenhänge wird ein Versuchsplan erstellt. Im Anschluss an die Versuche werden die Messdaten aufbereitet und ausgewertet.

3.1 $150 \text{ kW}_{\text{th}}$ -zirkulierender Wirbelschichtreaktor

Im Technikum des Instituts für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart befindet sich eine Konfiguration aus insgesamt drei Wirbelschichtreaktoren. Im gekoppelten Betrieb mehrerer Reaktoren kann dort unter anderem das Calcium-Looping-Verfahren [23, 39] sowie die SER-Vergasung [51] erforscht werden. Die Versuche der vorliegenden Arbeit wurden an einem der Reaktoren durchgeführt. Bei dieser im Folgenden beschriebenen Versuchsanlage im Pilotmaßstab handelt es sich um eine zirkulierende Wirbelschicht mit einer Feuerungswärmeleistung von $150 \text{ kW}_{\text{th}}$ im Luftbetrieb. In Abbildung 3.1 ist der Reaktor und ein Großteil der zugehörigen Peripherie dargestellt. Ein detailliertes Verfahrensfließbild inklusive Messstellen befindet sich im Anhang in Abbildung B.1.

Die Brennkammer des Reaktors besitzt eine Gesamthöhe von etwa 10 m. Der Innendurchmesser beträgt 120 mm im unteren Teil und erweitert sich auf 210 mm zum Brennkam-

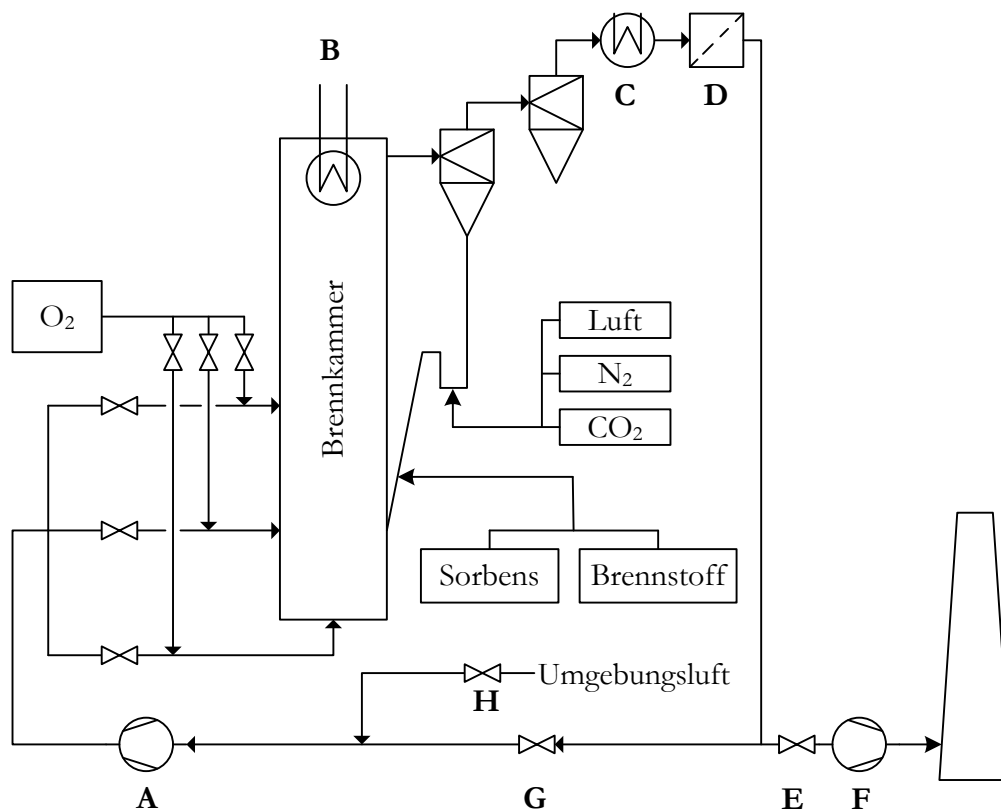


Abbildung 3.1: Wirbelschichtversuchsanlage: (A) Fluidisierungsgebläse, (B) Kühlstäbe, (C) Gaskühler, (D) Gewebefilter, (E) Ausgangsdruckregelventil, (F) Saugzuggebläse, (G) Ventil Rauchgasrezirkulation, (H) Ventil Ansaugung Umgebungsluft

merende. Die Durchmessererweiterung ist so ausgeführt, dass beim Einsatz gestufter Gaszufuhr eine möglichst konstante Gasgeschwindigkeit über die Reaktorhöhe vorliegt. Die Brennkammer ist mit einer feuerfesten Ausmauerung versehen. Die Außenhülle ist zudem mit einem wassergekühlten Mantel versehen, um die Oberflächentemperatur an der Außenseite auf einem ungefährlichen Niveau zu halten. Am oberen Brennkammerende können manuell wassergekühlte Stäbe eingeführt werden, die eine Wärmeabfuhr aus der Brennkammer ermöglichen. Diese erlauben ein Einstellen der Verbrennungstemperatur unabhängig von der Feuerungswärmeleistung und sind daher von besonderer Wichtigkeit für die Versuche zur Oxy-Fuel-Verbrennung. Über der Reaktorhöhe befinden sich mehrere Stützen für die Temperatur- und Druckmessung. Der gesamte Reaktor ist hängend im Stahlbau befestigt.

Der Primärzyklon zur Trennung von Bettmaterial und Rauchgas am Ende der Brennkammer ist ebenfalls feuerfest ausgemauert. Er geht am unteren Ende in das Zyklonfallrohr über. Das Zyklonfallrohr, der Siphon und die Feststoffrückführung sind aus hitzebeständi-

gem Stahl gefertigt. Das Fluidisierungsgas für den Siphon lässt sich je nach Betriebsmodus auf N_2 , Luft oder CO_2 einstellen. Die Feststoffrückführung in den Reaktor besteht hinter dem Siphon aus einem senkrechten Teilstück und daran angeschlossen einer Rückführung mit einem Winkel von 55° gegen die Horizontale. An dieser Stelle gelangen zudosierte Feststoffe über eine Zellenradschleuse in den Reaktor. Die gravimetrische Dosierung erfolgt über zwei Dosierer für Brennstoffe und zwei kleinere Dosierer für Quarzsand oder Kalkstein. Die Feststoffversorgung erfolgt über Container, die auf die obere Ebene der Anlage gekrant werden.

Das Fluidisierungsgebläse ist ein für die Rauchgasrezirkulation modifizierter Seitenkanalverdichter. Dieses kann auf der Saugseite zwischen Umgebungsluft und Gas aus dem Rauchgaskanal umgeschaltet werden. Das Gas wird der Brennkammer über den Düsenboden durch Düsenköpfe und über zwei Stufungsebenen mit je vier über den Umfang verteilten Zuführungen zugegeben. Die Verteilung auf Primär-, Sekundär- und Tertiärgaszufuhr erfolgt über eine Kombination aus druck- und durchflussgeregelten Klappen. Alle drei Gaszufuhrebenen sind mit jeweils einem Massendurchflussregler zur Zugabe von Sauerstoff ausgestattet. Für An- und Abfahrvorgänge kann die Versorgung dieser drei Massendurchflussregler auf N_2 umgestellt werden.

Hinter dem Primärzyklon des Reaktors befindet sich ein zweiter Zyklon. Dieser Sekundärzyklon ist aus hitzebeständigem Stahl gefertigt. Am unteren Ende des Fallrohrs befindet sich die Sekundärzyklontonne, in der die abgeschiedenen Feststoffe aufgefangen werden. Die Kompensatorverbindung zwischen Fallrohr und Tonne stellt eine der wenigen Nicht-Flansch-Verbindungen im Rauchgasstrang dar und bedarf daher großer Sorgfalt zur Gewährleistung der Anlagendichtheit. Der Sekundärzyklon hat die Aufgabe im Falle plötzlichen Bettmaterialverlusts, die große Menge ausgetragenen Feststoffs abzuscheiden, so dass dieser nicht in den darauffolgenden Rauchgasstrang gelangt. Während des ordnungsgemäßen Betriebs wird in diesem Zyklon bereits der Großteil des Flugstaubs abgeschieden.

Nach dem Sekundärzyklon gelangt das Rauchgas in den wassergekühlten Gaskühler. Die Kühlleistung wird über eine Bypass-Regelung eingestellt.

Das abgekühlte Rauchgas wird im darauffolgenden Gewebefilter von Staub gereinigt. Der Filter besteht aus mehreren PTFE-beschichteten Gewebefilterschläuchen. Die maximale Temperatur für die Beschichtung beträgt $290^\circ C$ und ist maßgebend für die eingestellte Ausgangsgastemperatur des Gaskühlers.

Hinter dem Gewebefilter befindet sich das Druckregelventil zur Einstellung des Drucks im Rauchgasstrang. Es folgt das Saugzuggebläse, das die Rauchgase in die Umgebung fördert. Für den Oxy-Fuel-Betrieb befindet sich zwischen Gewebefilter und Saugzuggebläse eine Rezirkulationsleitung, die mit der Saugseite des Fluidisierungsgebläses verbunden ist. Das

Druckregelventil befindet sich hinter dieser Abzweigung. Dadurch ist es möglich, die komplette Rauchgasrezirkulation für den Oxy-Fuel-Betrieb im Überdruck zu betreiben, was den Eintrag von Falschluff verhindert. Aufgrund des erhöhten Anlagendruckes und dem dadurch möglichen verstärkten Austreten von Rauchgas ist dennoch ein großer Aufwand erforderlich alle vorhandenen Leckagen zu finden und zu beseitigen.

Neben der maximalen Eintrittstemperatur von 290 °C für den Gewebefilter stellt zudem der Säuretaupunkt eine untere Grenze für die Temperatur des rezirkulierten Rauchgases dar. Daraus ergibt sich ein enges Betriebsfenster für die Rauchgasrezirkulation. Sowohl die Rohrleitungen der Gaszufuhr als auch das Fluidisierungsgebläse selbst sind daher mit einer Isolierung ausgestattet, die Wärmeverluste minimiert.

Zum Anfahren der Anlage wird die Ausmauerung mit einem Gasbrenner aufgeheizt. Nach Erreichen der Zündtemperatur von Holzpellets wird die Anlage hiermit weiter aufgeheizt und Bettmaterial eingefüllt. Hierzu befindet sich hinter dem Wehr des Siphons eine Handklappe, die geschlossen eine Funktion des Primärzyklons auch mit leerem Siphon ermöglicht. Die Versuchsanlage ist mit einer zentralen SPS ausgestattet und wird an drei Bildschirmarbeitsplätzen über eine grafische Oberfläche bedient. Es existiert noch eine zweite SPS, die Sicherheits-SPS, die das Einhalten von Sicherheitskenngrößen überwacht und gegebenenfalls automatisch und selbsttätig Schalthandlungen vornimmt, um die Anlage in einen sicheren Zustand zu fahren. Die PCs dienen ausschließlich als Bedienschnittstelle für die Anlage und zur Datenaufzeichnung.

3.2 Messtechnik

3.2.1 Messung von Gaskonzentrationen

Für die Untersuchung der Oxy-Fuel-Verbrennung werden verschiedene Gaskonzentrationen im Rauchgas gemessen. Hierzu wird an einem Stutzen zwischen Gaskühler und Gewebefilter ein Teil des Rauchgases entnommen. Die vor dieser Stelle liegenden Teile des Rauchgasstranges, Primär-, Sekundärzyklon und Gaskühler, sind inklusive ihrer Wartungsöffnungen mit Flanschverbindungen versehen. Auch die Dichtigkeit der Aschetonne und des Kompensators am Sekundärzyklon kann gewährleistet werden. Zudem wird die Anlage so gefahren, dass an der Gasentnahmestelle ein leichter Überdruck von 5 bis 15 mbarg herrscht, so dass ein Eintrag von Falschluff im Rauchgasweg der Anlage bis zur Messstelle ausgeschlossen werden kann. Im Oxy-Fuel-Fall wird der Anlagendruck an dieser Stelle noch weiter erhöht, so dass auch der Rest des Rauchgasstranges einen höheren Druck hat als die Umgebung.

Der Aufbau der Gasentnahme ist in Abbildung 3.2 dargestellt und beschrieben.

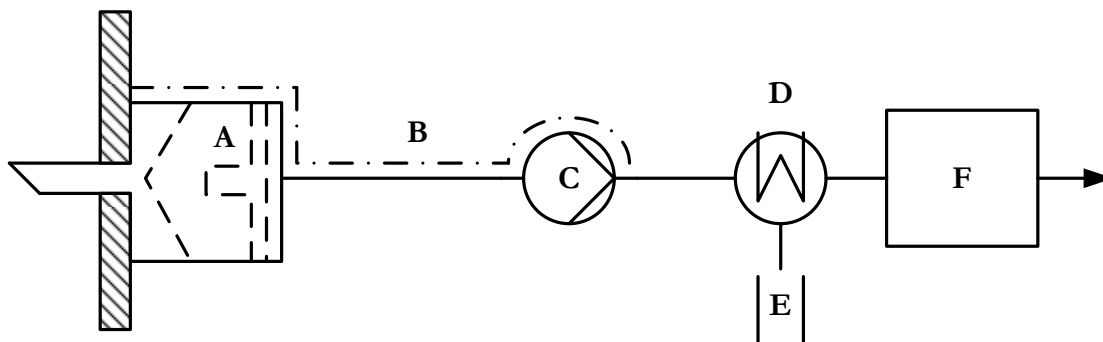


Abbildung 3.2: Messgasprobennahme und Aufbereitung: An der Messstelle befindet sich eine beheizte Gasentnahmesonde mit Filter (A). Von dieser gelangt das Gas über einen beheizten Schlauch (B) und eine beheizte Membranpumpe (C) in den Peltier-Messgaskühler (D). Dort wird das Gas gekühlt, um das Wasser im Gas auszukondensieren, da die folgenden Online-Gasanalytoren (F) die Konzentrationen im trockenen Gas bestimmen. Das auskondensierte Wasser wird über einen Kondensatabscheider abgeführt (E).

Die verwendeten Prüfgase sind in Tabelle B.2 aufgelistet, die Online-Gasanalytoren in Tabelle B.1. Ergänzend zur Messung bei der Luftverbrennung sind bei der Oxy-Fuel-Verbrennung die hohen CO_2 -Partialdrücke zu beachten. Die einzige identifizierte zu berücksichtigende Querempfindlichkeit tritt bei der Messung der NO_x -Konzentrationen mit dem Chemilumineszenzverfahren auf. Hier besteht eine starke Querempfindlichkeit bezüglich CO_2 . Laut Hersteller beträgt diese maximal *0,3 % Abweichung pro Vol.-% CO_2* , bei eigenen Tests mit Prüfgas wurde das Vorliegen dieser maximalen Abweichung bestätigt (siehe Tabellen B.3 und B.4). Die in Tabelle B.4 dokumentierte Abweichung entspricht einer Dämpfung des Messsignals und ist laut Hersteller stark linear. Daher ist an dieser Stelle auch eine nachträgliche rechnerische Korrektur des Messwertes auf Basis der Messung in Tabelle B.3 möglich.

Wenige Zentimeter vor der Entnahme des Gases für die Online-Gasanalyse befindet sich eine Zirkondioxidmesszelle (Lambdasonde) im Rauchgaskanal, welche die Sauerstoffkonzentration im feuchten Rauchgas misst. Diese fest installierte Messung ist zudem in die Sicherheitsketten der Versuchsanlage eingebunden und schaltet unter anderem bei zu hoher Sauerstoffkonzentration die Sauerstoffzufuhr ab. Außerdem ist im Oxy-Fuel-Betrieb die Kenntnis des rezirkulierten Sauerstoffstroms zum Einstellen der Eingangssauerstoffkonzentration erforderlich (Gleichung 3.11).

Da die Sauerstoffkonzentration sowohl im trockenen als auch im feuchten Rauchgas gemessen wird, lässt sich hiermit aus beiden Messwerten der Anteil an Wasserdampf im Rauchgas

$$y_{H_2O,G} = 1 - \frac{y_{O_2,G}}{y_{O_2,G,tr}} \quad (3.1)$$

bestimmen. Da sich diese Größe als Quotient beider Sauerstoffkonzentrationen berechnet, ist die so bestimmte Rauchgasfeuchte sehr sensibel auf geringe Abweichung bei der Messung der Sauerstoffkonzentration. In Tabelle B.5 ist beispielhaft die mögliche Abweichung berechnet, die allein aus der Ungenauigkeit der Bestimmung der Gaskonzentrationen der zur Kalibrierung verwendeten Prüfgase resultiert. Diese Anfälligkeit hat sich bei der Auswertung der Versuchsdaten bestätigt. In den Tabellen D.15 und D.16 sind die nach Gleichung 3.1 berechneten und die aus der Verbrennungsrechnung bestimmten Rauchgasfeuchten gegenübergestellt. Die Rauchgasfeuchte wird daher im Rahmen der Versuchsauswertung über die Verbrennungsrechnung (Kapitel 3.5.2) berechnet, ebenso wie die Sauerstoffkonzentration im feuchten Rauchgas. Die Lambdasondenmessung wird somit nur als Betriebsmessung im Versuch verwendet.

Obwohl die Komponente N_2O im Rahmen der Versuche nicht gemessen wurde, wird hier kurz auf die mit der Messung verbundenen Herausforderungen eingegangen. Die korrekte Messung im Rauchgas ist auf Grund der niedrigen auftretenden Konzentrationen und den im Verhältnis dazu hohen Querempfindlichkeiten mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden [83]. Die Bereiche für die Absorption bei der Messung mit nicht-dispersiver Infrarotspektroskopie (NDIR) liegen in der Nähe der Bereiche für CO und CO_2 . Die aktuelle Norm [15] empfiehlt CO vor dem Messgerät zu entfernen. Die Querempfindlichkeit bezüglich CO_2 muss vor der Messung ermittelt werden. Durch gleichzeitige Messung von CO_2 und N_2O muss der N_2O -Messwert in Echtzeit korrigiert werden. Dies stellt insbesondere für die hohen CO_2 -Konzentrationen im Oxy-Fuel-Fall verbunden mit den häufig wechselnden Bedingungen in einer Versuchsanlage in Frage, ob die Messung von N_2O mittels NDIR im Oxy-Fuel-Fall sinnvolle und korrekte Werte liefern kann, zumal der aktuelle Normenentwurf nur an einer Anlage erprobt wurde.

3.2.2 Volumenstrommessung

Der für die Verbrennung benötigte Sauerstoff, sowie Siphonfluidisierung und Sperrgas für das Fluidisierungsgebläse werden über MFCs zugegeben. Diese übernehmen nicht nur die Regelung sondern auch die Messung des dosierten Gasstromes, welcher mit einem Hitzdrahtanemometer bestimmt wird.

Die vom Fluidisierungsgebläse geförderte Gasmenge wird mit Hilfe eines festinstallierten Flügelradanemometers bestimmt, ebenso wie die Verteilung der Gasstufung. Der Rauchgasvolumenstrom wird ebenfalls über ein Flügelrad gemessen.

Die Spülgasmenge für die Druckmessstellen wird an einem Schwebekörperdurchflussmesser abgelesen.

3.2.3 Feststoffprobennahme

Neben der Messung der Gaskonzentrationen stellt die Untersuchung von Feststoffproben eine wichtige Messung zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens dar. Hierzu werden an zwei Stellen Feststoffproben genommen.

Im Siphon wird eine Probe des Bettmaterials genommen. Die Probennahme ist in Abbildung 3.3 beschrieben. Hierzu wird einer der Ablasskugelhähne geöffnet, so dass heißes Material herausströmt und sich frisches Material im Ablassrohr sammelt. Dann wird der Kugelhahn geschlossen. Bei dem Entnahmerohr handelt es sich um ein Halbzollrohr, welches aus der Isolierung herausragt. Nach etwa einer halben Stunde wird der Feststoff in ein Probenglas entnommen. Durch das Ruhen im Ablassrohr kann die Probe unter Sauerstoffabschluss abkühlen, so dass ein Abbrand des Restkohlenstoffs verhindert wird. Das Probennahmeglas ist kleiner als das Volumen des Ablassrohres außerhalb der Isolation, um sicherzustellen, dass sich nur abgekühltes Material in der Probe befindet. Diese Probennahme wird am Ende des Versuchspunktes durchgeführt.

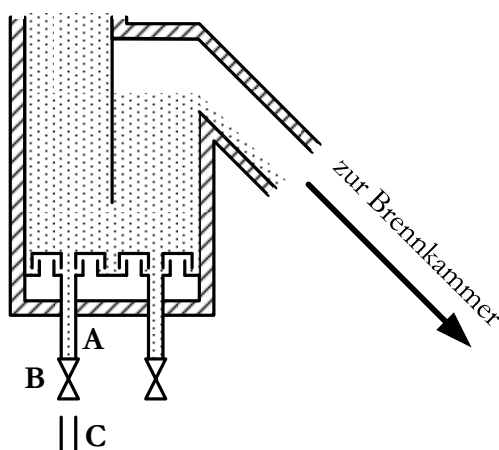


Abbildung 3.3: Feststoffprobennahme Siphon: (A) Ablassrohr Siphon, (B) Entnahmekugelhahn, (C) Probenbehälter

Eine weitere Probennahme erfolgt im Rauchgasstrang. Hier besteht die Möglichkeit Flugstaubproben zu entnehmen. Dies kann sowohl in der Aschetonne des Sekundärzyklons als auch im Gewebefiltertopf erfolgen. Diese Probennahme hat allerdings den Makel, dass die Asche über eine längere Zeit ruht, zunächst noch bei hoher Temperatur und in einer Atmosphäre mit Restsauerstoff. Zudem wird der Feststoff über die Versuchspunkt-dauer in dem Behälter geschichtet und der Probennahme muss eine genügende Homogenisierung vorhergehen.

Daher befindet sich eine weitere Probennahmestelle direkt hinter dem Primärzyklon. Der Aufbau ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Hier wird ein Gasstrom über einen Ejektor entnommen und der im Gas befindliche Feststoff in einem Filterzyklon abgeschieden und darunter gesammelt. Der Ejektor wird mit Druckluft betrieben und befindet sich hinter dem Filterzyklon, so dass die Probe nicht mit dem Luftsauerstoff in Kontakt kommt. Die Entnahmestelle, das Rohr bis zum Filterzyklon sowie der Filterzyklon selbst sind beheizt, um ein Auskondensieren von Wasserdampf zu verhindern. Die Probennahme erfolgt kontinuierlich über die Dauer des Versuchspunktes. Die so entnommene Probe stellt einen Durchschnitt über die Versuchspunkt-dauer dar.

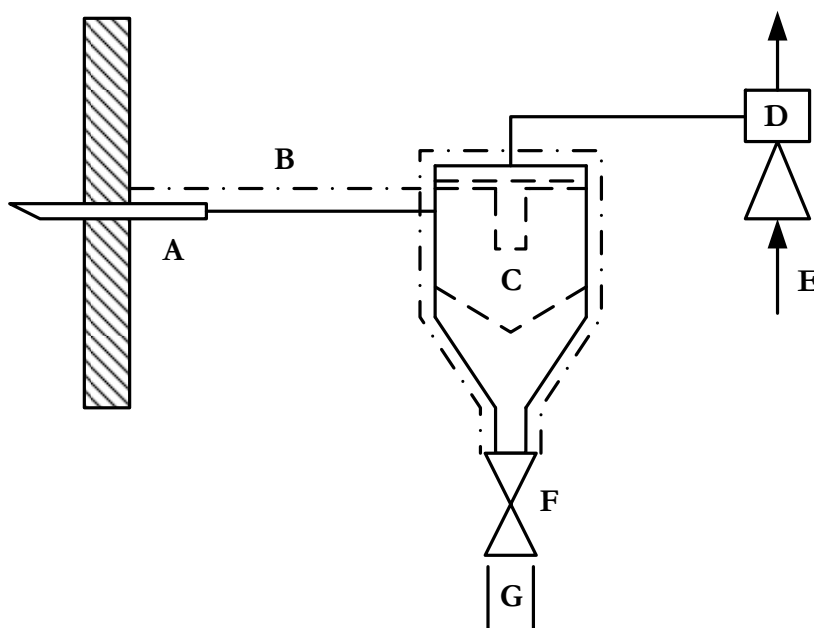


Abbildung 3.4: Feststoffprobennahme Flugstaub: (A) Gasentnahme, (B) Beheiztes Rohr, (C) Beheizter Filterzyklon, (D) Ejektor, (E) Druckluft, (F) Entnahmekugelhahn, (G) Probenbehälter

3.3 Versuchsvorbereitung

Die Rohkohle wird in BigBags angeliefert und zunächst mittels Heißluftlanzen getrocknet. Danach wird die Rohkohle über einen Kohlebrecher mit Siebeinsatz in einen Container gebrochen. Für die Versuche wurde ein 6 mm Sieb verwendet. Ein zu geringer Trocknungsgrad der Kohle und eine zu schnelle Zufuhr an Rohkohle zum Brecher führen zum Zusetzen des Siebes und erhöhen damit den Feinanteil in der Kohle.

Vor der Versuchswoche wird die Anlage inklusive aller Rohrleitungen endoskopiert, um Schäden festzustellen. Zudem werden sämtliche Sensoren und Aktoren getestet und die Anlage auf Dichtheit getestet. Letzteres ist notwendig, da beim Aufheizen auf bis zu 950 °C und anschließendem Abkühlen immer wieder Leckagen an Flanschverbindungen entstehen.

3.3.1 Feststoffe

Für die Versuche wurde eine Steinkohle aus dem kolumbianischen *El Cerrejon* verwendet. Es handelt sich um eine hochflüchtige Steinkohle mit vergleichsweise geringem Schwefelgehalt. Die Elementar- und Kurzanalyse der Kohle nach den in Kapitel 2.1 beschriebenen Verfahren ist in Tabelle 3.1 zu finden. Da sich auf Grund des kurzen Versuchsbetriebs kein

Tabelle 3.1: Elementar- und Kurzanalyse sowie Heizwert der Steinkohle *El Cerrejon*.

Elementaranalyse			Kurzanalyse		
C	Ma.-%, waf	80,31	Asche	Ma.-%, wf	9,61
H	Ma.-%, waf	5,29	Flüchtige	Ma.-%, waf	40,27
N	Ma.-%, waf	1,91	Wasser	Ma.-%, roh	9,40
S	Ma.-%, waf	0,61	Heizwert	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$, roh	26,0

genügend großes Ascheinventar aufbaut, wurde im Versuchsbetrieb Quarzsand als Bettmaterial verwendet. Die chemische Zusammensetzung des Quarzsands ist zusammen mit der Analyse der Steinkohlenasche im Anhang C zu finden.

Die Partikelgrößenverteilung des Quarzsands wurde per Laserbeugeverfahren bestimmt, die der Kohle wurde per Siebanalyse nach DIN 66165-1 [2] durchgeführt. Die Partikelgrößenverteilung vom Quarzsand und der Steinkohle sind als Verteilungssumme in Abbildung 3.5 dargestellt. Weitere charakteristische Partikelgrößen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

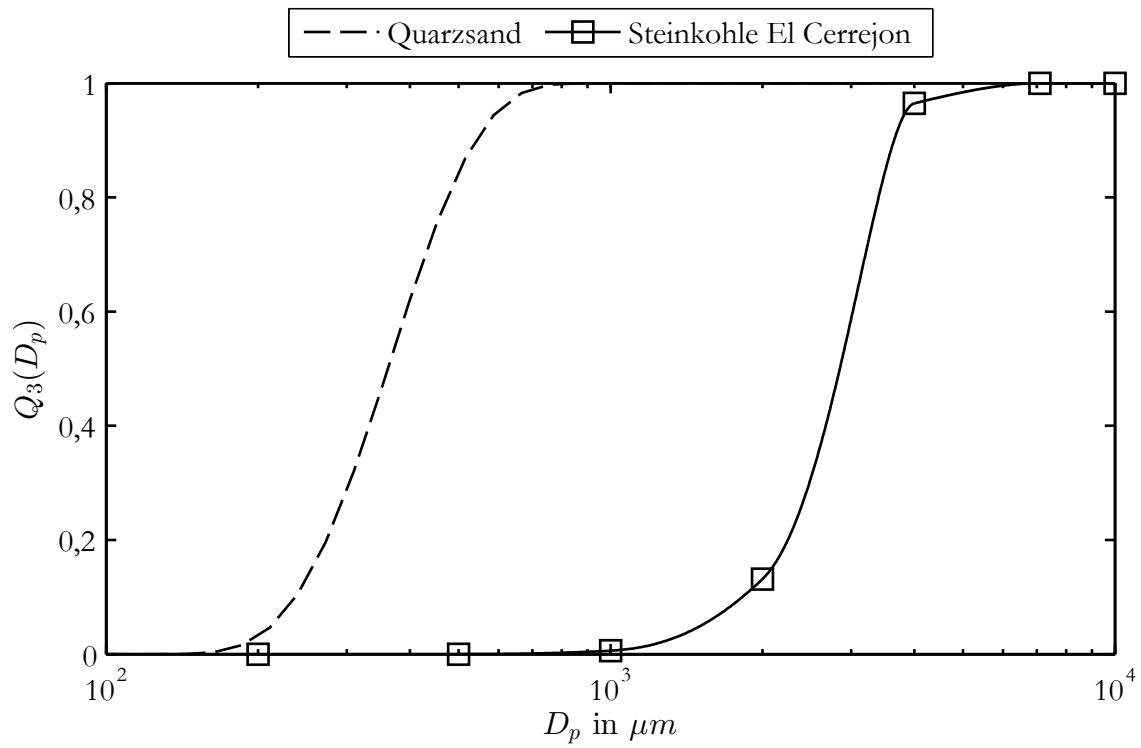


Abbildung 3.5: Partikelgrößenverteilung von Quarzsand und Steinkohle dargestellt als Verteilungssumme.

Tabelle 3.2: Charakteristische Partikeldurchmesser von Quarzsand und *El Cerrejon* Steinkohle.

	Quarzsand	<i>El Cerrejon</i> Steinkohle
$D_{p,10}$	237 μm	1,83 mm
$D_{p,50}$	362 μm	2,85 mm
$D_{p,90}$	545 μm	3,65 mm

Die in Abbildung 3.6 beschriebene Brennstoffdosierung ist besonders anfällig für Kohlen mit Blähverhalten. Diese können plastifizieren und Anbackungen bilden, die zu einer Verstopfung der Feststoffrezirkulationsleitung führen. Daher wird zur Auswahl der verwendeten Kohle die Blähzahl nach DIN 51741 [4] bestimmt. Bei der Luftverbrennung wird die Gaslanze mit Luft betrieben und selbst Kohlen mit einer Blähzahl von 3,5 konnten bereits erfolgreich verwendet werden. Im Oxy-Fuel-Fall wurde hier CO_2 verwendet, was bei gleichem Volumenstrom selbst bei Kohlen mit einer Blähzahl von 1,0 innerhalb von weniger als 20 Minuten zur kompletten Zusetzung des Rohres führte. Ohne Umbau der Brennstoffdosierung ist bei der Oxy-Fuel-Verbrennung daher eine vorherige Bestimmung der Blähzahl zur Brennstoffauswahl entscheidend. Die im Verbrennungsversuch getestete Kohle *El Cerrejon* hat eine Blähzahl von 0, d.h. die Probe verbleibt bei der Blähzahlbestimmung pulvrig im Tiegel [4]. Sie zeigt keinerlei Backvermögen und konnte ohne Probleme verwendet werden.

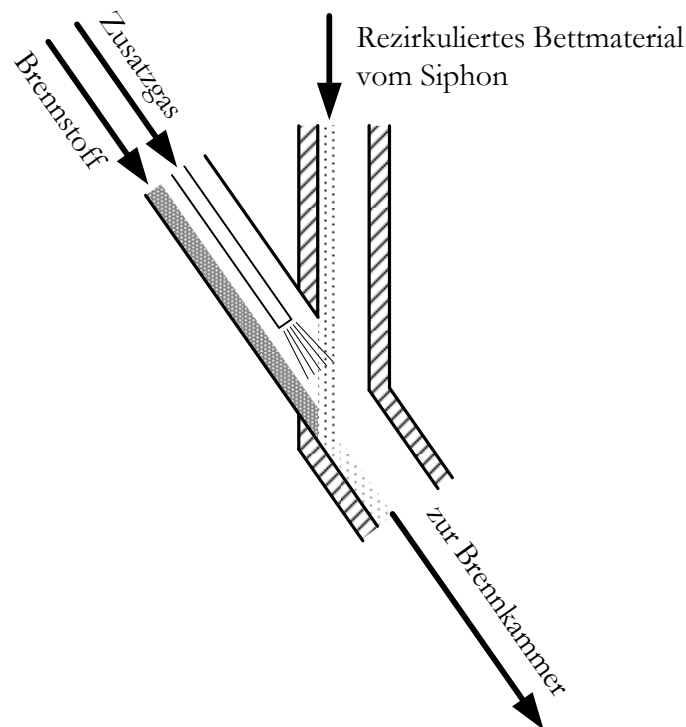


Abbildung 3.6: Brennstoffdosierung mit Gaslanze: Der Brennstoff wird über ein Fallrohr in die Verlängerung der Feststoffrückführleitung dosiert. Von dort rutscht er in die Brennkammer. Die Aufheizung beginnt kurz vor Eintritt in den heißen Bereich der Rückführung. Die Temperatur beträgt dort zwischen 570 bis 730 °C. Eine Gaslanze mit hoher Austrittsgeschwindigkeit sorgt dafür, dass der Brennstoff in den heißen Feststoffstrom gefördert wird, bevor die Aufheizung beginnt, um Anbackungen zu vermeiden.

3.3.2 Versuchsparameter

Verbrennungstemperatur

Die Kinetik der bei der Verbrennung maßgeblichen Reaktionen ist abhängig von der Temperatur, bei denen sie ablaufen. Aufgründessen wird die Verbrennungstemperatur als eine Haupteinflussgröße auf die untersuchten Gaskonzentrationen sowie den Umsatz festen Kohlenstoffs betrachtet. Während eine zirkulierende Wirbelschicht in der Reaktormodellierung oftmals als Rührkesselreaktor mit konstanter Temperatur behandelt wird [22, 50], stellt sich bei realen Versuchen ein Temperaturprofil über die Brennkammerhöhe ein. Daher besteht die Notwendigkeit, eine für die Verbrennung charakteristische Temperatur zu bestimmen. Bei der Betrachtung des Reaktors als idealer Rührkesselreaktor ist die Temperatur am Reaktorausgang nach Ablauf aller Reaktionen entscheidend. Als Temperaturmessung kommen daher für die Versuchsanlage nur Temperaturmessungen nach der Zugabe aller Stufungsgase in Betracht, also oberhalb von 3,625 m. Die von der Oberseite eingeführten Kühlstäbe ragen etwa 2,5 m von der Brennkammerdecke in den Reaktor. Eine Temperaturmessung neben einem Kühlstab liefert eine veränderte nicht repräsentative Temperaturmessung. Daher wird als Referenztemperatur das Thermoelement TS345 auf 7,5 m Höhe verwendet, das sich am weitesten oben in der Brennkammer, aber noch vor den Kühlstäben befindet. Die Position aller Sensoren sowie weiterer Bauteile ist in Tabelle B.6 zu finden.

Verbrennungsatmosphäre

Während bei der Verbrennung mit Luft die Sauerstoffkonzentration im zugeführten Gas der der Luft entspricht, ist diese bei der Oxy-Fuel-Verbrennung ein zusätzlicher veränderbarer Parameter. Das der Brennkammer zugeführte Gas besteht in diesem Fall aus dem zugegebenen Sauerstoff und dem rezirkulierten Rauchgas. Der Sauerstoff in diesem Gas setzt sich aus zugegebenem Sauerstoff und Restsauerstoff im rezirkulierten Rauchgas zusammen (Gleichung 3.11). Unter der Vorgabe einer konstanten Leerrohrgeschwindigkeit für alle Versuchspunkte, stellt sich für einen Sauerstoffüberschuss und eine Eingangssauerstoffkonzentration eine Rauchgasrezirkulationsrate ein.

Die Angabe der Eingangssauerstoffkonzentration erfolgt bezogen auf das feuchte Rauchgas. Die Begriffe Eingangssauerstoffkonzentration und Oxy-Fuel-Fall werden synonym verwendet, d.h. die Versuchspunkte der Versuchsreihe OXY40 sollen bei einem Eingangssauerstoffgehalt $y_{O_2} = 40$ Vol.-% durchgeführt werden.

Sauerstoffüberschuss

Der Sauerstoffüberschuss kann durch die Sauerstoffzahl beschrieben werden. Im Oxy-Fuel-Fall lassen sich je nach Bilanzgrenze zwei Sauerstoffzahlen angeben (siehe auch Kapitel 3.5.2 sowie Abbildung A.1). Die Sauerstoffzahl n_{BK} gibt den Sauerstoffüberschuss am Eingang der Brennkammer an. Die Sauerstoffzahl n beschreibt den Sauerstoff, der dem Gesamtprozess zugeführt wird. Aus der Verbrennungsrechnung ergibt sich über die Sauerstoffzahl n_{BK} für jeden Versuchspunkt eine Sauerstoffkonzentration im Rauchgas.

Im Rahmen der Versuchsauswertung hat sich die Sauerstoffzahl als unhandliche Größe herausgestellt, da hierfür eine Vielzahl an Messungen und Auswertungen erforderlich ist. Der Restsauerstoffgehalt im Rauchgas lässt sich hingegen vergleichsweise einfach und genau bestimmen. Zudem ist für die weitere Reaktion in der Zone nach der gestuften Sauerstoffzugabe der dort herrschende Sauerstoffpartialdruck entscheidend. Daher wird im Rahmen der Versuchsauswertung der Restsauerstoffgehalt angegeben.

Versuchsplan

Aus der Variation der in den vorherigen Kapiteln betrachteten Versuchsparameter ergibt sich die in Tabelle 3.3 dargestellte Versuchsmatrix.

Um alle Versuchspunkte bei gleichen Gasverweilzeiten im Reaktor durchzuführen, wird die Leerrohrgeschwindigkeit für alle Versuche konstant gehalten. Unter Abschätzung aller vorhandenen Zusatzgasströme (Tabelle 3.4) ergibt sich über eine Verbrennungsrechnung für jeden Punkt ein Restsauerstoffgehalt (Tabelle 3.5) gemessen im trockenen Rauchgas als Vorgabe für den Anlagenbetrieb.

Tabelle 3.3: Versuchsmatrix und Nummerierung der Versuchspunkte

ϑ_{BK}	850 °C			880 °C			910 °C		
n_{BK}	1,05	1,1	1,15	1,05	1,1	1,15	1,05	1,1	1,15
Luft	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9
OXY28	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
OXY35	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9
OXY40	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9

Tabelle 3.4: Annahme der Zusatzgasströme aller Versuchspunkte für die versuchsvorbereitende Verbrennungsrechnung

Versuchspunkt	Siphon	Sperrgas	Druckmessung
Luft	Luft: $5 \frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	N ₂ : $0,5 \frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	N ₂ : $5 \frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$
Oxy-Fuel	CO ₂ : $5 \frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	N ₂ : $0,5 \frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	N ₂ : $5 \frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$

Tabelle 3.5: Restsauerstoffgehalte in Vol.-% gemessen im trockenen Rauchgas für alle Versuchspunkte aus der Verbrennungsrechnung. Zusatzgasströme aus Tabelle 3.4, $u_0 = 4,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, Sauerstoffzahlen aus Tabelle 3.3

ϑ_{BK}	850 °C			880 °C			910 °C		
n_{BK}	1,05	1,1	1,15	1,05	1,1	1,15	1,05	1,1	1,15
Luft	1,0	1,9	2,7	1,0	1,9	2,7	1,0	1,9	2,7
OXY28	1,6	3,0	4,2	1,6	3,0	4,2	1,5	2,9	4,1
OXY35	2,0	3,7	5,3	2,0	3,7	5,2	1,9	3,6	5,2
OXY40	2,2	4,2	6,0	2,2	4,2	5,9	2,2	4,2	5,9

3.4 Durchführung der Versuche

Die Durchführung von Versuchen an der beschriebenen Anlage erfolgt in Versuchswochen, hierzu arbeitet die Betriebsmannschaft im Dreischichtbetrieb. Der Anfahrvorgang ist in Kapitel 3.1 beschrieben und dauert etwa 24 Stunden. Nach Erreichen eines stabilen zirkulierenden Betriebs kann mit der Dosierung von Kohle begonnen werden.

Mit Hilfe der betrieblichen Messung werden die in Tabelle 3.5 vorgegebenen Werte der Versuchsmatrix eingestellt. Zur Temperaturkontrolle müssen die Kühlstäbe manuell in die Brennkammer eingeführt werden. Die Kühlstabstellung muss handschriftlich notiert werden. Sobald die Zielwerte erreicht und die Brennkammertemperatur sowie die gemessenen Gaskonzentrationen konstant sind, beginnt ein Versuchspunkt und die Feststoffprobennahme des Flugstaubs wird gestartet. Nach einer Stunde wird die Feststoffprobennahme am Siphon durchgeführt, die Flugstaubprobennahme beendet und der Versuchspunkt ist abgeschlossen. Jetzt wird die nächste Versuchseinstellung angefahren.

3.5 Auswertung der Versuche

3.5.1 Aufbereitung der aufgezeichneten Daten

Die Software der Bedienoberfläche zeichnet alle verarbeiteten Signale sekundenweise auf. Neben einfachen Messsignalen wie Temperaturen, Drücken, Durchflüssen und Gaskonzentrationen gehören hierzu auch digitale Größen wie Klappenstellungen aber auch Statuswörter, die den Zustand von Reglern und Logikblöcken beschreiben. Zum Zeitpunkt der durchgeführten Versuche bestand der Datensatz aus 825 verschiedenen Variablen. Diese werden in eine csv-Datei exportiert (engl.: character-separated values). Diese Daten werden mit einem selbst entwickelten Matlab-Code eingelesen und in Matlab-eigenem Format abgespeichert. Für eine fünftägige Versuchswoche werden 432.000 Sekundenwerte pro Variable aufgezeichnet, was bei oben beschriebener Variablenanzahl zu einer etwa 2,5 GB großen Datendatei führt. Da der Versuchsbetrieb auch nachts weiterläuft, lassen sich die Daten auch nicht sinnvollerweise nach Tagen trennen.

Für jeden Versuchspunkt werden die Versuchszeiträume ermittelt und auf Unregelmäßigkeiten z.B. Spitzen in der Sauerstoffkonzentration durch das Abreinigen des Filters untersucht. Da durch die Feststoffprobennahme die Versuchszeiträume bereits recht eng vorgegeben sind, werden hier keine großen Änderungen mehr vorgenommen. Für die ermittelten Versuchszeiträume werden Mittelwerte und Standardabweichungen der betrachteten Größen berechnet. Der so erzeugte Datensatz stellt die Grundlage für die folgende Versuchsauswertung dar.

3.5.2 Verbrennungsrechnung für die Versuchsauswertung

Im Rahmen der Versuchsauswertung wird für jeden Versuchspunkt eine Verbrennungsrechnung durchgeführt. Als Eingangsströme für die Verbrennungsrechnung gehen neben dem Brennstoffmassenstrom und dessen Zusammensetzung die zugeführten Gasströme und deren Zusammensetzung ein. Hieraus ergeben sich Rauchgasvolumenströme sowie die Zusammensetzung des Rauchgases. Für die weitere Versuchsauswertung werden die gemessenen Gaskonzentrationen im trockenen Rauchgas verwendet. Die Rauchgasfeuchte und der Rauchgasvolumenstrom werden der Verbrennungsrechnung entnommen. Der gemessene Rauchgasvolumenstrom, die Sauerstoffkonzentration im feuchten Rauchgas und die aus der Sauerstoffmessung im feuchten und trockenen Rauchgas berechnete Rauchgasfeuchte werden nicht verwendet, aber im Anhang den berechneten Größen zur Überprüfung gegenübergestellt.

Nicht alle der in Tabelle 3.3 angestrebten Versuchspunkte konnten tatsächlich untersucht werden. Der Versuchspunkt 4.1 z.B. weist die höchste Eingangssauerstoffkonzentration kombiniert mit der niedrigsten Verbrennungstemperatur auf. Die Verbrennung findet bei niedriger Temperatur statt und zugleich bei maximaler Kühlung am Reaktorende. Durch die stärkere Ausprägung des Temperaturprofils (siehe auch Kapitel 4.3) entstehen hier kalte Bereiche in der Brennkammer. In Verbindung mit dem geringen Sauerstoffüberschuss war es nicht möglich eine stabile Feuerung einzustellen. Das andere Extrem sind Punkte hoher Verbrennungstemperaturen bei hohen Eingangssauerstoffkonzentrationen. Hier führte die stärkere Ausprägung des Temperaturprofils bei hohen Verbrennungstemperaturen zu einer Überschreitung der maximalen Brennkammertemperatur oberhalb des Tertiärgases.

Verbrennungsrechnung bei unvollständiger Verbrennung

Die in Kapitel 2.2 beschriebene Verbrennungsrechnung gilt unter der Annahme der vollständigen Verbrennung. Bei geringen Verbrennungsverlusten kann sie trotzdem unter Vernachlässigung dieser durchgeführt werden. Sind die Verbrennungsverluste zu groß, resultieren aus der Verbrennungsrechnung negative Sauerstoffmengen und eine nicht korrekte Bestimmung des Rauchgasvolumenstroms. Da wie im vorherigen Kapitel beschrieben für den Rauchgasvolumenstrom, die Rauchgasfeuchte und die Eingangssauerstoffkonzentration Werte der Verbrennungsrechnung verwendet werden, ist hier eine korrekte Berechnung wichtig. Im Folgenden werden daher Ergänzungen zur Verbrennungsrechnung bei unvollständiger Verbrennung aufgeführt.

Eine unvollständige Verbrennung ist zum überwiegenden Teil in der nicht stattfindenden Oxidation des festen Kohlenstoffs begründet (Gleichung 2.19). Die partielle Oxidation (Gleichung 2.20) stellt im Vergleich dazu einen geringen Teil der Verbrennungsverluste dar und wird bei den folgenden Betrachtungen vernachlässigt.

Die Berücksichtigung fester Kohlenstoffverluste nach Gleichung 2.19 bedeutet eine Korrektur der Sauerstoff- und Kohlendioxidmengen sowie ein Auftreten festen nichtverbrannten Kohlenstoffs.

Zunächst wird aus den Betriebsdaten an Hand von Gleichung 2.7 die Sauerstoffzahl bestimmt. Ist diese kleiner als 1 ist die nach Gleichung 2.12 berechnete spezifische Sauerstoffmenge im Rauchgas negativ und stellt ein spezifisches Sauerstoffdefizit dar. Die spezifischen Rauchgasmengen von Sauerstoff und Kohlendioxid werden korrigiert. Ebenso wird ein spezifischer Strom festen Kohlenstoffs berechnet:

Korrekturschritt 1:

$$\mu_{O_2,Defizit} = \mu_{O_2,G}(n < 1) = (n - 1) \cdot \mu_{O_2,0} < 0 \quad (3.2)$$

$$\mu_{O_2,korr1} = \mu_{O_2,G} - \mu_{O_2,Defizit} = 0 \quad (3.3)$$

$$\mu_{CO_2,korr1} = \mu_{CO_2,G} + \frac{\tilde{M}_{CO_2}}{\tilde{M}_{O_2}} \cdot \mu_{O_2,Defizit} \quad (3.4)$$

$$\mu_{C,korr1} = -\frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{O_2}} \cdot \mu_{O_2,Defizit} \quad (3.5)$$

Mit der ersten Korrektur wird ein korrigierter trockener spezifischer Rauchgasstrom $v_{G,tr,korr1}$ berechnet. In einem zweiten Korrekturschritt wird jetzt das spezifische Rauchgasvolumen des Sauerstoffs korrigiert, so dass es dem gemessenen Wert entspricht. Analog zum vorherigen Schritt werden an Hand des veränderten spezifischen Sauerstoffvolumens auch die entsprechenden Größen für Kohlendioxid und festen Kohlenstoff korrigiert.

Korrekturschritt 2:

$$v_{O_2,G,korr2} = y_{O_2,tr,Messung} \cdot v_{G,tr,korr1} \quad (3.6)$$

$$v_{CO_2,G,korr2} = v_{CO_2,G,korr1} - (y_{O_2,tr,Messung} \cdot v_{G,tr,korr1} - v_{O_2,G,korr1}) \quad (3.7)$$

$$\mu_{C,korr2} = \mu_{C,korr1} + (y_{O_2,tr,Messung} \cdot v_{G,tr,korr1} - v_{O_2,G,korr1}) \cdot (\rho_{CO_2} - \rho_{O_2}) \quad (3.8)$$

Ungeachtet der im ersten Schritt bestimmten Sauerstoffzahl wird auf Grund der Vergleichbarkeit der Werte für alle Versuchspunkte der zweite Korrekturschritt durchgeführt und die Ergebnisse aus der Verbrennungsrechnung an die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen angepasst. Bei Versuchspunkten, bei denen der erste Korrekturschritt nicht durchgeführt werden muss, werden daher an Stelle der Werte mit dem Index *korr1* die Werte aus der Verbrennungsrechnung aus Kapitel 2.2.1 eingesetzt.

Der Korrekturschritt 2 liefert keine zusätzlichen Ergebnisse, da die Berechnungsvorschrift für die Ausgangssauerstoffkonzentration einem einfachen Gleichsetzen mit dem gemessenen Wert entspricht. Er liefert aber zusätzliche Werte, die zur Kontrolle mit den gemessenen Werten verglichen werden können. Die korrigierte Kohlendioxidkonzentration im Rauchgas $y_{CO_2,G,tr,korr2}$ kann mit der gemessenen Konzentration verglichen werden. Ebenso kann unter Annahme des Aschesplits $x_{A,FA} = 1$ aus Kapitel 3.5.3 ein TOC-Gehalt der Asche berechnet werden nach

$$X_{TOC,FA,ber} = \frac{\mu_{C,korr2}}{\mu_{C,korr2} + \gamma_A} \quad (3.9)$$

und mit den Analysen der TOC-Gehalte der Flugstaubproben verglichen werden. Ein Vergleich gemessener und aus der Verbrennungsrechnung bestimmter TOC-Werte und CO_2 -

Konzentrationen ist an Hand der Tabellen D.17 und D.18 möglich.

Verbrennungsrechnung im Oxy-Fuel-Fall

Alle aufgeführten Gleichungen der Verbrennungsrechnung (Kapitel 2.2) lassen sich mit $x_{O_2,L,tr} = 1$ unverändert auch für den Oxy-Fuel-Fall verwenden. Die Rezirkulation des Rauchgases wird durch den Anteil des rezirkulierten Rauchgases

$$y_{rez} = \frac{\dot{V}_{rez}}{\dot{V}_{BK,G}} = \frac{\dot{V}_{rez}}{\dot{V}_{rez} + \dot{V}_G} = \frac{\frac{\mu_{rez} \cdot \dot{M}_{Br}}{\rho_G}}{\frac{\mu_{rez} \cdot \dot{M}_{Br}}{\rho_G} + \frac{\mu_G \cdot \dot{M}_{Br}}{\rho_G}} = \frac{\mu_{rez}}{\mu_{rez} + \mu_G} = x_{rez} \quad (3.10)$$

beschrieben. Die Sauerstoffkonzentration am Eingang der Brennkammer ergibt sich dann aus der Summe des rezirkulierten und dem Prozess zugeführten Sauerstoffs zu

$$y_{O_2,BK} = \frac{\dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{rez} \cdot y_{O_2,G}}{\dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{rez} + \dot{V}_{Zusatz}} = \frac{\frac{\mu_{O_2}}{\rho_{O_2}} + \frac{\mu_{rez}}{\rho_G} \cdot y_{O_2,G}}{\frac{\mu_{O_2}}{\rho_{O_2}} + \frac{\mu_{rez}}{\rho_G} + \sum \frac{\mu_{i,Zusatz}}{\rho_i}} \quad (3.11)$$

Hier lässt sich erkennen, dass die der Brennkammer zugeführte spezifische Sauerstoffmenge

$$\mu_{O_2,BK} = \mu_{O_2} + \mu_{rez} \cdot \frac{\rho_{O_2}}{\rho_G} \cdot y_{O_2,G} \quad (3.12)$$

um einen Sauerstoffstrom aus dem rezirkulierten Rauchgas erhöht wird. Die sich hieraus ergebende lokale Sauerstoffzahl berechnet sich daher mit Gleichung (2.7) zu

$$n_{BK} = n + \frac{\mu_{rez}}{\mu_{O_2,0}} \cdot \frac{\rho_{O_2}}{\rho_G} \cdot y_{O_2,G} \quad (3.13)$$

und ist immer größer als die Sauerstoffzahl n bzw. im Fall der Luftfeuerung, also $\mu_{rez} = 0$, mit dieser identisch. Im Luftfall kann der Sauerstoffüberschuss als direkter Zusammenhang zwischen Sauerstoffzahl (Gl. 2.7) und Restsauerstoffgehalt (Gl. 2.12) beschrieben werden. Für den Oxy-Fuel-Fall wird der Sauerstoffüberschuss zusätzlich durch die lokale Sauerstoffzahl (Gl. 3.13) beschrieben. Hierfür wird die Rauchgasrezirkulationsrate (Gl. 3.10) oder die Eingangssauerstoffkonzentration (G. 3.11) benötigt.

3.5.3 Berechnung des Feuerungsverlustes

Aus dem Gehalt des organischen Kohlenstoffs lässt sich nach

$$V_f = \left(x_{A,BA} \cdot \frac{x_{TOC,BA}}{1 - x_{TOC,BA}} + x_{A,FA} \cdot \frac{x_{TOC,FA}}{1 - x_{TOC,FA}} \right) \cdot \gamma_A \cdot \frac{H_{u,C}}{H_{u,Br}} \quad (3.14)$$

der Feuerungsverlust berechnen [88, 105]. Dieser bezieht den Energiegehalt des Kohlenstoffs in der Flugasche ($H_{u,C} = 33 \frac{MJ}{kg}$) auf den Energiegehalt des Brennstoffs. Unter der Annahme, dass die Brennstoffasche den Reaktor als Flugasche verlässt (siehe Kapitel 4.4) ergibt sich $x_{A,FA} = 1$ und $x_{A,BA} = 0$.

An Stelle des Gehalts an organischem Kohlenstoff ist es möglich den Glühverlust der Asche zu bestimmen. Dieser wird nach DIN EN 15169 [13] bestimmt und umfasst sämtliche nicht-Asche Bestandteile der Flugasche, neben dem TOC also die Elemente H, O, N und S und den anorganischen Kohlenstoff TIC. Daher ist der Glühverlust immer größer oder gleich dem TOC-Gehalt. Analog zu Gleichung 3.14 lässt sich damit der Feuerungsverlust nach der sogenannten *ash tracer* Methode zu

$$V_{ashtracer} = \frac{x_{GV}}{1 - x_{GV}} \cdot \frac{\gamma_A}{1 - \gamma_A} \quad (3.15)$$

berechnen [24]. Diese Formel lässt sich theoretisch ebenso auf die Unterteilung der Ascheströme in Bett- und Flugasche erweitern wie Gleichung 3.14. An Stelle einer energetischen Betrachtung wird hier an Hand der Aschegehalte im Brennstoff und in der Probe der Umwandlungsgrad des Brennstoffs als Grundlage für die Berechnung des Feuerungsverlustes verwendet.

Beide Berechnungen liefern in der Regel ähnliche Werte und lassen sich auf eine Feuerung angewandt zum Vergleich unterschiedlicher Feuerungseinstellungen heranziehen. Auf Grund der Existenz mehrerer Berechnungsformeln, ist zum Vergleich immer anzugeben nach welche Methode der Feuerungsverlust berechnet wurde.

Kapitel 4

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die während der Versuche gemessenen Größen dargestellt und der Einfluss der Betriebsbedingungen beschrieben.

Nach einer einleitenden Beschreibung zu den verwendeten Einheiten werden zunächst die gemessenen Druck- und Temperaturprofile der durchgeführten Versuchspunkte dargestellt. Es folgt die Beschreibung des Umsatzes festen Kohlenstoffs an Hand der entnommenen Proben im Siphon und der Flugasche sowie die Darstellung der Messung der Gaskonzentrationen (NO_x , CO, SO_2 sowie CO_2 und O_2).

4.1 Angabe von Konzentrationen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Konzentrationen der einzelnen Gasspezies im Rauchgas anzugeben. Im Folgenden werden die hier verwendeten kurz erklärt.

$y_{i,G,tr}$ in ppmv: Die Volumenkonzentrationen von NO_x , CO und SO_2 werden in ppmv bezogen auf das trockene Rauchgas angegeben. Dies entspricht beim vorhandenen Versuchsaufbau dem vom Gasanalysator ausgegebenen Wert.

$c_{i,G,tr}$ in $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3 \text{ i.N.}}$: Die Emissionen und deren Grenzwerte werden für NO_x , CO und SO_2 bei Großfeuerungsanlagen (thermische Leistung $> 50 \text{ MW}_{th}$) als Konzentrationen im trockenen Rauchgas in $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ im Normzustand angegeben [19]. Um eine Verfälschung durch Verdünnungseffekte auszuschließen, werden die Konzentrationen auf einen Bezugssauerstoffgehalt umgerechnet, der bei Großfeuerungsanlagen fester Brennstoffe in Deutschland bei $y_{\text{O}_2,G,tr,Bezug} = 6 \text{ Vol.-%}$ liegt. Die auf den Bezugssauerstoffgehalt korrigierte Konzentration lautet dann

$$c_{i,G,tr,Bezug} = c_{i,G,tr,Messung} \cdot \frac{21 \text{ Vol.-%} - y_{\text{O}_2,G,tr,Bezug}}{21 \text{ Vol.-%} - y_{\text{O}_2,G,tr,Messung}} \quad (4.1)$$

Der Formel ist eine Eingangssauerstoffkonzentration von 21 Vol.-% zu Grunde gelegt. Während bei der Luftfeuerung einem Restsauerstoffgehalt eindeutig eine Luftzahl zugeordnet werden kann, ist dies wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben bei der Oxy-Fuel-Verbrennung nicht der Fall. Neben der Notwendigkeit die Eingangssauerstoffkonzentration in der Formel zu ändern, ist daher zudem fraglich, ob der gleiche Bezugssauerstoffgehalt für alle Eingangssauerstoffkonzentrationen maßgeblich ist. Daher ist die Umrechnung auf einen Bezug bei der Oxy-Fuel-Verbrennung nicht sinnvollerweise möglich und es wird auf eine Umrechnung verzichtet. Die Angabe in $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3 \text{ i.N.}}$ wird dennoch, ohne Umrechnung auf einen Bezug, verwendet, um die Konzentrationen $c_{i,G,tr}$ im Versuch neben den Messungen anderer Forschungsgruppen auch mit denen großtechnischer Feuerungsanlagen vergleichen zu können. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass ein direkter Vergleich nur eingeschränkt möglich ist, da der Wert aufgrund fehlender Korrektur Verdünnungseffekte mit einschließt. Ohne die Umrechnung auf einen Bezugssauerstoffgehalt unterscheiden sich $y_{i,G,tr}$ und $c_{i,G,tr}$ nur um den Faktor der Dichte im Normzustand (Tabelle A.1) und können somit mit Hilfe einer zweiten Ordinatenachse in einem Diagramm dargestellt werden.

$\eta_{i,G}$ in %: Die Gaskonzentrationen können auch als Konversionsgrad angegeben werden und beziehen so die Stoffmenge eines Produkts auf das Ausgangselement, z.B. NO_x auf den im Brennstoff enthaltenen Stickstoff.

Aufgrund der niedrigen Verbrennungstemperaturen ist der bei der Wirbelschichtverbrennung entstehende Anteil an thermischem NO_x vernachlässigbar gering (Kapitel 2.3.3). Die Verwendung der Bezeichnung Konversionsgrad beinhaltet also die Annahme, dass die Quelle der Stickoxide ausschließlich der im Brennstoff enthaltene Stickstoff ist. Zur Berechnung wird der Stoffmengenstrom an Stickoxiden im Rauchgas auf den mit dem Brennstoff zugegebenen Stickstoffstrom bezogen. Der so angegebene Wert ist daher unabhängig von Verdünnungseffekten im Rauchgas und ermöglicht, wenn erforderlich oder hilfreich, eine verdünnungsfreie Darstellung der Ergebnisse.

Um die beiden oben erwähnten Stoffströme berechnen zu können, wird für jeden der Ströme jeweils der Gesamtstrom sowie die Konzentration darin benötigt (siehe auch Tabelle A.1). Daher werden zusätzlich zur gemessenen Konzentration $y_{i,G,tr}$ noch der trockene Rauchgasstrom benötigt, sowie der Gehalt des Stoffes i im Brennstoff als auch der dosierte Brennstoffmassenstrom. Aufgrund der Verwendung zusätzlicher gemessener Größen entsteht hier ein erheblich höherer Aufwand für die Berechnung, hinzu kommt dass sich z.B. ein Fehler bei der Bestimmung des Rauchgasvolumenstroms auf den Konversionsgrad fortpflanzt.

Der Konversionsgrad wird neben den Stickoxiden nur noch für Schwefeldioxid verwendet.

Hier wird an Stelle des Konversionsgrades allerdings der Entschwefelungsgrad als

$$\eta_{S,G} = 1 - \eta_{SO_2,G} \quad (4.2)$$

angegeben. Bei den Kohlenmonoxidkonzentrationen wird auf die Umrechnung als Konversionsgrad verzichtet, da für die Betrachtung des Umwandlungsgrades des Kohlenstoffs der Gehalt organischen Kohlenstoffs in der Flugasche die zu betrachtende Größe darstellt.

$e_{i,G}$ in $\frac{\text{mg}}{\text{MJ}}$: Dieser Wert bezieht die Gasspezies im Rauchgas auf den Energiegehalt des dafür gefeuerten Brennstoffes. Diese Größe weist die gleichen Eigenschaften wie der zuvor beschriebene Konversionsgrad auf. Die Berechnung verläuft ähnlich; an Stelle des Massenanteils der Spezies i im Brennstoff wird der Heizwert benötigt. Die Berechnung ist ebenfalls in Tabelle A.1 dargestellt. Dieser Wert ist weniger bildlich vorstellbar als der Konversionsgrad, erlaubt jedoch den Vergleich mit Werten bestehender Großfeuerungsanlagen sowie anderer Forschungsgruppen, da besonders im angelsächsischen Bereich eine Angabe in $\frac{\text{mg}}{\text{MJ}}$ üblich ist. Obwohl das Rauchgas am Ausgang der Brennkammer bei der CO_2 -Abscheidung zunächst keine Emission darstellt, wird die Größe $e_{i,G}$ wie gewohnt als Emissionsfaktor bezeichnet.

Die beiden Größen $\eta_{i,G}$ und $e_{i,G}$ unterscheiden sich nur um einen festen Faktor voneinander. Daher ist es möglich, beide in einem Diagramm mit zwei Ordinatenachsen darzustellen.

Da sich jeweils zwei Größen nur um einen konstanten Faktor voneinander unterscheiden und somit identische Trends liefern, werden im Folgenden $y_{i,G,tr}$ und $c_{i,G,tr}$ als *Konzentrationen* bezeichnet, die Werte $\eta_{i,G}$ und $e_{i,G}$ je nach betrachteter Gasspezies als *Konversionsgrad*, *Entschwefelungsgrad* oder *Emissionsfaktor*. Alle Angaben beziehen sich auf das Rauchgas am Ausgang der Brennkammer nach dem Abgang der Rauchgasrezirkulation (Nummer **4** in Abbildung A.1). Es werden die Messwerte der Gasprobennahme vor Abgang der Rauchgasrezirkulation verwendet (Nummer **3** in Abbildung A.1), da sich die Gaskonzentrationen beider Stellen nicht voneinander unterscheiden.

4.2 Druckprofil

Aus der Messung der Drücke in einem Wirbelschichtreaktor ist es möglich, das Inventar des Reaktors zu berechnen. Das fluidisierte Feststoffinventar verhält sich wie eine Flüssigkeit, die Gewichtskraft abzüglich der Auftriebskraft im Gas erzeugt hier einen Druckverlust [73]

$$\frac{\Delta p}{H} = (1 - \epsilon) \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g \quad (4.3)$$

Unter Vernachlässigung der Gasdichte ($\rho_s \gg \rho_g$) lässt sich die Gleichung umstellen zur Berechnung der Bettmasse in einem Teil des Reaktors

$$M_s = \frac{\Delta p \cdot A}{g} \quad (4.4)$$

Ein beispielhaftes Druckprofil der Versuchsanlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Über den Druckverlust $p_A - p_B$ lässt sich die Masse in der Brennkammer bestimmen. Die Druckdifferenzen $p_D - p_E$ und $p_D - p_C$ beschreiben die Masse im Siphon. Für die Berechnung der Masse wird die Querschnittsfläche benötigt. Bei einer Veränderung des Querschnitts über der Höhe müssen dementsprechend die Druckdifferenzen über Abschnitte gleichen Querschnitts bestimmt werden. Das aus der Druckmessung berechnete Gesamtinventar für alle Versuchspunkte ist in den Tabellen D.11 und D.12 zu finden.

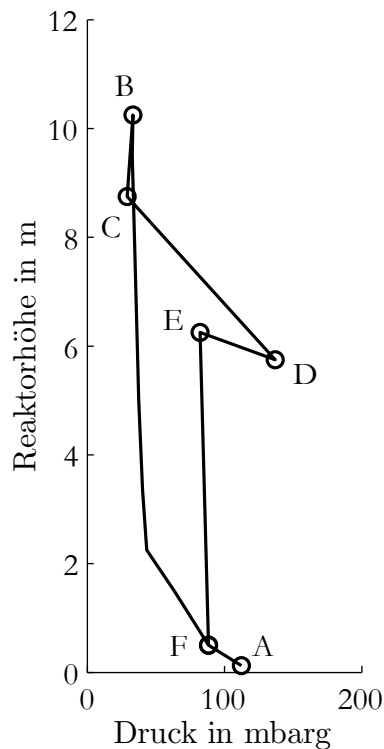


Abbildung 4.1: Druckprofil der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung: A-B: Druckverlust über die Brennkammer, B-C: Druckverlust über den Zyklon, C-D-E: Druckverlauf über Fallrohr des Zyklons, Siphon und Wehr des Siphons, E-F: Druckverlauf von Wehr des Siphons bis Eintritt Brennkammer

4.3 Einfluss der Parameter auf das Temperaturprofil

Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, stellt die Verbrennungstemperatur eine der untersuchten Haupteinflussgrößen dar. Der Wert der Referenztemperaturmessung als charakteristische Verbrennungstemperatur wird für alle folgenden Betrachtungen bezüglich des Temperatureinflusses verwendet. Ergänzend dazu wird in diesem Abschnitt das Verhalten des Temperaturprofils über die Brennkammerhöhe beschrieben. Die genauen Positionen und Bezeichnungen der Messstellen befinden sich im Anhang in Tabelle B.6.

Eine Änderung des Sauerstoffüberschusses führt zu keiner messbaren Änderung im Temperaturprofil, weshalb im Folgenden die Profile für eine Sauerstoffzahl von 1,15 dargestellt werden. Die gemessenen Temperaturprofile aller untersuchten Versuchspunkte befinden sich im Anhang in Tabelle D.7. In Abbildung 4.2 sind die Temperaturprofile nach Verbrennungstemperaturen unterteilt dargestellt. Zur Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration und zur Senkung der Temperatur ist eine Erhöhung der Kühlleistung erforderlich, was mit einem zusätzlichen Einführen von Kühlstäben an der Oberseite der Brennkammer verbunden ist. Der hieraus resultierende Temperaturabfall in Richtung steigender Kühlleistung ist für alle gezeigten Temperaturprofile deutlich zu erkennen.

Zusätzlich ist ein Anstieg der Feuerungswärmeleistung für höhere Oxy-Fuel-Fälle mit einer Erhöhung der maximalen Brennkammertemperatur im Bereich der Tertiärgaseindüsung zu erkennen. Ober- und unterhalb der Brennkammermitte ist ebenfalls eine Temperaturerhöhung festzustellen. Auf Basis der Gehalte an Koks in Bett- und Flugasche (siehe Kapitel 4.4) ist von einer unveränderten Verteilung der Wärmefreisetzung über die gesamte Brennkammerhöhe auszugehen. Die bei steigender Feuerungswärmeleistung notwendige zusätzliche Wärmeabfuhr erfolgt jedoch punktuell im oberen Teil über die Kühlstäbe. Eine Temperaturabsenkung durch das gekühlte Bettmaterial erfolgt über interne und externe Rezirkulation. Die Versuchspunkte bei 910 °C benötigen am wenigsten Kühlung und weisen daher die gleichmäßigsten Temperaturprofile auf, es wurden allerdings bei dieser Temperatur keine OXY40-Versuchspunkte durchgeführt.

Eine Vergleichmäßigung des Temperaturprofils lässt sich über eine bessere Verteilung des gekühlten Bettmaterials über die Reaktorhöhe erreichen. Auch ein erhöhter Wärmeübergang vom Gas an die Partikel des Bettmaterials sollte vergleichmäßigend wirken. Die Verwendung feineren Bettmaterials stellt hier die am einfachsten zu realisierende Möglichkeit dar. Dies erhöht die an das Bettmaterial übertragene Wärmemenge sowie bei gleichbleibender Leerrohrgeschwindigkeit die Feststoffkonzentration im oberen Teil der Brennkammer. Auch eine Änderung der Gasstufung kann in begrenztem Maße zu einer größeren Feststoffkonzentration im oberen Brennkammerbereich führen.

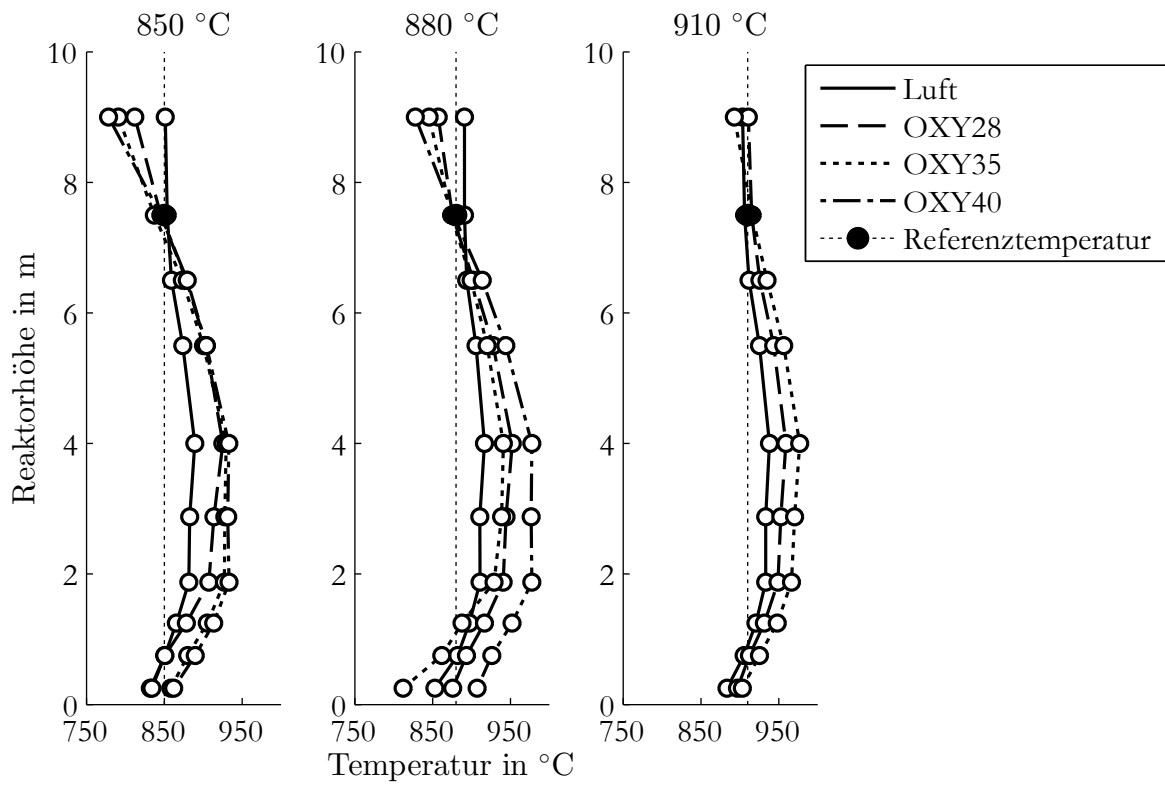


Abbildung 4.2: Temperaturprofile für $n_{BK} = 1,15$ sortiert nach Temperaturen.

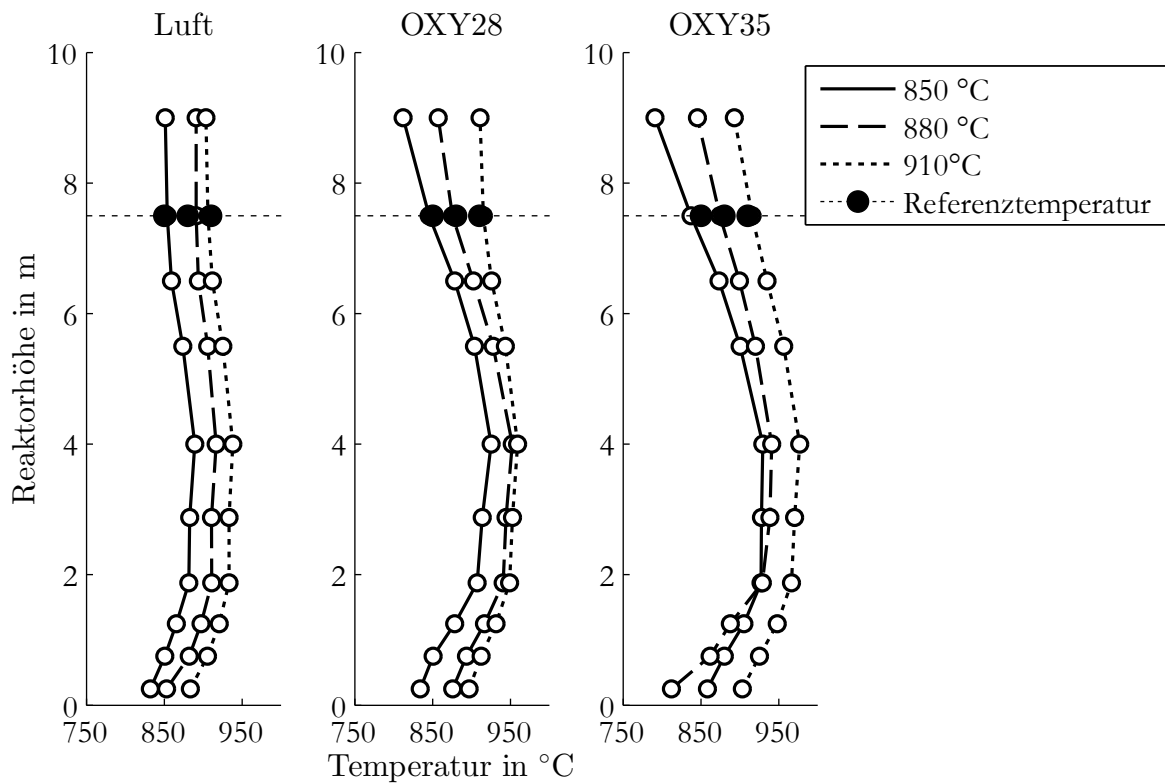


Abbildung 4.3: Temperaturprofile für $n_{BK} = 1,15$ sortiert nach Eingangssauerstoffkonzentrationen.

Obwohl die Temperaturen über die Brennkammerhöhe von der Referenztemperatur abweichen, lässt sich für alle Eingangssauerstoffkonzentrationen feststellen, dass eine Erhöhung der Referenztemperatur immer auch eine Erhöhung aller anderen Temperaturen zur Folge hat (siehe Abbildung 4.3). Eine Erhöhung oder Verringerung der Verbrennungstemperatur bildet daher immer auch die Veränderung des gesamten Temperaturprofils ab.

4.4 Einfluss der Parameter auf den Umsatz festen Kohlenstoffs

Die Flugstaubproben und die Proben aus dem Siphon werden auf die in Kapitel 3.2.3 beschriebene Art und Weise entnommen und im Anschluss an die Versuchswoche analysiert. Es wird der TOC-Gehalt, also der Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Flugstaubproben, bestimmt. Hierbei handelt es sich um festen unverbrannten Kohlenstoff, der auf Grund der geringen Korngröße nicht im Zyklon abgeschieden wird und die Brennkammer verlässt. Ein Teil dieser Partikel kann aus dem Feinanteil der dosierten Kohle stammen, der nach dem ersten Durchgang die Brennkammer verlässt. Einen weiteren Teil stellen Partikel dar, die durch fortschreitenden Ausbrand so sehr an Größe verloren haben, dass sie nicht mehr im Zyklon abgeschieden werden können. Nach Zelkowski [106] stellen Partikel nahe der Trenngrenze des Zyklons den größten Anteil fester Kohlenstoffverluste dar. Aus Gleichung 3.9 ist ersichtlich, dass der TOC-Gehalt neben der Menge an ausgetragenen Kohlenstoff auch vom Aschegehalt der Kohle abhängig ist. Für die Untersuchungen mit der gleichen Kohle genügt daher der Gehalt organischen Kohlenstoffs, um eine Aussage über die Größe der Verbrennungsverluste treffen zu können. Um eine allgemeingültigere Darstellung zu erhalten, wird aus den Analysenergebnissen der Feuerungsverlust nach Gleichung 3.14 berechnet.

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, bleiben größere Partikel zunächst in der Wirbelschicht bis sie durch fortschreitenden Ausbrand so klein werden, dass sie am Ende der Brennkammer nicht abgeschieden werden. Hieraus ergibt sich im Gleichgewicht aus Kohledosierung, Kohleabbrand und Austrag festen Kohlenstoffs mit der Flugasche ein konstantes Inventar festen Kohlenstoffs. Dieses kann durch die Analyse des TOC-Gehaltes im Siphon bestimmt werden. Dieser TOC-Gehalt ist repräsentativ für das umlaufende Bettmaterial am Ende der Brennkammer und in der Feststoffrückführung. Im unteren Teil der Brennkammer ist ein deutlich höherer TOC-Gehalt zu erwarten, da sich hier zunächst grobe Partikel ansammeln, deren Austragsgeschwindigkeit noch nicht erreicht ist.

Flugasche

Der Abbrand festen Kohlenstoffs nach Gleichung 2.19 ist vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Daher ist zunächst anzunehmen, dass eine Erhöhung des Sauerstoffüberschusses immer auch zu einer Verringerung des TOC-Gehaltes in der Flugasche führt. Die in Abbildung 4.4 aufgetragenen Werte lassen jedoch keinen ausgeprägten Zusammenhang zwischen Restsauerstoffgehalt und TOC-Gehalt erkennen. Unter zusätzlicher Berücksichtigung des CO_2 -Partialdruckes auf der Produktseite der Reaktion ergeben sich für die Luftfälle deutlich niedrigere CO_2 -Partialdrücke als für die Oxy-Fuel-Verbrennung. Alle Oxy-Fuel-Fälle weisen am Brennkammerende ähnlich hohe CO_2 -Konzentrationen auf. Auch bei jeweils getrennter Betrachtung dieser Versuchspunkte gleicher CO_2 -Partialdrücke ist an Hand der Darstellung kein Zusammenhang zwischen dem Gehalt festen Kohlenstoffs in der Flugasche und dem Restsauerstoffgehalt des Rauchgases zu erkennen.

Hier zeigt sich, dass für die vollständige Oxidation des festen Kohlenstoffs nicht genügend Verweilzeit im Reaktor zur Verfügung steht. Dies führt dazu, dass die Reaktion ihr Gleichgewicht nicht erreichen kann. Aufgrunddessen liefern Betrachtungen bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks keine sinnvolle Aussage. Unter der Annahme, dass sich feine Partikel, die vom Zyklon nicht abgeschieden werden, etwa mit Gasgeschwindigkeit bewegen, ergibt sich bei einer Brennkammerhöhe von 10 m und einer Leerrohrgeschwindigkeit von 5 m/s eine Verweilzeit von etwa 2 Sekunden. Bei einer Brennkammerhöhe für Großfeuerungen von 30 m und höher [25] ergibt sich folglich eine mindestens drei mal so große Verweilzeit für feine Partikel und das Gas. Eine Versuchsanlage erlaubt zwar durch ihre Flexibilität die Untersuchung verschiedener Feuerungseinstellungen, allerdings lässt sich die Verweilzeit einer Feuerung nicht skalieren [74], was zu einem schlechteren Feststoffausbrand führen kann.

Unter der Annahme zu geringer Verweilzeit als bestimmende Einflussgröße für die auftretenden TOC-Gehalte zeigt sich zudem der Einfluss der Kühlstäbe. Diese werden je nach benötigter Kühlleistung in den Reaktor eingeführt. Zunächst wird ein Kühlstab auf einer Länge von etwa 2,5 m eingeführt. Wird weitere Kühlung benötigt, werden zusätzliche Kühlstäbe verwendet. Durch die Kühlung mit Wasser werden hier kalte Oberflächen in den Reaktor eingeführt, die die Reaktion im oberen Brennkammerbereich deutlich verlangsamen oder komplett unterbinden können und somit die Verweilzeit unter Feuerungsbedingungen weiter verkürzen. Die abgeführte Wärmemenge kann über den Kühlwassermassenstrom sowie Vor- und Rücklauftemperatur bestimmt werden. In Abbildung 4.5 ist der TOC-Gehalt in

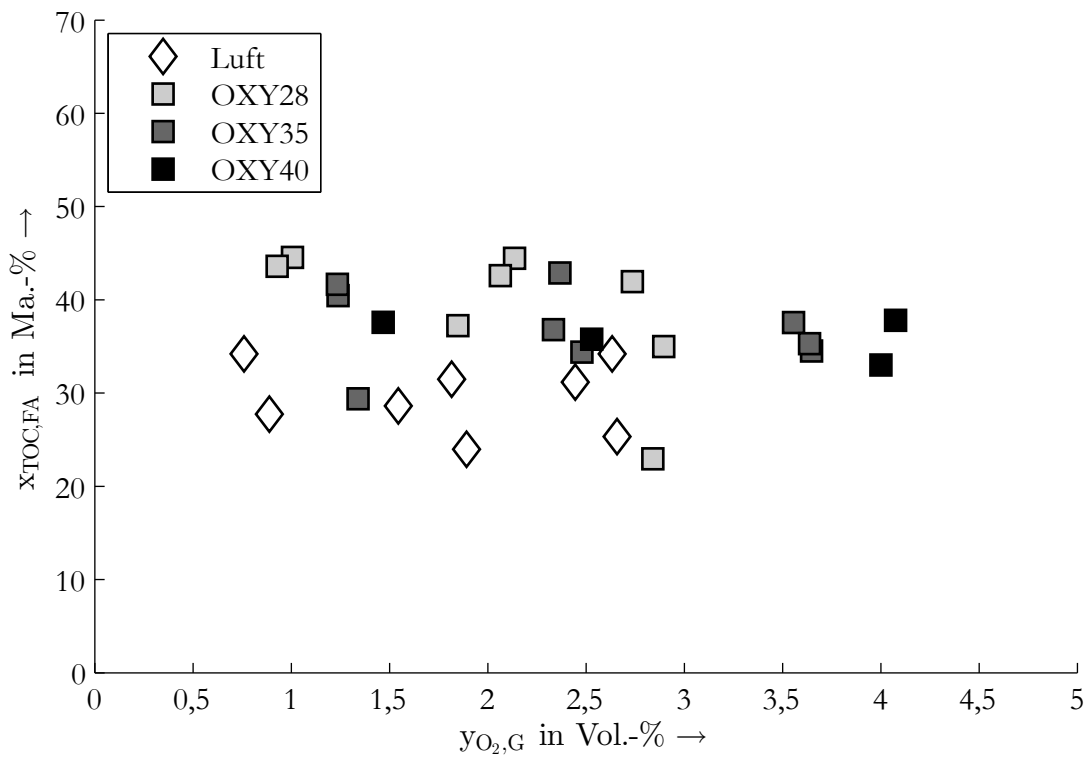


Abbildung 4.4: Gehalt organischen Kohlenstoffs in der Flugasche aufgetragen über dem Restsauerstoffgehalt

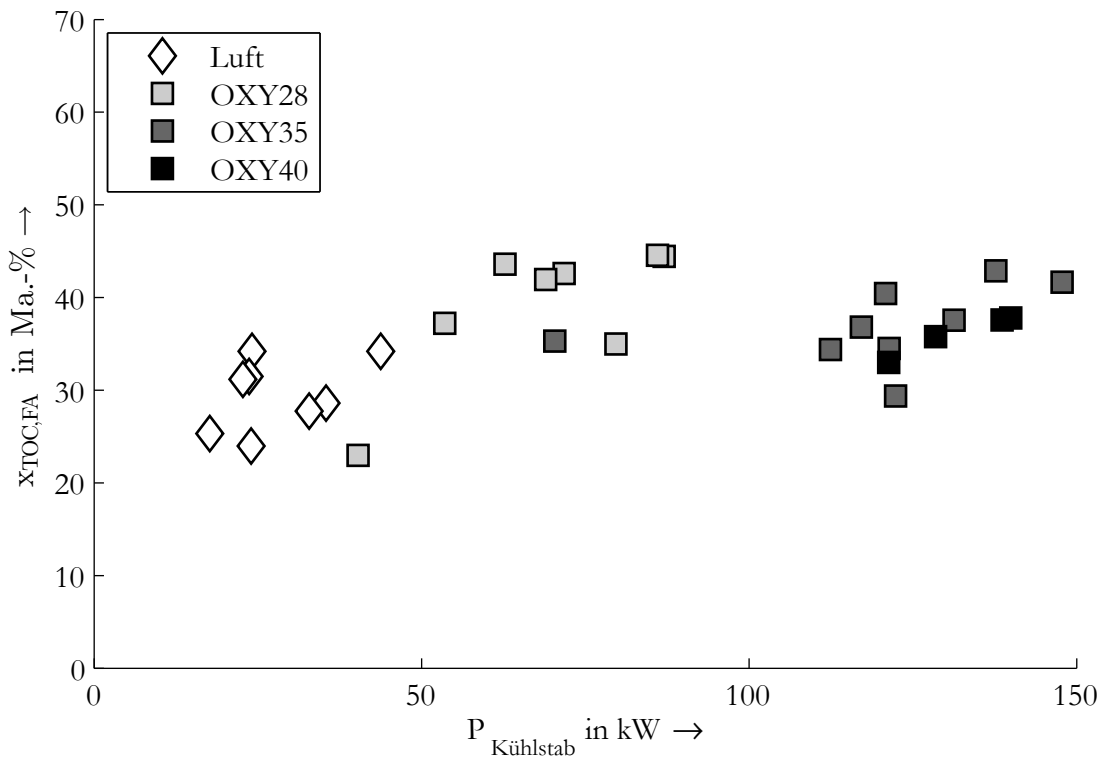


Abbildung 4.5: Gehalt organischen Kohlenstoffs in der Flugasche aufgetragen über der abgeführten Wärme der Kühlstäbe

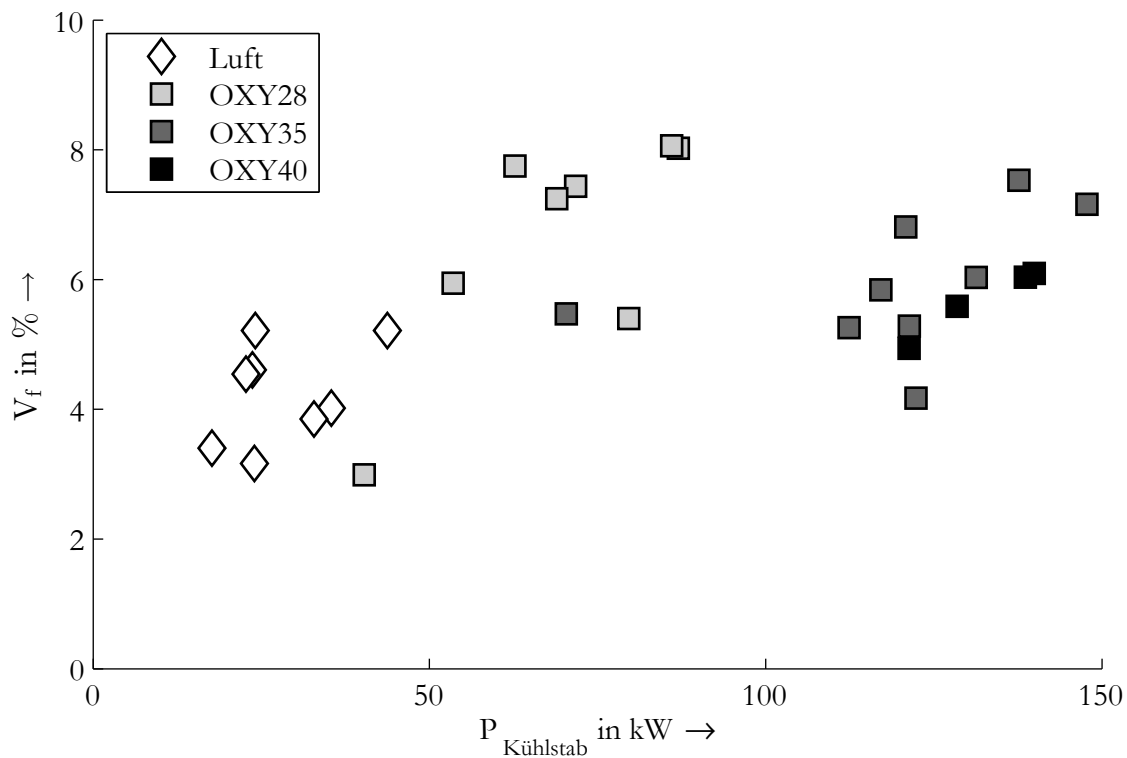


Abbildung 4.6: Feuerungsverluste V_f aufgetragen über der abgeführten Wärme der Kühlstäbe

der Flugasche über der Kühlleistung aufgetragen. Niedrige TOC-Gehalte bis etwa 20 Ma.-% liegen nur bei geringer Kühlleistung bis etwa 50 kW vor. Oberhalb dieser Kühlleistung betragen die TOC-Gehalte 30 Ma.-% oder höher.

Nachdem der erste Kühlstab in den Reaktor eingeführt wurde, werden zwecks zusätzlicher Kühlung, z.B. für höhere Oxy-Fuel-Fälle, weitere Kühlstäbe und damit mehr kalte Flächen in den oberen Teil der Brennkammer eingeführt. Die Länge des von der Kühlung beeinflussten Bereiches über die Brennkammerhöhe ändert sich jedoch nicht. Es ist bei der weiteren Erhöhung der Kühlleistung kein weiterer Anstieg der TOC-Gehalte zu erkennen. Ein Vergleich zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Atmosphäre ist hier auf Grund des Einflusses der Kühlstäbe nicht ohne weiteres möglich. Es lässt sich jedoch feststellen, dass bei alleiniger Betrachtung der Oxy-Fuel-Fälle ein Anstieg der Eingangssauerstoffkonzentration und der damit verbundenen zusätzlichen Kühlung die auftretenden Feuerungsverluste nicht weiter erhöht. Ob dies durch die sich nicht weiter verändernde Länge des Kühlbereichs geschieht oder der verstärkte Umsatz festen Kohlenstoffs im unteren Brennkammerbereich durch Vergasungsreaktionen bei höherem Bett-TOC-Gehalt (siehe nächster Abschnitt) der Quenchwirkung der Kühlstäbe entgegenwirkt, ist an Hand der Versuche nicht festzustellen. Es lässt sich jedoch trotz kurzer Brennkammer und Kühlstäben feststellen, dass eine Erhö-

hung der Eingangssauerstoffkonzentration im Oxy-Fuel-Fall keine höheren Feuerungsverluste zur Folge hat. Ein positiver Einfluss der Gastmosphäre bei der Oxy-Fuel-Verbrennung, also erhöhter Umsatz festen Kohlenstoffs durch Boudouard- und heterogene Wassergasreaktion konnte im Rahmen der Versuche nicht ermittelt werden.

Unter Berücksichtigung gleicher Feuerungsverluste ist bei einer Erhöhung der Feuerungswärmeleistung zudem keine Änderung des TOC-Gehaltes in der Flugasche zu erwarten, da sich der dosierte Aschemassenstrom und der Massenstrom festen Kohlenstoffs, der die Brennkammer verlässt, in gleichem Maße erhöhen. Zum besseren Vergleich der im Rahmen der Versuche festgestellten Kohlenstoffverluste sind in Abbildung 4.6 zusätzlich zu den TOC-Gehalten der Flugasche noch die nach Gleichung 3.14 bestimmten Feuerungsverluste dargestellt.

Siphon

In Abbildung 4.7 ist der Koksanteil im umlaufenden Bettmaterial über dem Restsauerstoffgehalt im Rauchgas dargestellt. Da die untersuchten Proben repräsentativ für das Bettmaterial am Ende der Brennkammer sind, ist zu erwarten, dass der TOC-Gehalt ebenfalls mit steigendem Sauerstoffüberschuss abnimmt. Wie auch bei den Flugstaubproben ist dieser Zusammenhang hier nicht erkennbar. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass ein verringerter Umsatz festen Kohlenstoffs im Bettmaterial am Brennkammerende durch die Kühlstäbe stattfindet. Wie auch bei den Flugascheproben ist daher in Abbildung 4.9 der TOC-Gehalt im Siphon über der Kühlleistung aufgetragen. Hier ist ein Anstieg mit steigender Kühlleistung zu erkennen. Bei der Untersuchung des TOC-Gehaltes im Bettmaterial sind jedoch weitere Zusammenhänge zu berücksichtigen.

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, erhöhen sich bei einem Anstieg der Feuerungswärmeleistung sowohl ein- als auch ausgehende Kohlenstoffmassenströme gleichermaßen. Unter der Annahme gleichen Kohlenstoffumsatzes und gleicher mittlerer Verweilzeit erhöht sich damit auch die absolute Masse des festen Kohlenstoffs im Bettmaterial. Da für alle Versuche eine konstante Masse als Reaktorinventar verwendet wurde, ist zunächst zu erwarten, dass eine Erhöhung des Kohlemassenstroms zu einem Anstieg des TOC-Gehalts führt. Auf Grund der größeren Konzentration festen Kohlenstoffs besteht jedoch die Möglichkeit, dass der Umsatz festen Kohlenstoffs aller in Kapitel 2.3.2 aufgezeigten Reaktionen schneller abläuft. Dies wirkt dem Anstieg des TOC-Gehalts im Bettmaterial entgegen. Es ist festzuhalten, dass bei sich nicht änderndem Kohlenstoffumsatz der TOC-Gehalt bei steigender Feuerungswärmeleistung nahezu linear ansteigt. Der Ablauf von Boudouard- und heterogener

Wassergasreaktion schwächt dies möglicherweise ab. In Abbildung 4.8 ist daher zusätzlich der TOC-Gehalt der Siphonproben über der Feuerungswärmeleistung dargestellt. Es ist, wie zu vermuten war, ein Anstieg bei einer Erhöhung des Kohlemassenstroms zu erkennen. In welchem Maß der Anstieg tatsächlich durch einen erhöhten Kohlenstoffumsatz abgeschwächt wird, ist an Hand der Versuchsdaten nicht zu ermitteln. Ein nennenswert erhöhter Umsatz ist jedoch nicht zu erkennen.

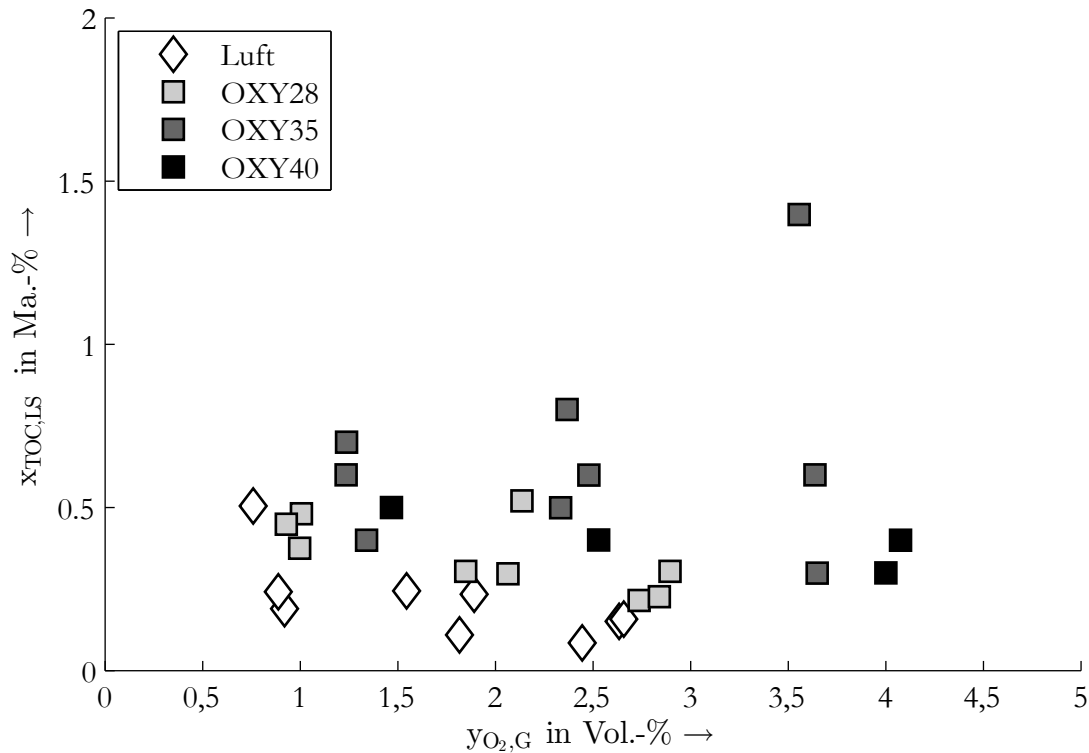


Abbildung 4.7: Gehalt organischen Kohlenstoffs im Bettmaterial aufgetragen über dem Restsauerstoffgehalt

Zusammenfassung

Während bei der Luftverbrennung etwa 79 Vol.-% des Fluidisierungsgases aus Stickstoff bestehen, besteht bei der Oxy-Fuel-Verbrennung ein Großteil aus CO_2 und Wasserdampf. Hierdurch besteht die Möglichkeit, dass durch die Fluidisierung mit rezirkuliertem Rauchgas ein zusätzlicher Teil des festen Kohlenstoffs durch die Boudouard- und die heterogene Wassergasreaktion umgesetzt wird. Die Untersuchungen haben jedoch keinen erhöhten Kohlenstoffumsatz durch Vergasung im reduzierenden Bereich aufzeigen können, welcher im Oxy-Fuel-Fall zu einem besseren Ausbrand als im Luftfall führt. Auch die in Kapitel 4.6 gemachten Beobachtungen lassen diesen Schluss zu. Die Folgerungen stimmen mit der Aus-

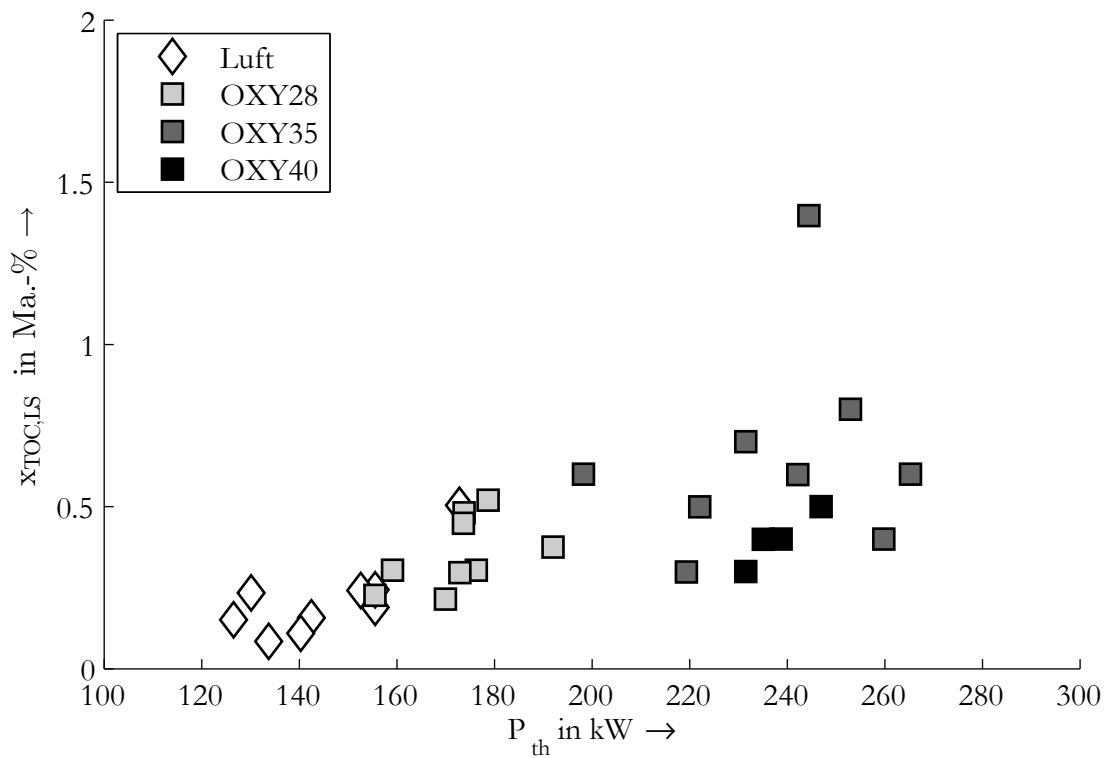


Abbildung 4.8: Gehalt organischen Kohlenstoffs im Bettmaterial aufgetragen über der Feuerungswärmeleistung

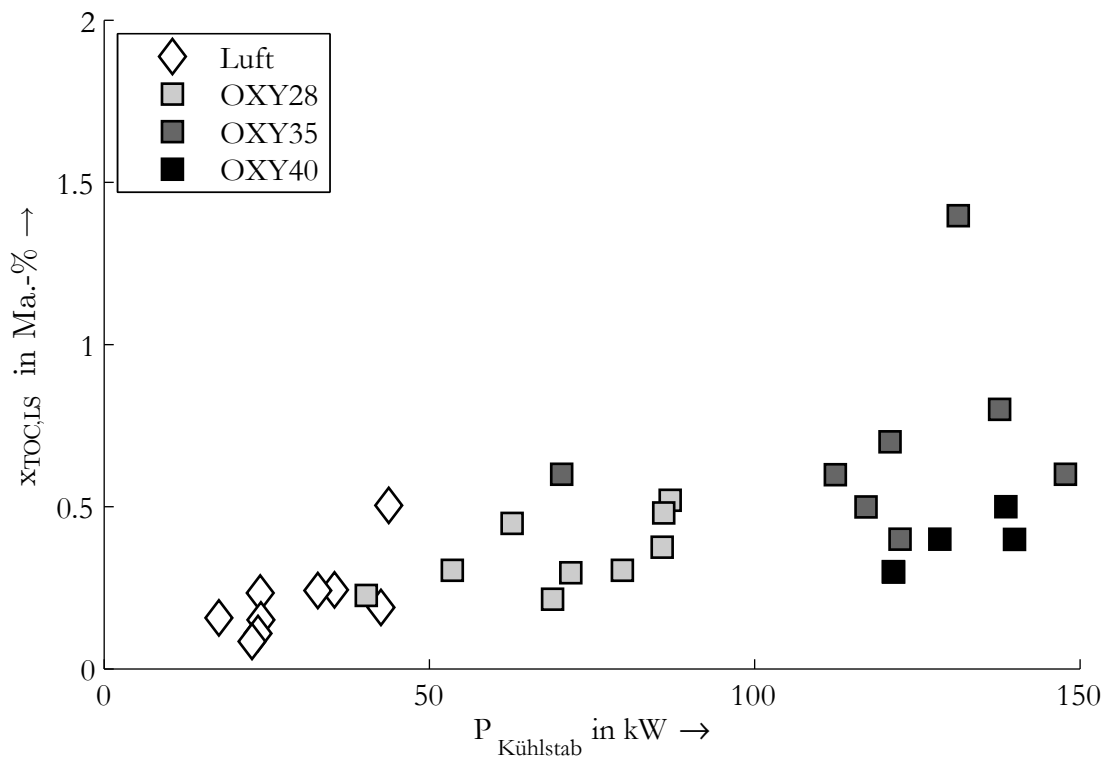


Abbildung 4.9: Gehalt organischen Kohlenstoffs im Bettmaterial aufgetragen über der abgeführten Wärme der Kühlstäbe

sage von Scala et al. [87] überein, die im Laborversuch den Anteil der Boudouard-Reaktion am Kohlenstoffumsatz als sichtbar aber nicht nennenswert beschreiben.

Auf Grund der geringen Höhe der Brennkammer der Versuchsanlage ist die kurze Verweilzeit feiner Partikel in der Brennkammer Haupteinflussfaktor auf den Ausbrand. Eine Untersuchung bezüglich des Einflusses des O_2 - als auch des CO_2 -Partialdruckes am Ausgang der Brennkammer ist daher nicht möglich. Die Verwendung der Kühlstäbe wirkt sich zusätzlich verweilzeitverkürzend und dementsprechend negativ auf den Ausbrand aus. Es zeigt sich jedoch, dass trotz steigender Kühlleistung bei höheren Oxy-Fuel-Fällen keine weitere Verschlechterung des Ausbrands stattfindet.

4.5 Einfluss der Parameter auf die NO_x -Konzentrationen

In diesem Kapitel werden die bei den Versuchen gemessenen Stickoxidkonzentrationen dargestellt und der Einfluss der Betriebsparameter untersucht. Ergänzend hierzu wird versucht, das Verhalten bezüglich der verschiedenen Einflussgrößen den im Grundlagenteil beschriebenen Mechanismen zuzuordnen. Angegeben werden immer die Konzentrationen und Konversionsgrade von NO_x .

In Abbildung 4.10 sind zunächst ohne weitere Unterteilung bezüglich Temperatur und Eingangssauerstoffkonzentration die im Versuch gemessenen Konzentrationen aller Versuchspunkte dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei der Oxy-Fuel-Verbrennung ähnlich hohe, bei einigen Punkten sogar höhere NO_x -Konzentrationen als bei der Luftverbrennung zu erwarten sind. Zudem zeigt sich hier bereits ein Trend, dass eine Erhöhung des Restsauerstoffs im Rauchgas zu einem vermehrten Auftreten von Stickoxiden führt. Auch bei Betrachtung der Konversionsgrade in Abbildung 4.11, die frei von Verdünnungseinflüssen sind, ist dieser Trend zu beobachten. Hier treten Konversionsgrade für die Oxy-Fuel-Verbrennung von bis zu 2 % auf. Die Konversionsgrade bei der Luftverbrennung liegen mit 2 % bis 5 % deutlich höher.

In den Abbildungen 4.12 und 4.13 sind für die Luftverbrennung und für die OXY28-Versuchsreihe die Konversionsgrade nach Verbrennungstemperaturen getrennt aufgetragen. Hier bestätigt sich der Einfluss des Sauerstoffüberschusses auf die Stickoxide bei sonst konstanten Betriebsparametern. Diese Trends sind auch für die hier nicht gezeigten anderen Oxy-Fuel-Fälle identisch.

An Hand der Abbildungen ist zudem deutlich der Einfluss der Verbrennungstemperatur auf

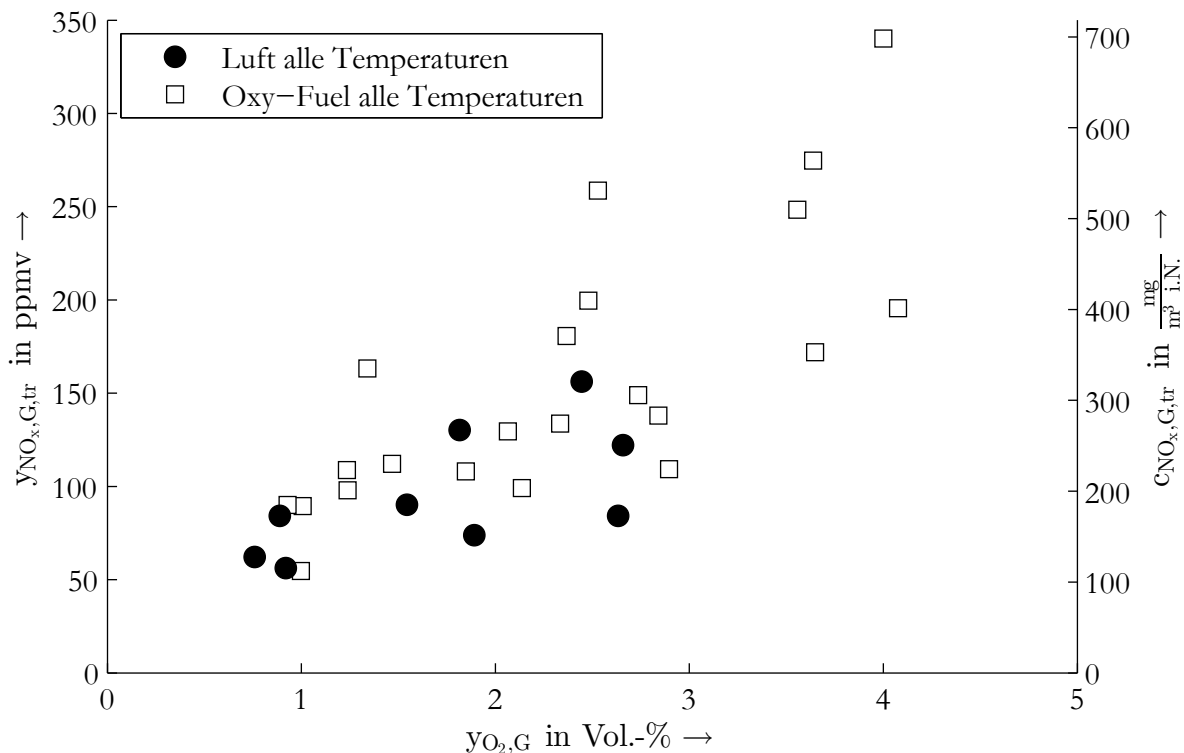


Abbildung 4.10: NO_x-Konzentrationen im Vergleich aller Versuchspunkte

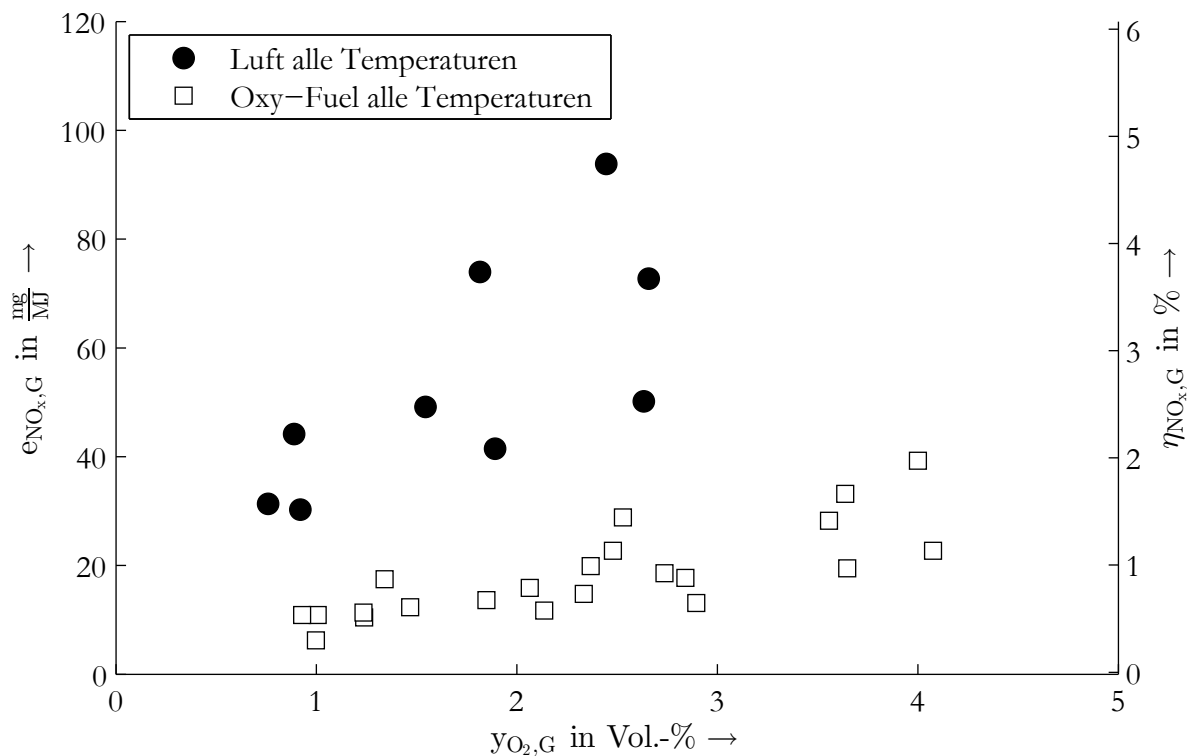
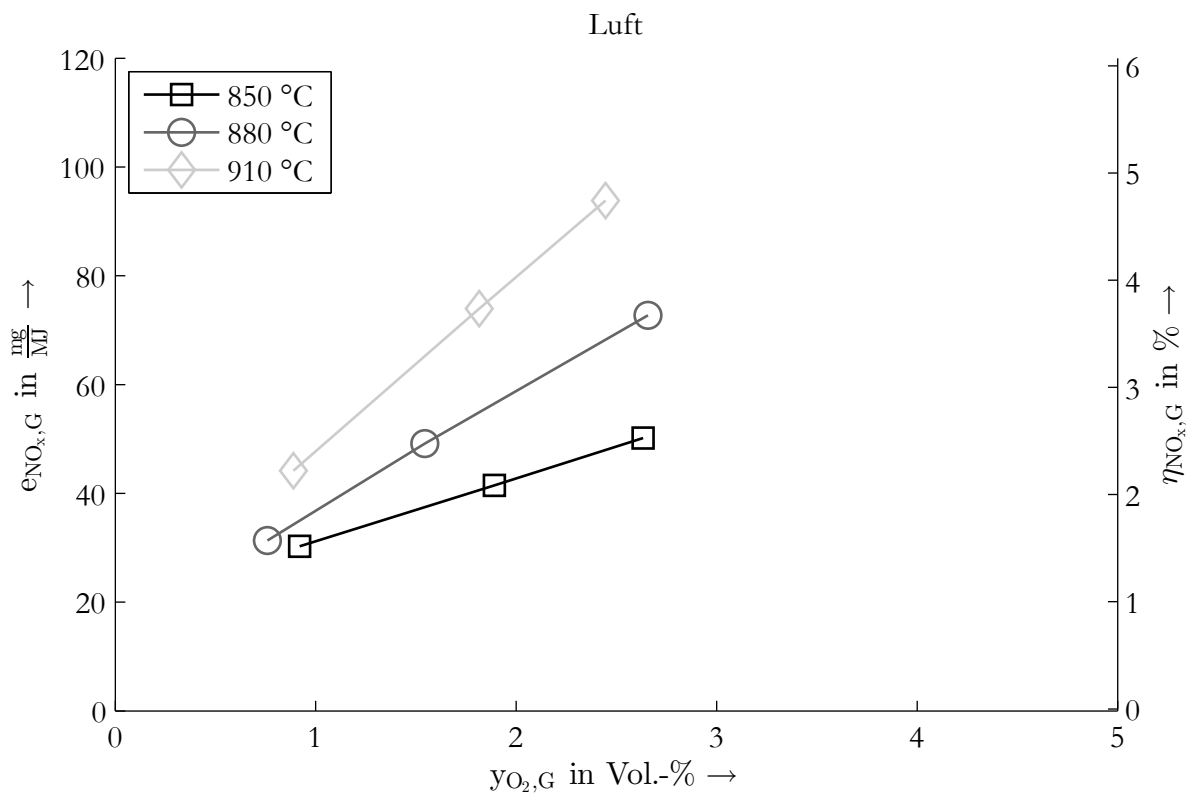
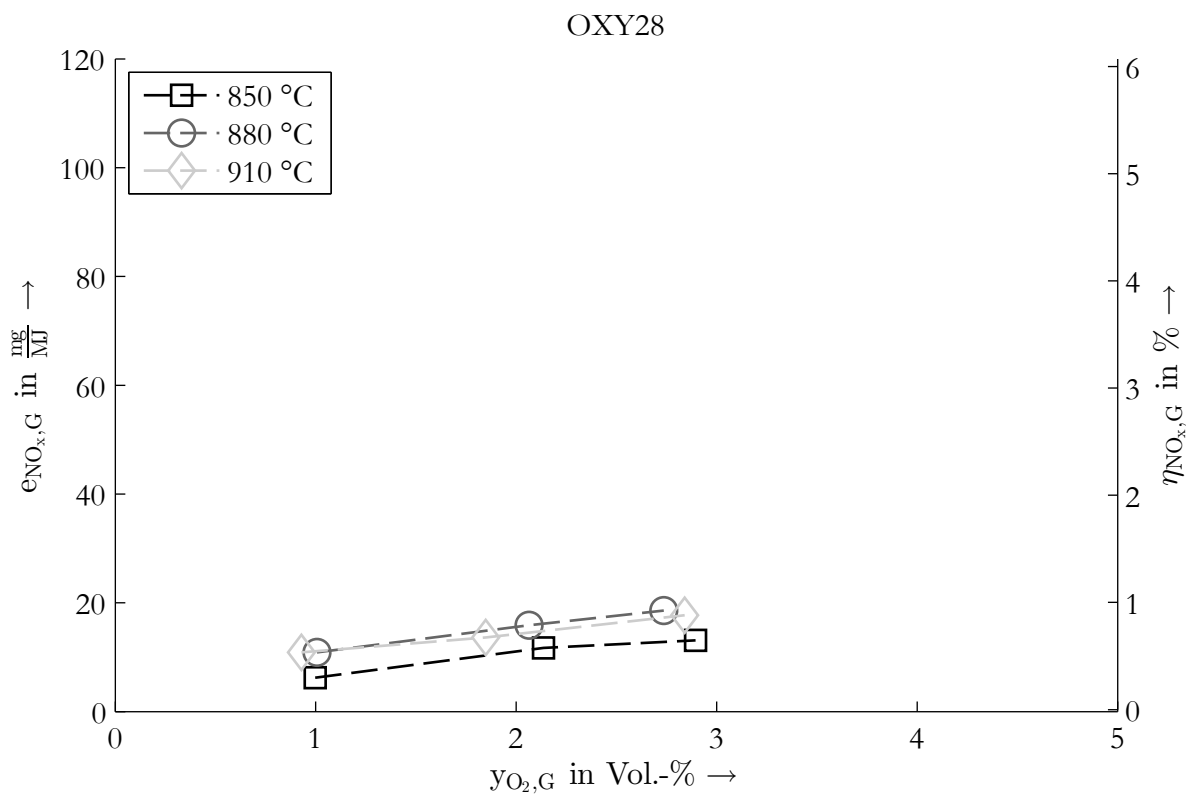


Abbildung 4.11: NO_x-Konversionsgrade im Vergleich aller Versuchspunkte

Abbildung 4.12: NO_x -Konversionsgrade bei der LuftverbrennungAbbildung 4.13: NO_x -Konversionsgrade bei der Oxy-Fuel-Verbrennung OXY28

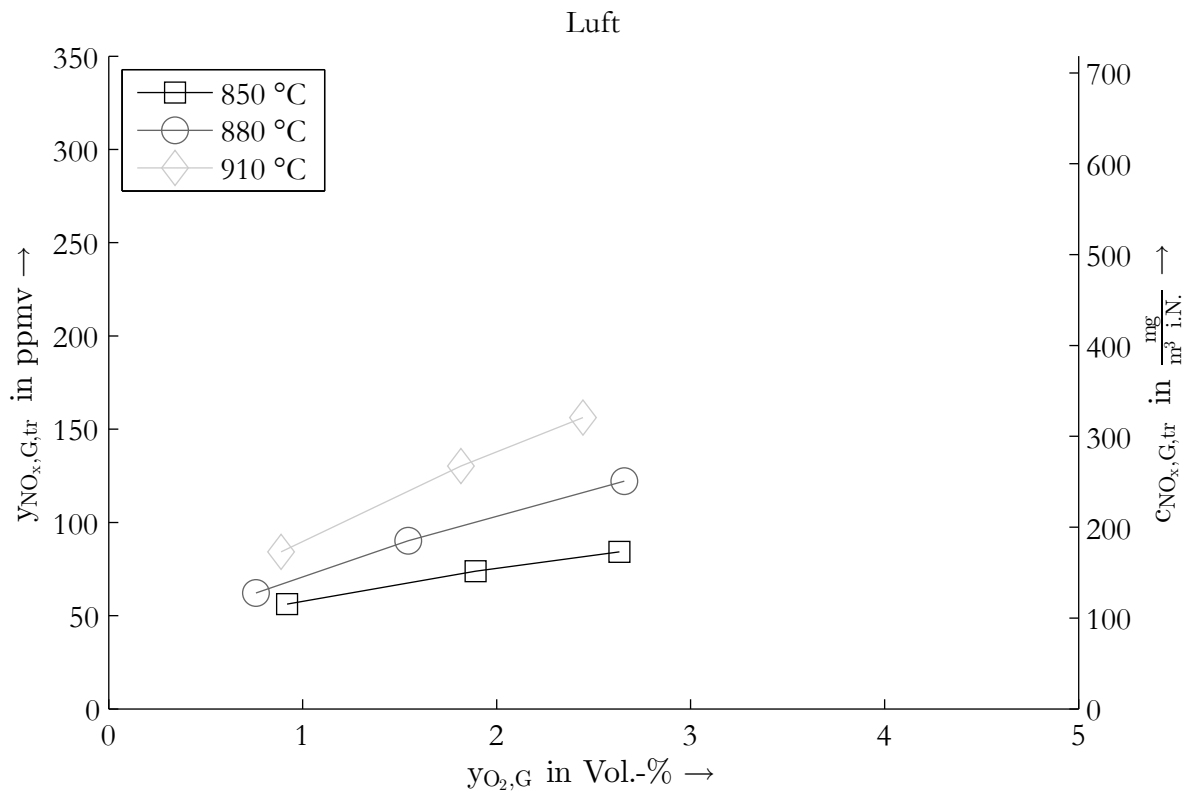
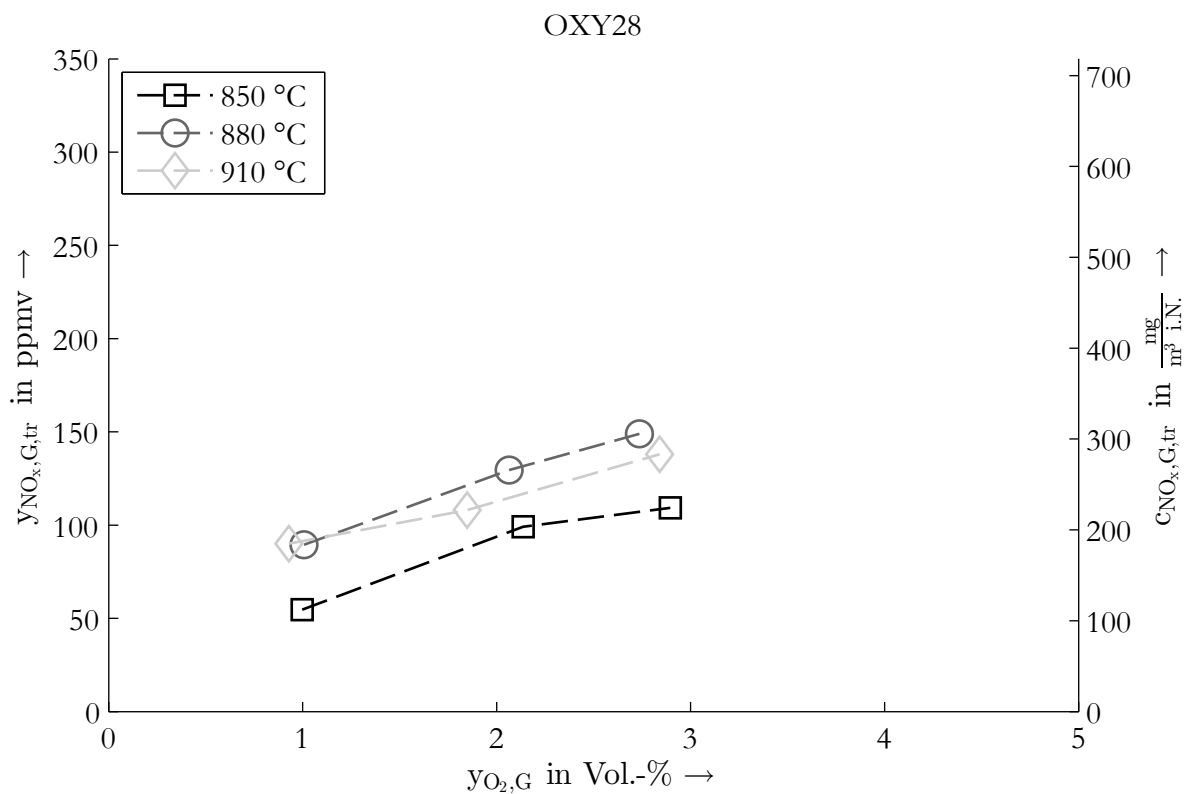
die Konzentration an Stickoxiden im Rauchgas ersichtlich. Bei der Oxy-Fuel-Verbrennung liegen die NO_x -Konzentrationen für die 880 °C- und 910 °C-Punkte auf etwa gleichem Niveau. Der Grund hierfür ist in den Temperaturprofilen in Abbildung 4.3 zu erkennen. Bei den OXY28-Versuchspunkten bei 880 °C und 910 °C unterscheiden sich zwar die Referenztemperaturen voneinander. Im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen liegen die Temperaturprofile dieser beiden Temperaturen hingegen deutlich dichter beieinander. Daher findet zumindest im unteren Reaktorbereich keine stark ausgeprägte Temperaturänderung statt. Dies bestätigt, dass die Reduzierung an festem Kohlenstoff bei unterstöchiometrischen Bedingungen den Haupteinfluss auf die Höhe der Stickoxidkonzentrationen hat [70]. Bei den OXY35-Punkten liegen die NO_x -Konzentrationen der 910 °C-Punkte wie zu erwarten über den 880 °C-Punkten. Die Abbildungen D.1 und D.2 hierzu sind in Anhang D zu finden.

Bei Betrachtung aller Verbrennungstemperaturvariationen ist die Bandbreite aller auftretender Stickoxidkonzentrationen bei der Luftverbrennung (Abbildung 4.14) ebenso groß wie bei den Oxy-Fuel-Versuchspunkten (Abbildung 4.15). Zusammenfassend lässt sich daher feststellen, dass der Einfluss der Verbrennungstemperatur auf das Auftreten von Stickoxiden bei der Luftverbrennung unverändert auch bei der Oxy-Fuel-Verbrennung gilt.

Während die Abbildungen 4.10 und 4.11 zunächst nur einen groben Überblick über den Einfluss der Oxy-Fuel-Verbrennung geben, wird im Folgenden der Einfluss genauer untersucht. Hierzu sind in den Abbildungen 4.16 und 4.17 die Konzentrationen und Konversionsgrade bei einer Temperatur dargestellt. Die in Abbildung 4.16 dargestellten Konversionsgrade zeigen hier, dass bei gleicher Verbrennungstemperatur der Konversionsgrad bei der Luftverbrennung in etwa doppelt so hoch ist wie der bei der Oxy-Fuel-Verbrennung. Die NO_x -Konzentrationen bei der Oxy-Fuel-Verbrennung liegen hingegen für alle untersuchten Fälle oberhalb der Werte bei der Luftverbrennung.

Bezüglich einer Änderung der untersuchten Versuchsparameter bei der Oxy-Fuel-Verbrennung ist zu erkennen, dass bei einem Anstieg der Eingangssauerstoffkonzentration sowohl die Konversionsgrade als auch die Konzentrationen der Stickoxide im Rauchgas deutlich ansteigen. Sowohl ein steigender Sauerstoffpartialdruck am Eintritt der Gaszufuhr in die Brennkammer als auch eine Verringerung der stickoxidmindernden Rauchgasrezirkulation kommen hierfür in Betracht.

Bei Gasspezies, die bei der Luft- und der Oxy-Fuel-Verbrennung in unveränderter Stoffmenge im Gas vorliegen, sind durch das Fehlen des Luftstickstoffs bei der Oxy-Fuel-Verbrennung die hieraus resultierenden Konzentrationen im Gas etwa vier bis fünf mal so hoch. Bei der Oxy-Fuel-Verbrennung halbiert sich der Konversionsgrad des Brennstoffstickstoffs. Beide Effekte bewirken in Summe, dass die NO_x -Konzentrationen im Oxy-Fuel-Betrieb größer

Abbildung 4.14: NO_x-Konzentrationen bei der LuftverbrennungAbbildung 4.15: NO_x-Konzentrationen bei der Oxy-Fuel-Verbrennung OXY28

sind als im Luftfall.

Im Vergleich von Luft- und Oxy-Fuel-Betrieb ist die Anwendung einer Rauchgasrezirkulation auf die Reduktion von Stickoxiden deutlich sichtbar. Die Auswirkung einer Änderung der Rauchgasrezirkulationsrate im Oxy-Fuel-Fall unterstreicht dies.

Ebenso ist eine verbesserte Reduktion von Stickoxiden bei einer Zunahme des Koksinventars zu erwarten [69, 70]. Dieser Einfluss erweist sich hier als deutlich schwächer. Bei einem Anstieg der Eingangssauerstoffkonzentration steigt hier zwar der Gehalt festen Kohlenstoffs im Bettmaterial (siehe Kapitel 4.4), die damit einhergehende Verringerung der Rauchgasrezirkulation ist jedoch deutlich dominanter und führt in Summe zu einem Anstieg der Stickoxidkonzentrationen.

4.6 Einfluss der Parameter auf die CO-Konzentrationen

In diesem Abschnitt wird das Auftreten von CO im Rauchgas bei verschiedenen Feuerungsparametern untersucht. Die CO-Konzentrationen gemessen im Rauchgas ergeben sich aus dem beim Umsatz vom Brennstoff entstehenden CO abzüglich eines Anteils, der im überstöchiometrischen Bereich oberhalb der Tertiärgaszufuhr zu CO₂ oxidiert wird.

In Abbildung 4.18 sind zunächst für alle Versuchspunkte, nur nach Verbrennungsumgebung sortiert, die CO-Konzentrationen über dem Restsauerstoffgehalt aufgetragen. Bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen im Rauchgas treten im Oxy-Fuel-Fall Konzentrationen bis über 2500 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ auf. Selbst bei hohem Sauerstoffüberschuss sind Werte bis zu 1500 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ zu beobachten. Die Konzentrationen im Luftfall liegen bei den hohen Sauerstoffüberschüssen unterhalb des Grenzwertes für die Emission von Großkraftwerken von 200 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ [19] wobei hier durch Umrechnen auf den Bezugssauerstoffgehalt (Gleichung 4.1) die Werte noch weiter sinken würden.

Betrachtet man die Emissionsfaktoren beider Feuerungsarten in Abbildung 4.19, sind vergleichbare Werte für Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung zu beobachten. In Abbildung 4.20 sind die CO-Konzentrationen für verschiedene Temperaturen bei der Luftverbrennung mit veränderter Skala auf der Ordinate dargestellt. Das abweichende Verhalten der 850 °C-Kurve ist hier auf nicht vergleichbare Versuchsbedingungen zurückzuführen. Mit steigendem Restsauerstoffgehalt ist ein verringerter Einfluss des Sauerstoffüberschusses auf die Minderung der CO-Konzentration zu beobachten. Dieses Verhalten hängt von der Verbrennungstemperatur ab. Ist diese niedrig, tritt eine deutliche Abnahme der CO-Minderungswirkung

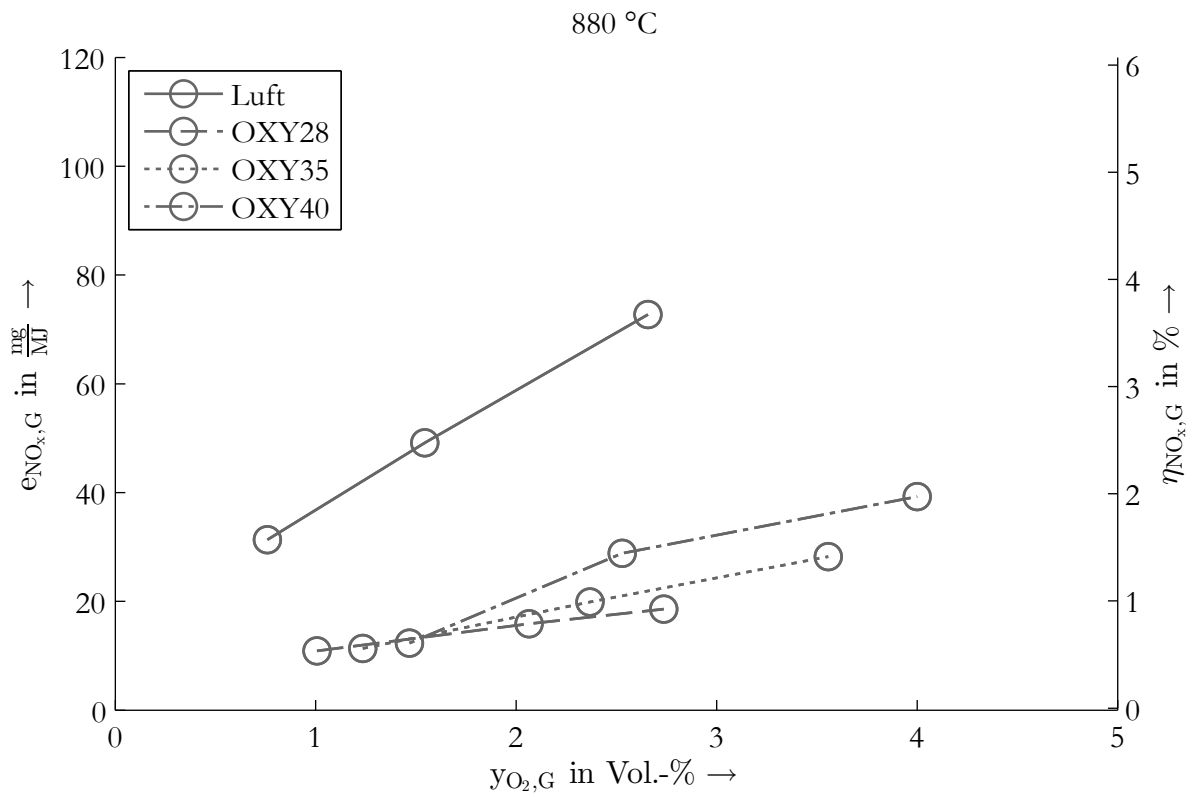


Abbildung 4.16: Vergleich der NO_x -Konversionsgrade zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung bei $\vartheta_{BK} = 880$ °C

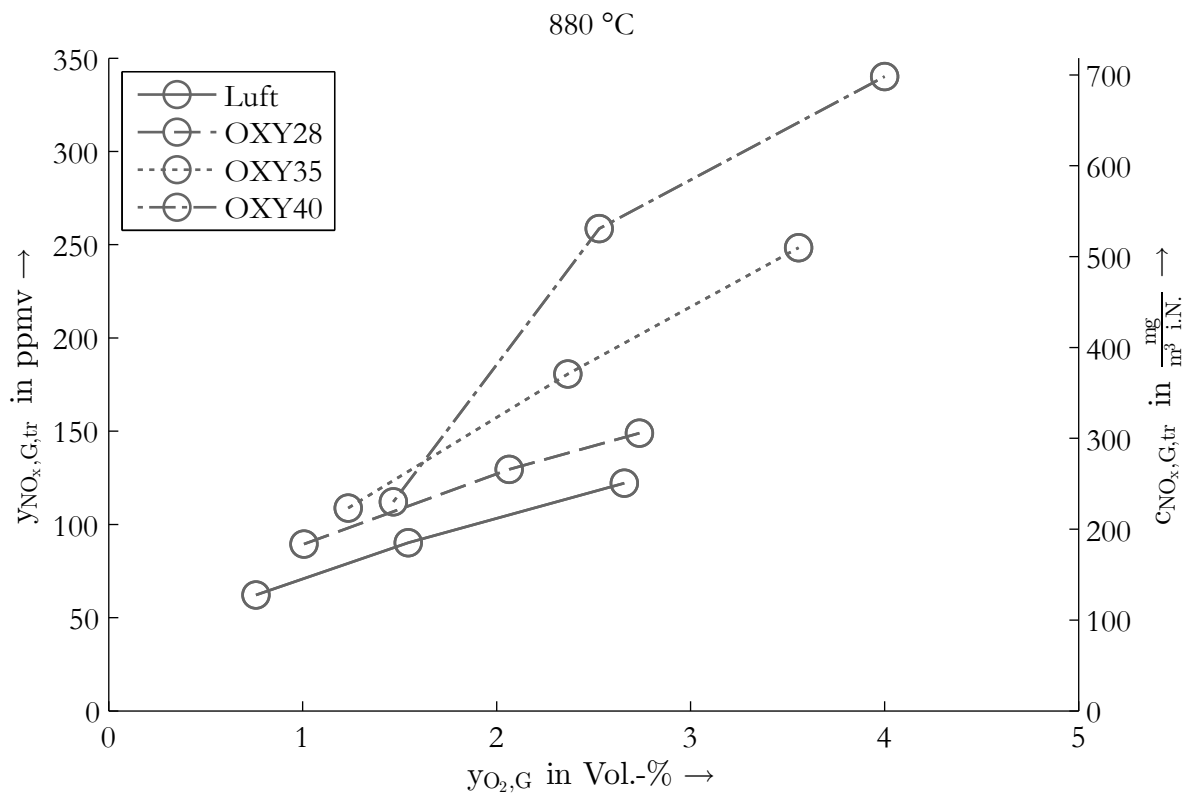


Abbildung 4.17: Vergleich der NO_x -Konzentrationen zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung bei $\vartheta_{BK} = 880$ °C

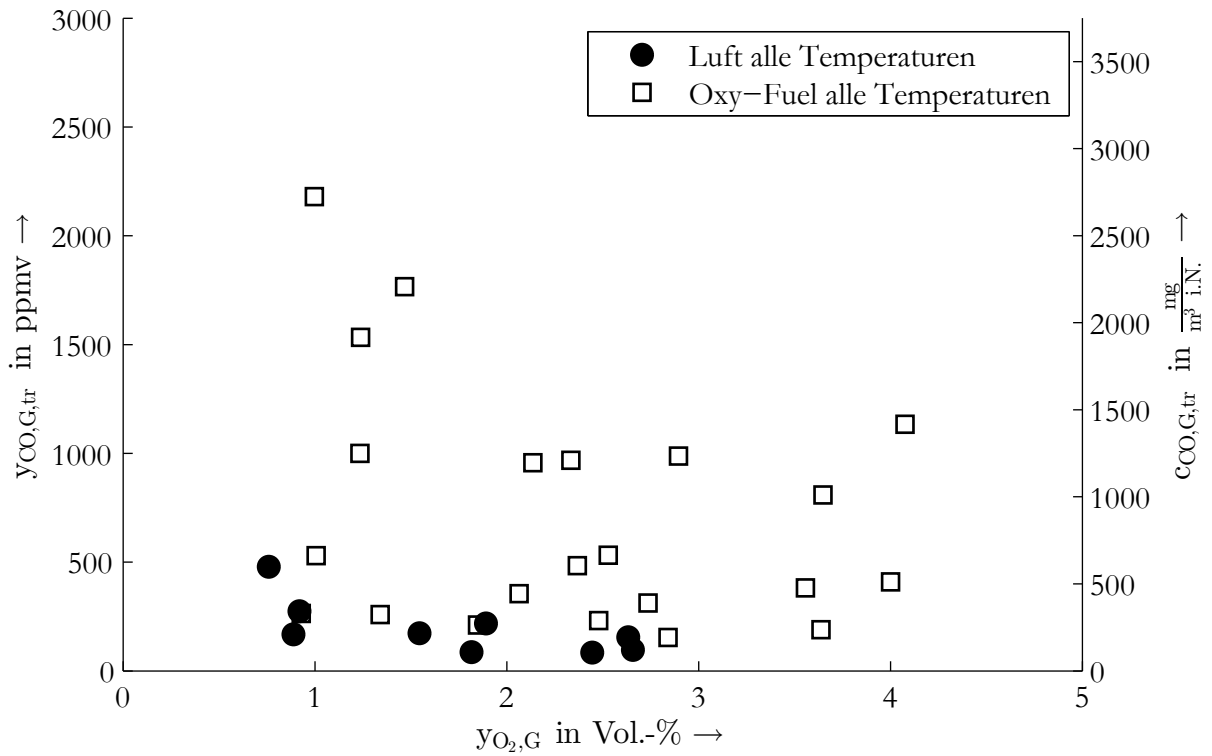


Abbildung 4.18: CO-Konzentrationen im Vergleich aller Versuchspunkte

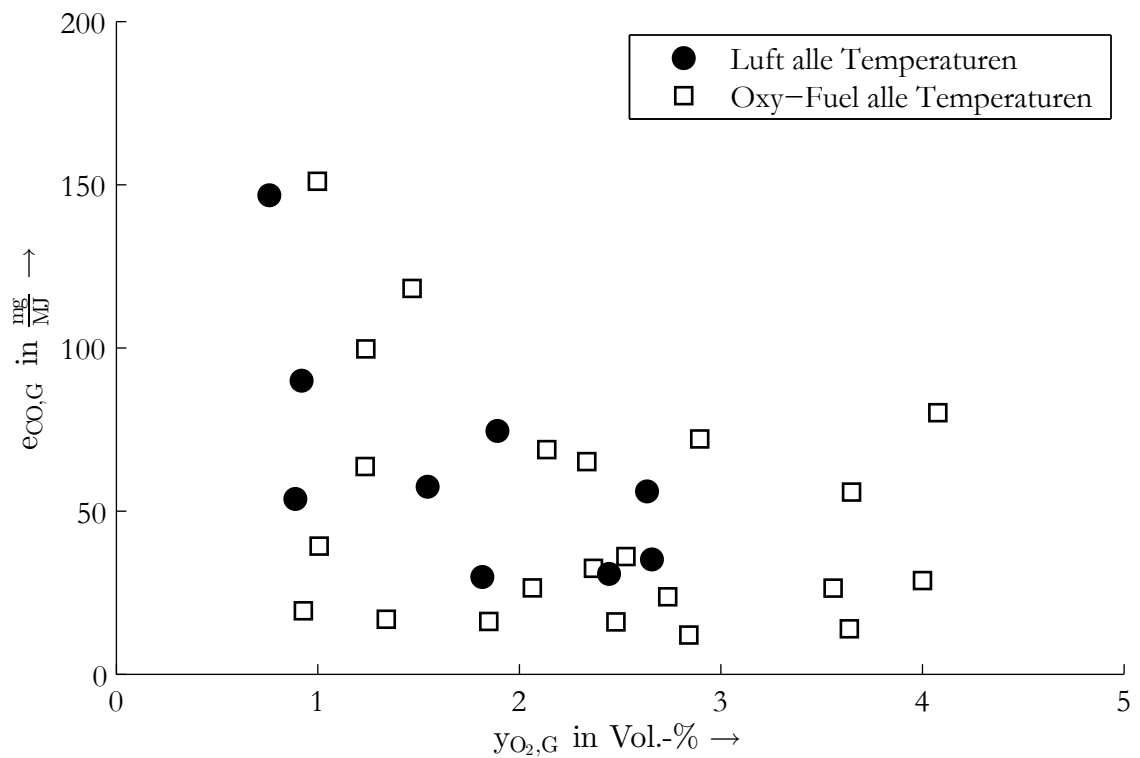


Abbildung 4.19: CO-Emissionsfaktoren im Vergleich aller Versuchspunkte

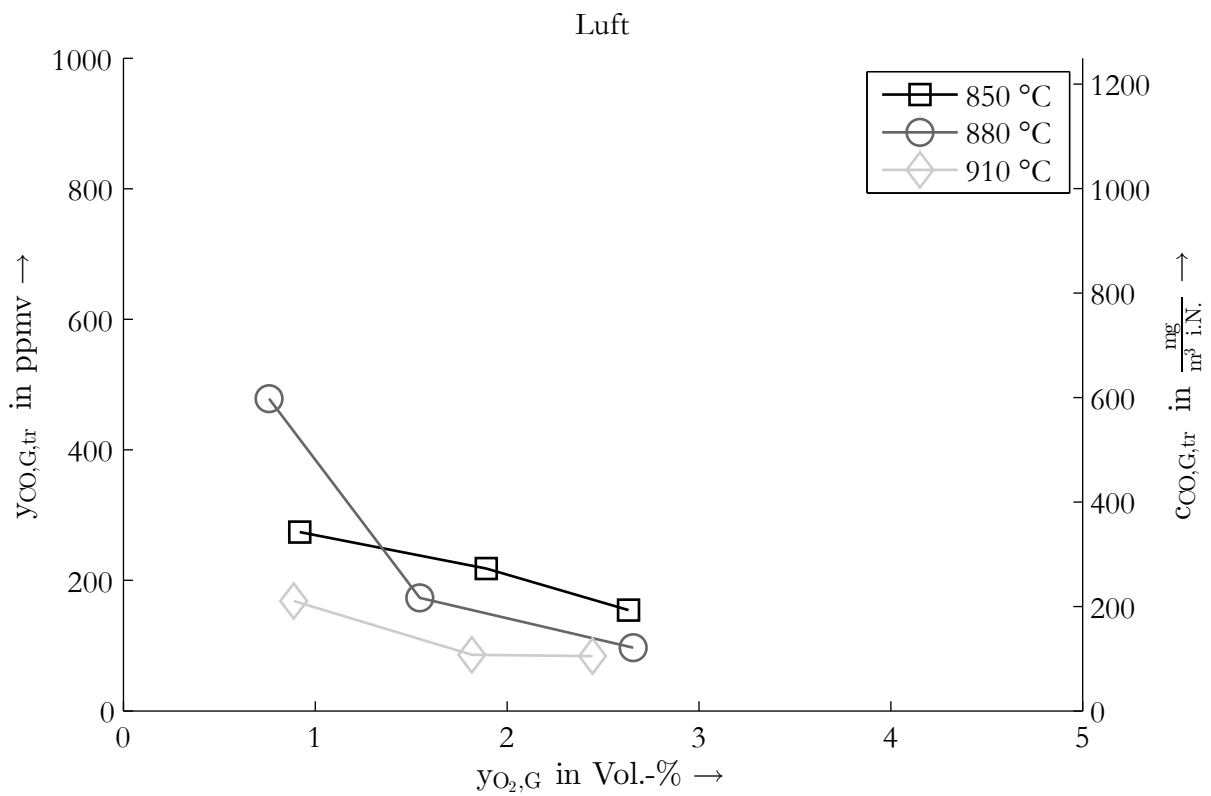


Abbildung 4.20: CO-Konzentrationen bei der Luftverbrennung

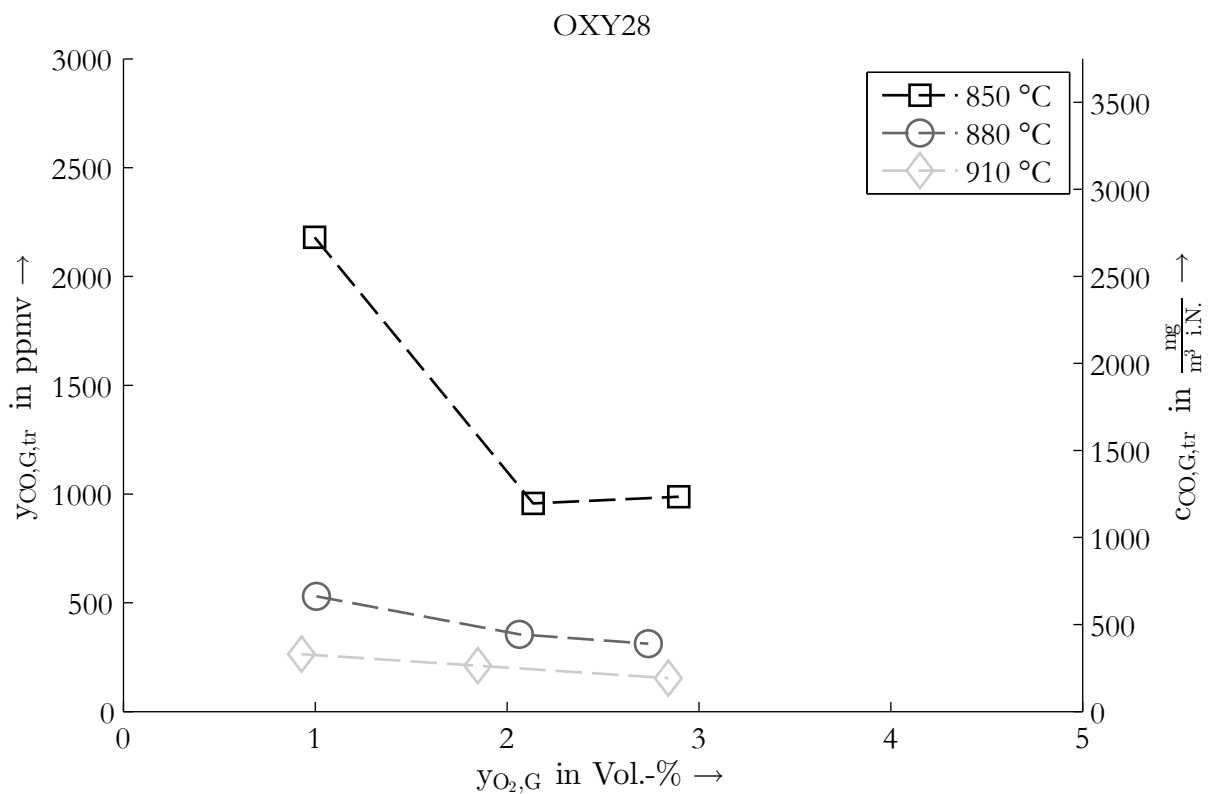


Abbildung 4.21: CO-Konzentrationen bei der Oxy-Fuel-Verbrennung OXY28

des Sauerstoffüberschusses bei höheren Restsauerstoffgehalten auf. Zudem hat die Verbrennungstemperatur selbst einen stark CO-mindernden Einfluss. Ein übereinstimmendes Verhalten für die Oxy-Fuel-Verbrennung ist in Abbildung 4.21 zu sehen. Auch hier führt eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur und des Sauerstoffüberschusses zu einem Absinken der CO-Konzentrationen. Die Grenze, ab welcher der mindernde Einfluss des Sauerstoffüberschusses stark abnimmt, ist hier bei den hohen Temperaturen geringer ausgeprägt. Die CO-Emissionsfaktoren ohne den Einfluss der Verdünnung führen zur gleichen unveränderten Aussage und sind im Anhang (Abbildung D.3 und D.4) zu finden.

Um den Einfluss des Wechsels von der Luft- zur Oxy-Fuel-Verbrennung zu untersuchen, sowie bei letzterer den Einfluss einer sich ändernden Eingangssauerstoffkonzentration, sind in Abbildung 4.22 alle Versuchsreihen bei einer Verbrennungstemperatur von 880 °C dargestellt. Die beschriebenen Verhaltensweisen gelten entsprechend für die anderen Temperaturen. Es ist zu erkennen, dass zunächst beim Wechsel von der Luftverbrennung zur Oxy-Fuel-Verbrennung bei 28 Vol.-% Eingangssauerstoffkonzentration die CO-Konzentrationen in Abbildung 4.22 deutlich ansteigen. Eine weitere Erhöhung des Oxy-Fuel-Falls führt zu einem geringeren aber dennoch klar sichtbaren weiteren Anstieg der CO-Konzentrationen. Ab einem Restsauerstoffgehalt von 2 Vol.-% ist auch bei den OXY35- und OXY40-Versuchspunkten keine weitere Minderung der CO-Konzentration durch Erhöhung des Sauerstoffüberschusses mehr zu beobachten.

Da sich bei einer weiteren Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes für alle Versuche keine Veränderungen der CO-Konzentrationen ergeben, liegt die Vermutung nahe, dass sich die Oxidation von CO zu CO₂ (Gleichung 2.23) hier im Gleichgewicht befindet. Auf Grund der hohen CO₂-Partialdrücke im Oxy-Fuel-Fall ist zu erwarten, dass im Gleichgewicht dort höhere CO-Konzentrationen vorliegen. Zudem unterscheiden sich die Oxy-Fuel-Fälle nicht bezüglich der CO₂-Konzentrationen im Rauchgas, d.h. es kann angenommen werden, dass im Gleichgewicht die CO-Konzentrationen für alle Oxy-Fuel-Fälle gleich sind. Dies bestätigt sich bei der Betrachtung der dargestellten Werte. Eine negative Beeinflussung der CO-Oxidation durch die Kühlstäbe wie durch die Erkenntnisse von Hayhurst et al. [52] zu erwarten wäre, scheint sich hier nicht zu bestätigen. Um dies zu überprüfen sind in Abbildung 4.24 die CO-Konzentrationen aller Versuchspunkte bei einer Sauerstoffzahl von 1,15 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass unabhängig von der Kühlleistung bei jeweils gleicher Verbrennungstemperatur für alle Oxy-Fuel-Fälle eine ähnlich hohe CO-Konzentration im Rauchgas vorliegt.

Betrachtet man die CO-Emissionsfaktoren in Abbildung 4.23, so sind selbst bei sehr niedrigen Sauerstoffüberschüssen, also bei vermindert ablaufender CO-Oxidation, die Emissionsfaktoren der Oxy-Fuel-Fälle auf ähnlichem Niveau wie bei den Luftfällen. Obwohl

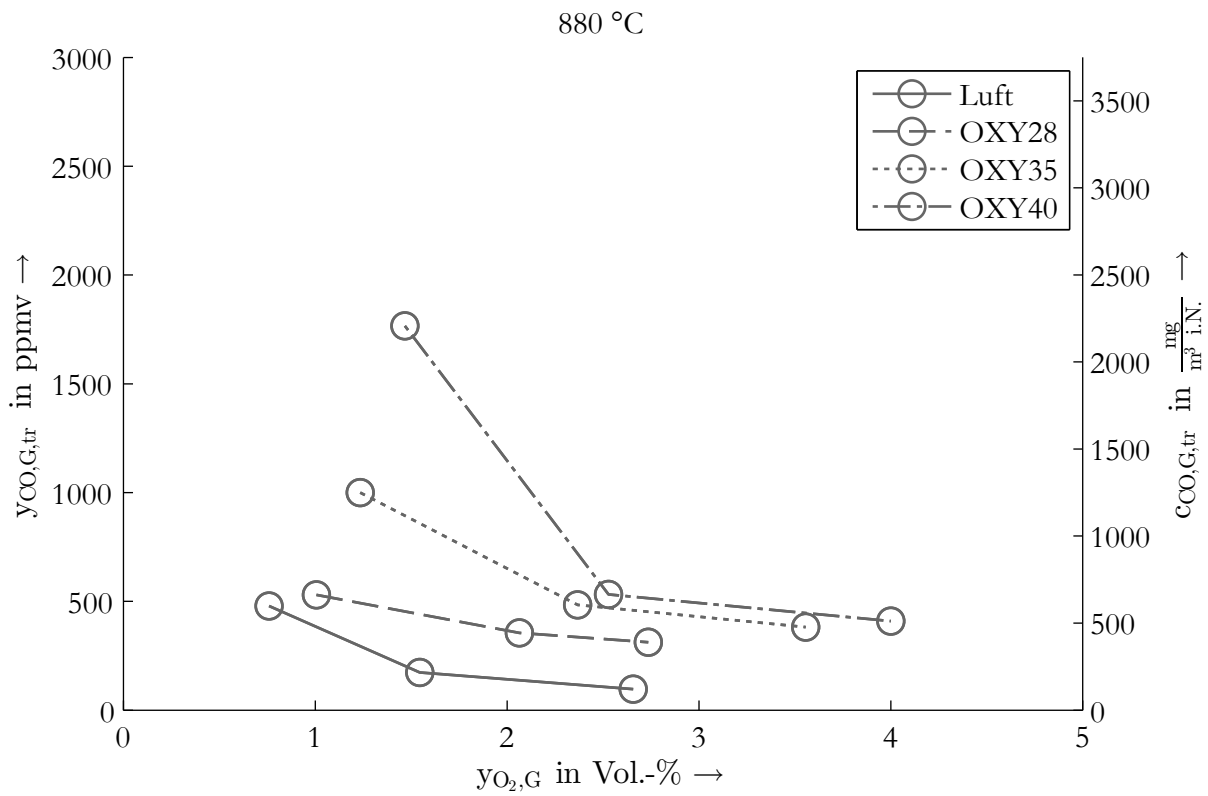


Abbildung 4.22: Vergleich der CO-Konzentrationen zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung bei $\vartheta_{BK} = 880$ °C

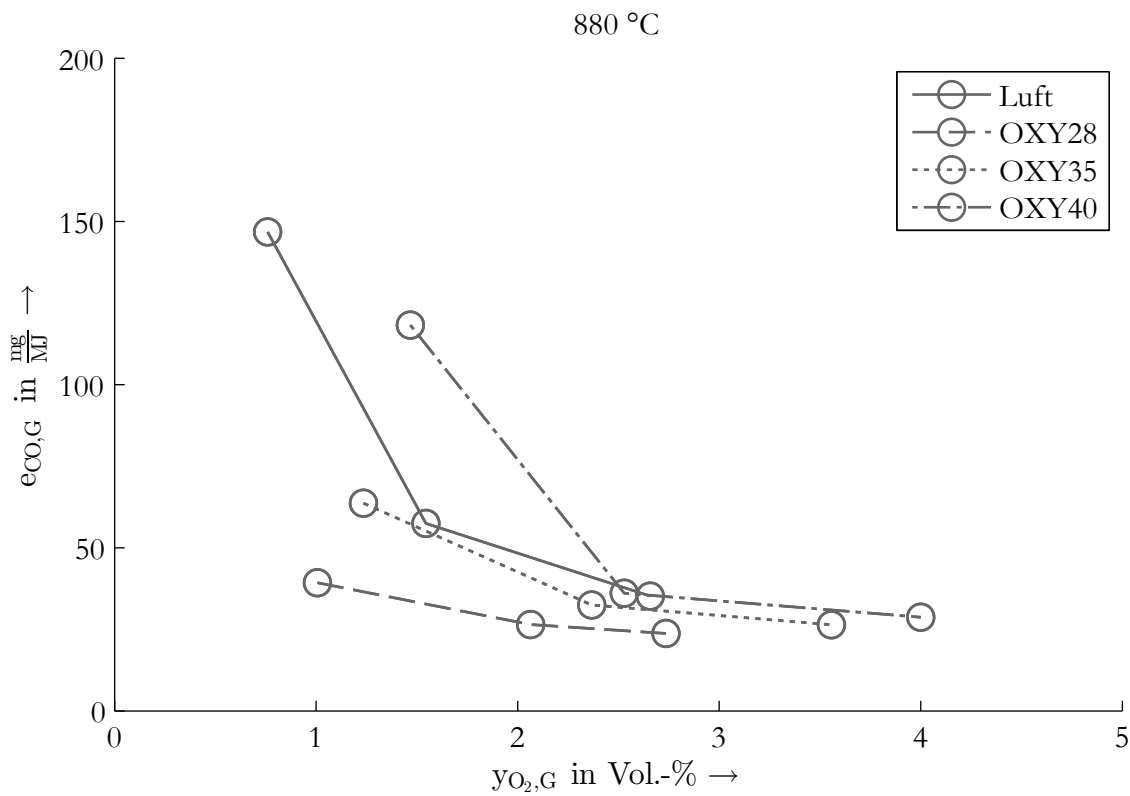


Abbildung 4.23: Vergleich der CO-Emissionsfaktoren zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung bei $\vartheta_{BK} = 880$ °C

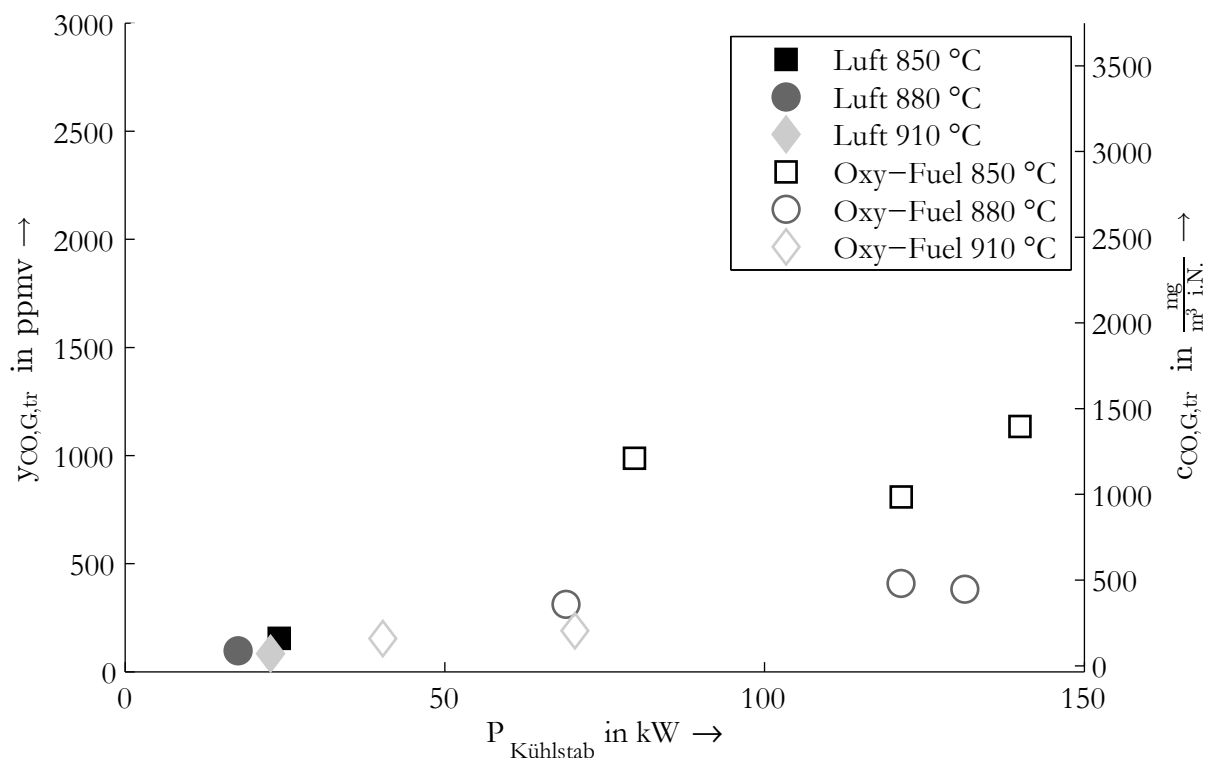


Abbildung 4.24: CO-Konzentrationen aufgetragen über der Kühlleistung, nur Punkte bei $n_{BK} = 1,15$

insbesondere durch die Vergasungsreaktionen bei der Oxy-Fuel-Verbrennung die Möglichkeit zusätzlicher CO-Bildungsmechanismen besteht, liegt am Ende der Brennkammer ein geringerer Teil des Kohlenstoffs als CO vor. Neben den Beobachtungen aus Kapitel 4.4 unterstreicht dies zudem die Feststellung, dass für das Auftreten von CO im Rauchgas die CO-Oxidation die vorherrschende Rolle einnimmt.

Innerhalb der Oxy-Fuel-Fälle ist hohen Sauerstoffzahlen ein geringer Anstieg der CO-Emissionsfaktoren festzustellen. Die Ursache hierfür ist hauptsächlich im oberen Brennkammerbereich zu suchen, da dort überstöchiometrische Bedingungen vorliegen, die den Ablauf der bestimmenden CO-Oxidation erlauben. Hier führen die Kühlstäbe zu einem Absinken der Temperatur in Richtung Brennkammerende. Ebenso gering wie der Temperaturabfall oberhalb der Referenztemperaturmessung fällt hier dann auch der Anstieg der CO-Konzentrationen und Emissionsfaktoren aus.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die homogene CO-Oxidation den Haupteinfluss auf die CO-Konzentrationen bei der Oxy-Fuel-Verbrennung wie auch bei der Luftverbrennung hat. Das Gleichgewicht liegt im Oxy-Fuel-Fall bei höheren CO-Konzentrationen. Da die Partialdrücke am Ende der Brennkammer entscheidend sind, gibt es hier auch keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Oxy-Fuel-Fällen. Durch die beherrschend ablau-

fende CO-Oxidation sind die Auswirkungen von einem möglicherweise erhöhten Umsatz von Vergasungsreaktionen an dieser Stelle nicht festzustellen. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen bezüglich des Umsatzes festen Kohlenstoffs in Kapitel 4.4.

4.7 Einfluss der Parameter auf die SO₂-Konzentrationen

In diesem Kapitel werden die bei den Versuchen gemessenen SO₂-Konzentrationen und Entschwefelungsgrade untersucht. Für die Versuche wurde kein zusätzliches Sorbens zur In-situ-Entschwefelung eingesetzt, so dass ein Einbinden des Schwefels hauptsächlich über den Kalzium-Anteil der Kohlenasche geschieht. Eine Analyse der Kohlenasche ist in Tabelle C.1 zu finden. Ebenso wie ein Zudosieren eines Entschwefelungssorbens über das Verhältnis Ca/S vom Kalzium im Sorbens zum Schwefelgehalt der Kohle charakterisiert wird, lässt sich hier ein Ca/S -Wert für die Kohle angeben, welcher ihr Selbstentschwefelungspotential bestimmt. Die verwendete Steinkohle weist einen Wert von $Ca/S = 0,3747$ auf. Da zum Einbinden des Schwefels die gleiche Stoffmenge an Kalzium benötigt wird (siehe Gleichung 2.26), stellt dies gleichzeitig den maximalen Entschwefelungsgrad dar. Dieser wird nach Gleichung 4.2 bestimmt und ordnet somit jeden nicht als SO₂ im Rauchgas gemessenen Schwefel dem Entschwefelungsgrad zu. Daher wird auch Schwefel, der mit dem Koks als Flugasche den Reaktor verlässt, der Entschwefelung zugeordnet, was den berechneten Entschwefelungsgrad überschätzt.

Zur Abschätzung dieses Fehlers werden folgende Annahmen getroffen:

1. Die Flugasche besteht aus den Elementen C, H, N, O und S sowie Asche,
2. das Verhältnis der Elemente C, H, N, O und S in der Flugasche entspricht dem der Elementaranalyse des Laborkokses aus C.3,
3. die nicht brennbaren Bestandteile in der Flugasche entsprechen in Zusammensetzung und Menge der Kohlenasche.

Damit berechnet sich der Gehalt organischen Kohlenstoffs in der Flugasche zu

$$x_{TOC,FA} = \frac{\mu_{C,FA}}{\mu_{C,FA} + \mu_{H,FA} + \mu_{O,FA} + \mu_{N,FA} + \mu_{S,FA} + \gamma_{A,Kohle}} \quad (4.5)$$

Die Größen $\mu_{i,FA}$ geben die Masse an C, H, N, O und S in der Flugasche bezogen auf 1 kg Brennstoff an. Durch Umformen von Gleichung 4.5 und mit den getroffenen Annahmen

berechnet sich der Anteil des Schwefels in der Flugasche bezogen auf den Schwefelgehalt der Kohle zu

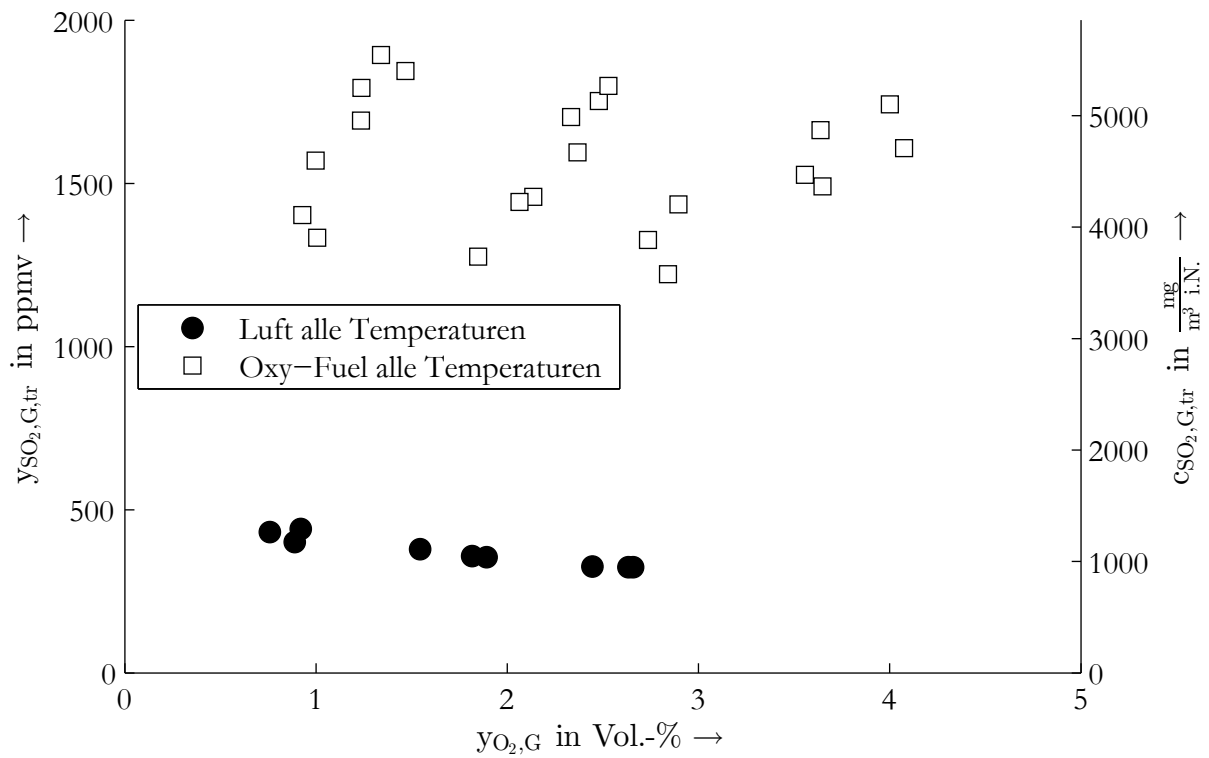
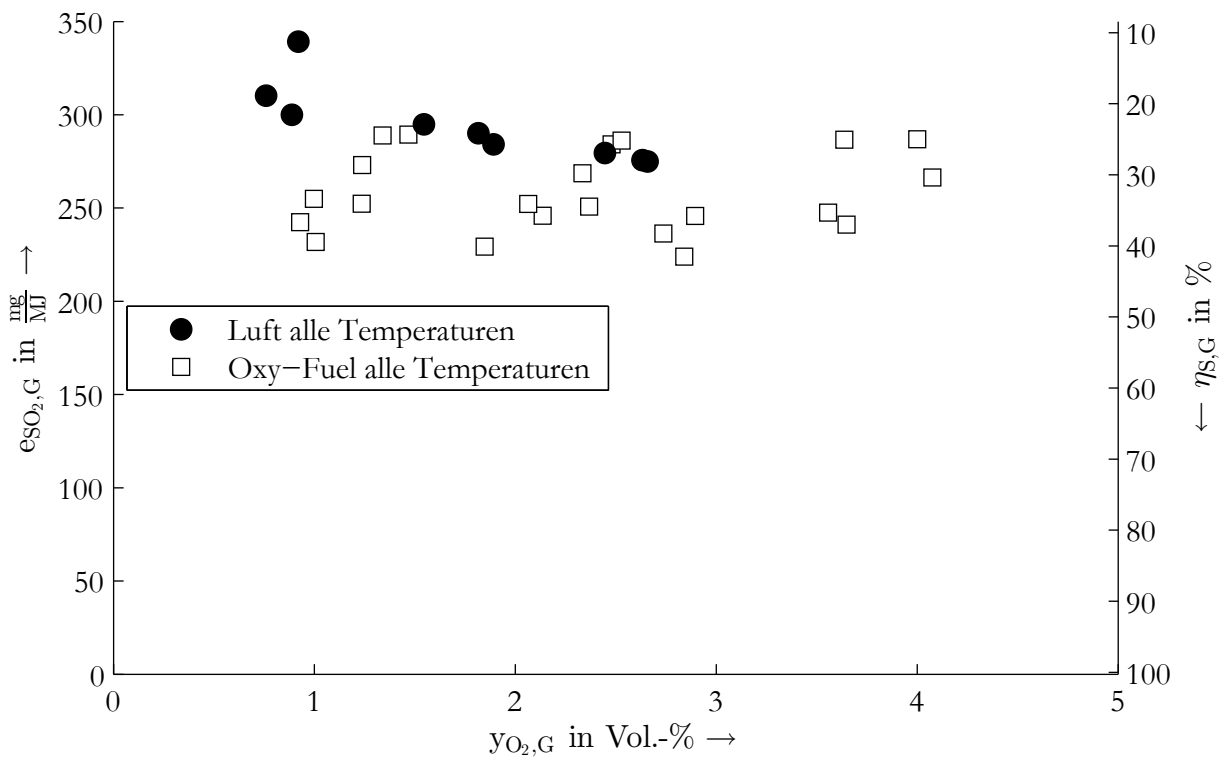
$$\frac{\mu_{S,FA}}{\gamma_{S,Kohle}} = \frac{\gamma_{S,Koks}}{\gamma_{S,Kohle}} \cdot \frac{1}{\gamma_{C,Koks}} \cdot \frac{x_{TOC,FA} \cdot \gamma_{A,Kohle}}{1 - x_{TOC,FA} \left(1 + \frac{1 - \gamma_{C,Koks}}{\gamma_{C,Koks}}\right)} \quad (4.6)$$

Für die Zusammensetzung der Kohle sind die Werte mit Bezug auf den Anlieferungszustand zu verwenden. Für die Werte aus der Elementaranalyse des Kohlenkoks werden die wasser- und aschefreien Anteile benutzt. Der minimale und der maximale TOC-Gehalt in der Flugasche betragen 22,96 Ma.-% und 44,56 Ma.-%. Hiermit ergeben sich nach Gleichung 4.6 Schwefelverluste über die Flugasche von 3,08 % bzw. 8,63 %, die fälschlicherweise der Entschwefelung zugeordnet werden. Durch die getroffene Abschätzung erhöht sich der maximale nach Gleichung 4.2 bestimmte Entschwefelungsgrad auf 46,10 %.

Die getroffenen Annahmen sind mit Unsicherheiten behaftet. Einen nennenswerten Einfluss auf das Ergebnis der Abschätzung hat die Annahme, dass der Koks aus der Verbrennung die gleiche Zusammensetzung aufweist wie der Laborkoks der unter Bedingungen nach DIN 51720 [8] hergestellt wurde. Hieraus resultiert dass etwa 80 % des Schwefels im Koks enthalten sind. Die Werte werden daher nur als Abschätzung der Größenordnung herangezogen, die Feuerungsverluste in der Versuchsanlage auf die Berechnung des Entschwefelungsgrades haben können. Es wird keine Korrektur der Werte vorgenommen.

In Abbildung 4.25 sind zunächst die SO₂-Konzentrationen im Vergleich zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung ohne weitere Unterscheidung bezüglich der übrigen Versuchsparameter dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der verdünnende Einfluss des Luftstickstoffs, die Schwefeldioxidkonzentrationen bei der Luftverbrennung sind deutlich geringer. Eine Betrachtung der Konversions- bzw. Entschwefelungsgrade in Abbildung 4.26 zeigt, dass bei nahezu allen Oxy-Fuel-Versuchspunkten mehr Schwefel eingebunden wird als im Luftfall. Zudem ist für die Luftpunkte ein geringer Anstieg des Entschwefelungsgrades mit dem Sauerstoffüberschuss zu erkennen. Auf Grund der vergleichsweise geringen Sauerstoffüberschüsse ist hier ein Einfluss des zur Entschwefelung benötigten Sauerstoffs (siehe Gleichung 2.24) zu erwarten. Zudem zeigt sich für die Oxy-Fuel-Fälle, dass eine deutlich größere Bandbreite an möglichen Entschwefelungsgraden auftritt. Bei der Luftverbrennung ist kein Unterschied bezüglich der Temperaturen zu erkennen, weshalb diese auch nicht gesondert dargestellt werden.

Zunächst werden in Abbildung 4.27 die SO₂-Konzentrationen bei einer Verbrennungstemperatur von 880 °C betrachtet. Hier ist deutlich ein Anstieg der SO₂-Konzentrationen bei einer Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration zu erkennen. In Abbildung 4.28 sind zusätzlich die Entschwefelungsgrade dargestellt. Für eine Verbrennungstemperatur von 880 °C sind hier Entschwefelungsgrade der OXY40-Versuchspunkte nahezu identisch mit denen

Abbildung 4.25: SO₂-Konzentrationen im Vergleich aller VersuchspunkteAbbildung 4.26: SO₂-Konversionsgrade im Vergleich aller Versuchspunkte

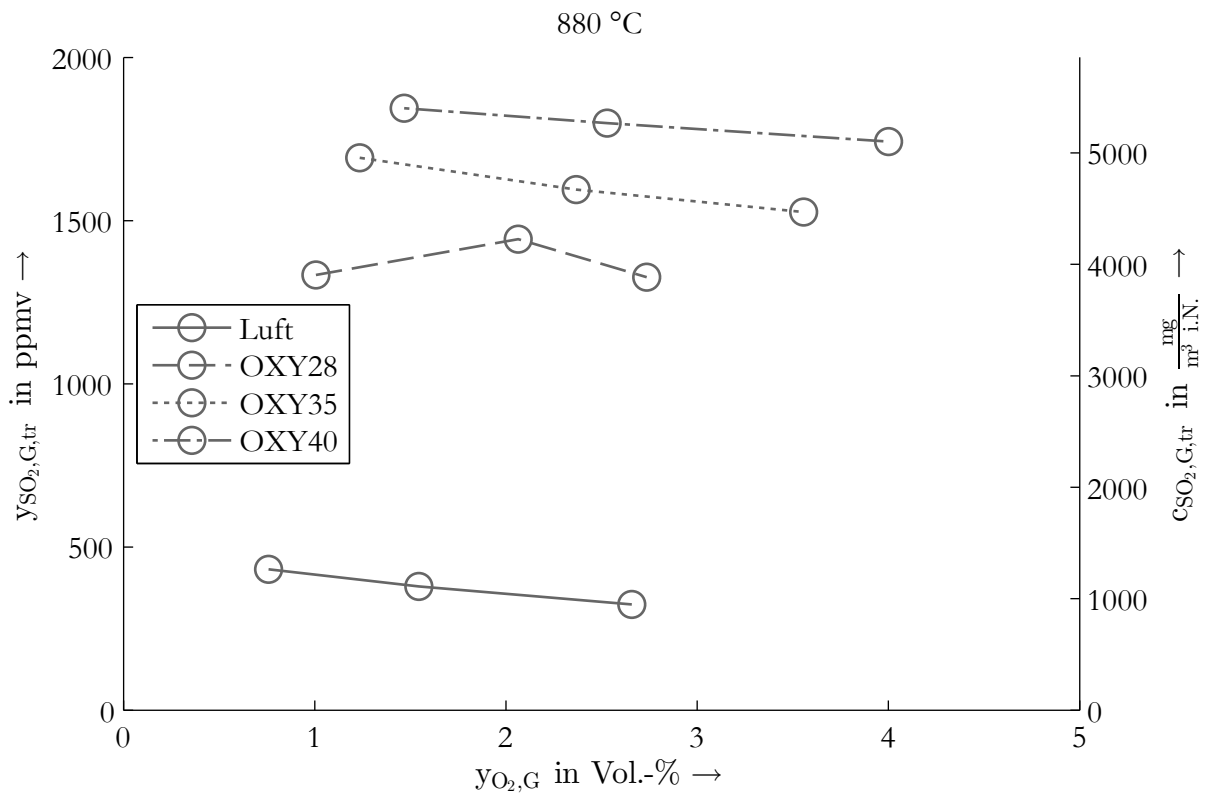


Abbildung 4.27: Vergleich der SO₂-Konzentrationen zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung bei $\vartheta_{BK} = 880$ °C

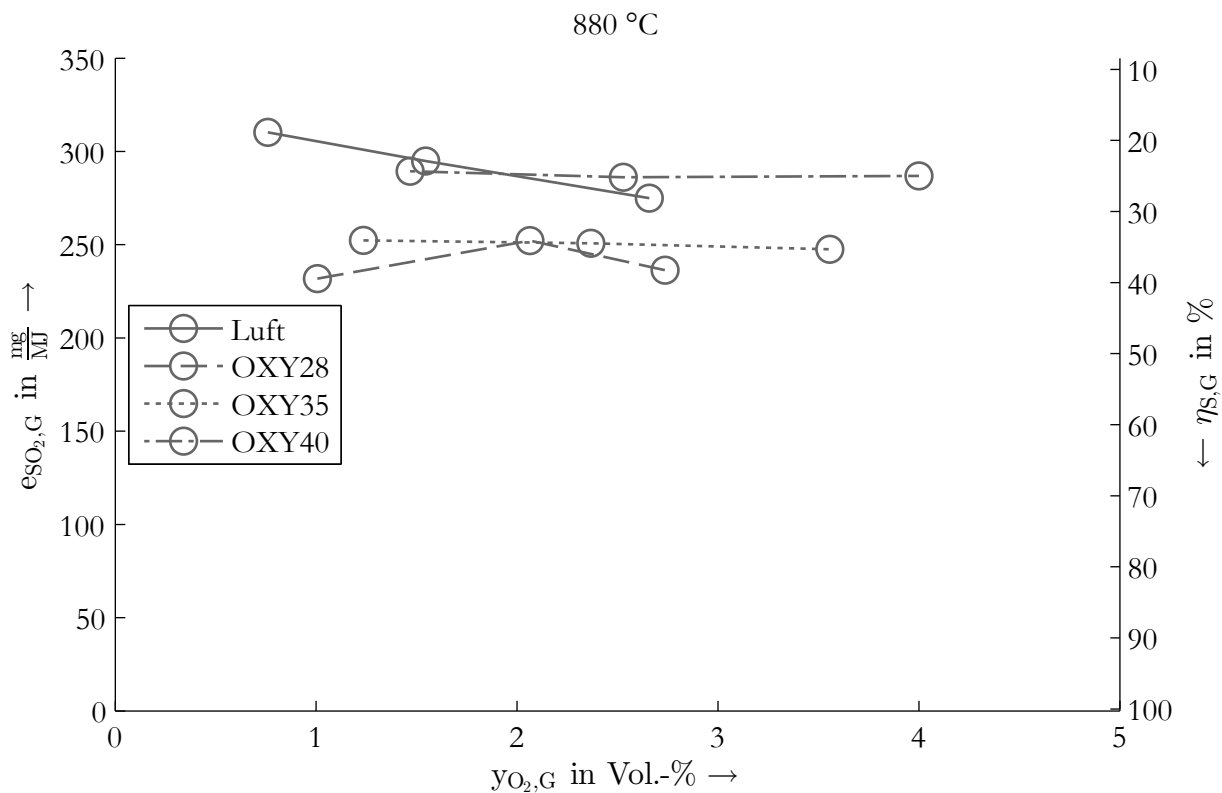


Abbildung 4.28: Vergleich der SO₂-Konversionsgrade zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung bei $\vartheta_{BK} = 880$ °C

der Luftfeuerung, die anderen Oxy-Fuel-Fälle weisen eine bessere Entschwefelung auf. Die OXY28- und OXY35-Versuchsreihen weisen nahezu identische Entschwefelungsgrade auf, die nahe des maximal möglichen Entschwefelungsgrades liegen.

Die Brennkammer wird mit einer Mischung aus O_2 und rezirkuliertem Rauchgas fluidisiert. Bei einem Anstieg der Rauchgasrezirkulationsrate erhöht sich mit dem Anteil des Rauchgases am Fluidisierungsgas auch die SO_2 -Konzentration an den Gaszufuhren der Brennkammer. Dies führt zu einem Anstieg der mittleren SO_2 -Konzentration im Reaktor. Bei einem Anstieg der Eingangssauerstoffkonzentration sinkt der Anteil des rezirkulierten Rauchgases und damit die mittlere Konzentration. Bei den OXY28- und OXY35-Versuchspunkten ist die mittlere SO_2 -Konzentration offensichtlich genügend groß zum Erreichen des maximalen Entschwefelungsgrades. Bei den OXY40-Versuchen wird die Rauchgasrezirkulation weiter reduziert. Der reduzierte SO_2 -Partialdruck verlangsamt hier den Ablauf der Schwefeleinbindung (Gleichung 2.24) so weit, dass der erreichbare Entschwefelungsgrad unter den maximalen sinkt. Ebenso wie der Feststoffausbrand in Kapitel 4.4 sind daher die beobachteten Zusammenhänge stark abhängig von der Geometrie der Versuchsanlage. Erkennbar ist dennoch, dass die OXY40-Versuchspunkte trotz Rauchgasrezirkulation den gleichen Entschwefelungsgrad wie die Luftfälle ganz ohne Rezirkulation aufweisen. Dies bestätigt die Annahme, dass durch den hohen CO_2 -Partialdruck im Oxy-Fuel-Fall die langsamere direkte Entschwefelung stattfindet und diese den positiven Effekt eines hohen SO_2 -Partialdrucks aufhebt.

Betrachtet man die Entschwefelungsgrade für die OXY28-Versuchspunkte in Abbildung 4.29, erkennt man einen besseren Entschwefelungsgrad bei höheren Temperaturen. Gemäß des Gleichgewichts der Kalksteinkalzination in Abbildung 2.2 im Grundlagenteil rückt mit steigender Temperatur der Entschwefelungsmechanismus Richtung der schnelleren indirekten Entschwefelung. Diese Beobachtung stimmt mit den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Zusammenhängen sowie mit den Untersuchungen mit In-situ-Entschwefelung [27] überein. Bei Betrachtung der Entschwefelungsgrade der OXY35-Punkte in Abbildung 4.30 zeigt sich ein anderes Verhalten. Hier weisen die 910 °C-Punkte die schlechtesten Entschwefelungsgrade auf, obwohl analog vorheriger Beobachtungen die bestmögliche Entschwefelung vorliegen sollte. Bereits die Betrachtung der OXY40-Versuchspunkte liefert Hinweise darauf, dass im Rahmen der Experimente sowohl Versuchspunkte mit ausreichender als auch mit zu geringer Verweilzeit für die Entschwefelung durchgeführt wurden. Auf Grund dieser Versuchsbedingungen wird an dieser Stelle auf eine weitere Untersuchung der Entschwefelung bei den OXY35- und OXY40-Fällen verzichtet.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass bei einigen untersuchten Versuchspunkten die Entschwefelungsreaktion bis zum maximalen Entschwefelungsgrad ablaufen konnte, bei an-

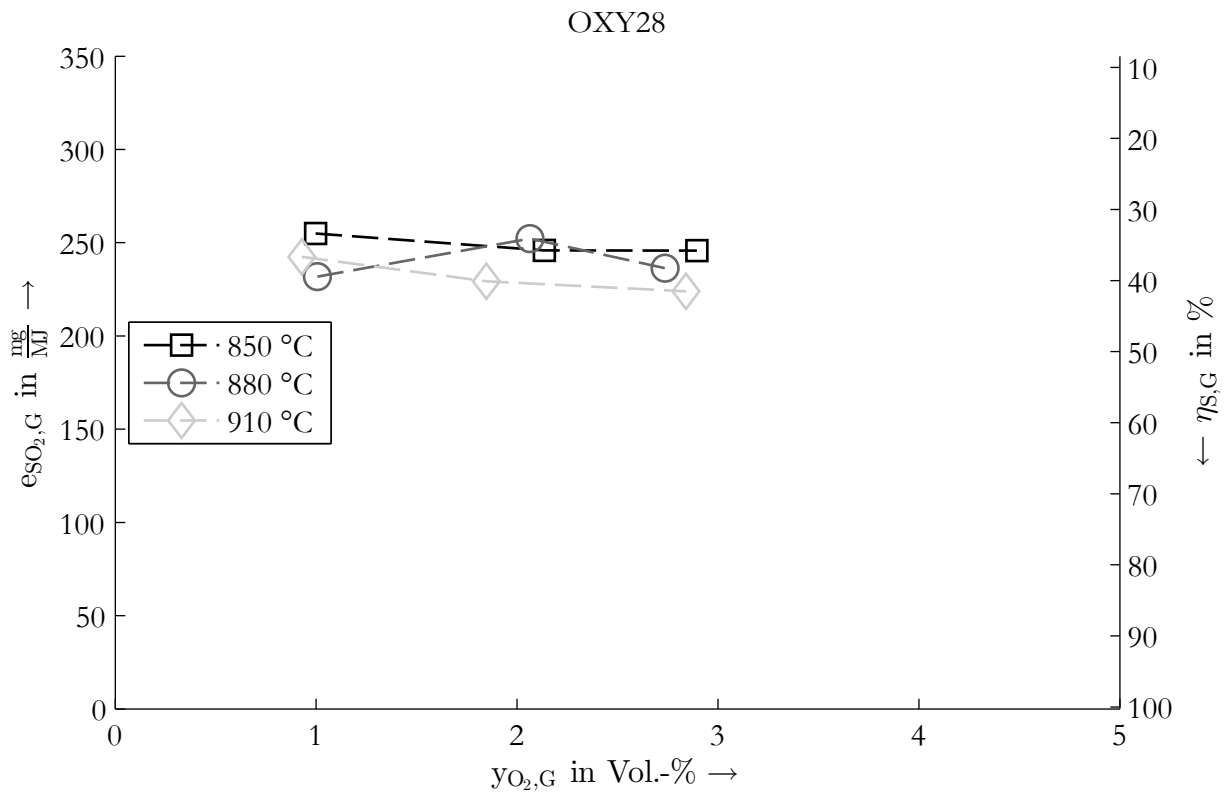


Abbildung 4.29: SO₂-Konversionsgrade bei der Oxy-Fuel-Verbrennung OXY28

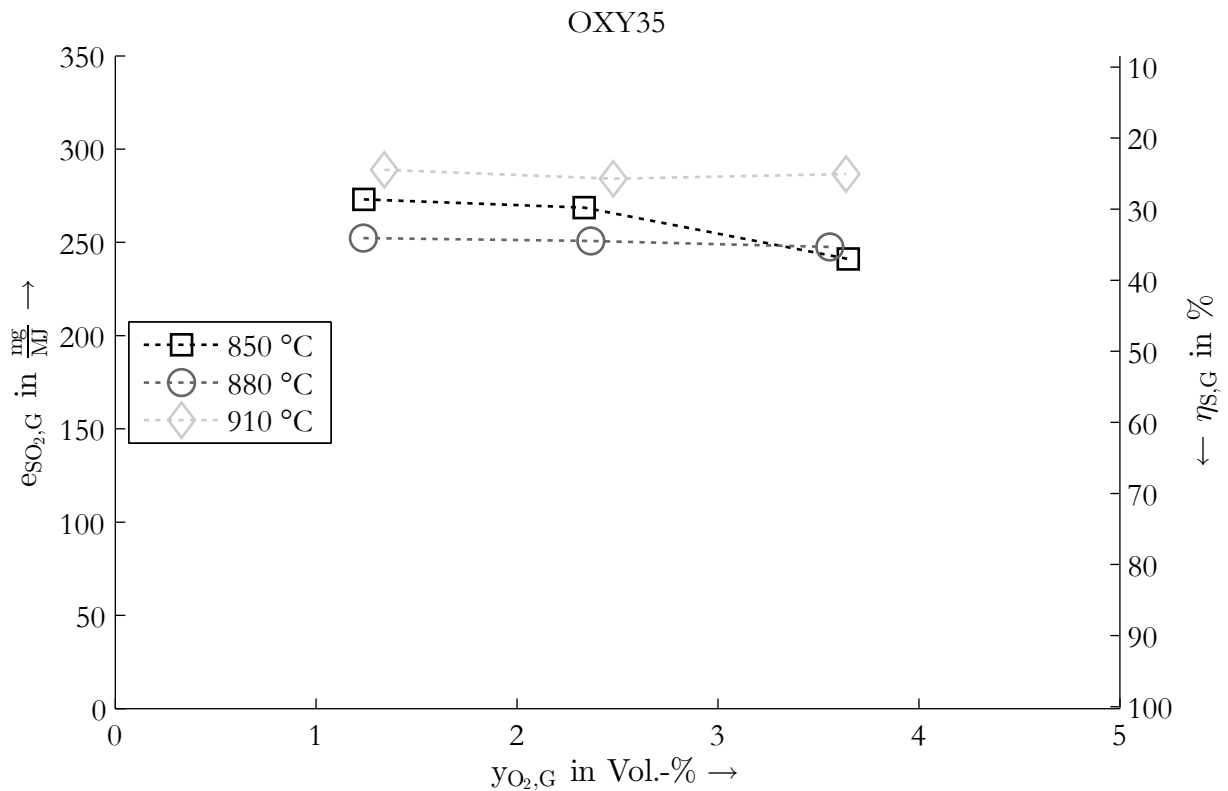


Abbildung 4.30: SO₂-Konversionsgrade bei der Oxy-Fuel-Verbrennung OXY35

deren Punkten reichte die Verweilzeit nicht aus. Hierdurch ist ebenso wie bei den Untersuchungen bezüglich des Feststoffausbrandes in Kapitel 4.4 für einige Zusammenhänge eine Aussage nicht möglich. Einen Einfluss auf die beobachteten Ergebnisse hat daher auch der Feststoffausbrand. Auf Grund des zu Beginn dieses Kapitels erwähnten großen Anteils des Schwefels im Brennstoffkoks wird eine Freisetzung und darauffolgende Oxidation zu SO_2 parallel zum Umsatz des festen Kohlenstoffs erwartet. Somit wird über die gesamte obere Brennkammer ein Großteil des Schwefels freigesetzt, was die Schwefeleinbindung erschwert. Während bei der Luftverbrennung die Freisetzung über die ganze obere Brennkammer stattfindet und auf Höhe des letzten Stufengases nur wenig SO_2 vorliegt, tritt hier bei den Oxy-Fuel-Punkten durch das rezirkulierte Rauchgas bereits eine deutlich größere Menge SO_2 auf. In Verbindung mit der fehlenden Verdünnung durch den Luftstickstoff entsteht ein höherer SO_2 -Partialdruck, welcher sich positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt. Auf Grundlage der Ergebnisse der Versuche wird davon ausgegangen, dass durch das Absinken des SO_2 -Partialdrucks bei der Reduzierung der Rauchgasrezirkulation ein Punkt erreicht wird, an dem durch die geringere Konzentration die Geschwindigkeit so langsam wird, dass das Kalzium aus der Kohlenasche nicht mehr nahezu komplett sulfatisiert. Bei der Luftverbrennung findet keine Rauchgasrezirkulation statt, der Entschwefelungsgrad ist niedriger als bei der Oxy-Fuel-Verbrennung. Es ist jedoch zu erwarten dass bei genügend langer Brennkammer der Entschwefelungsgrad durch Selbstentschwefelung auch bei der Luftverbrennung deutlich höher ist und sich den im Oxy-Fuel-Fall erreichten Werten annähert. Es kann zudem die Aussage getroffen werden, dass die Entschwefelung auf Grund des hohen CO_2 -Partialdrucks vermehrt direkt und damit langsamer abläuft [26]. Bei den Untersuchungen hat sich bei den 880 °C-Punkten der gleiche Entschwefelungsgrad für die Luft-Verbrennung und die OXY40-Punkte ergeben. Bei dieser Temperatur war bei den Versuchen offensichtlich der negative Einfluss des direkten Entschwefelungsmechanismus ähnlich groß wie die positive Auswirkung der Rauchgasrezirkulation von etwa 50 %.

Das Auftreten von Entschwefelungsgraden, die oberhalb des Selbstentschwefelungspotentials der verwendeten Kohle liegen, bestätigt zudem in Verbindung mit dem Auftreten der großen Verluste festen Kohlenstoffs die Annahme, dass ein nennenswerter Teil des in der Kohle enthaltenen Schwefels nach der Primärpyrolyse im Koks verbleibt [93].

Kapitel 5

Zusammenfassung der Ergebnisse

Auf Basis des im Grundlagenteil zusammengetragenen Stands des Wissens, wurden die Versuche an der Wirbelschichtpilotanlage ausgewertet und das Betriebsverhalten ablaufenden Reaktionen und Mechanismen zugeordnet. Im Folgenden werden die Veröffentlichungen anderer Forschungsgruppen unter Berücksichtigung der im Versuchsteil gemachten Beobachtungen untersucht und Gemeinsamkeiten sowie Abweichungen aufgezeigt. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse abschließend zusammengefasst und bewertet. Zudem werden sie auf Relevanz und Übertragbarkeit für Anlagen industriellen Maßstabs überprüft.

5.1 Vergleich der Ergebnisse mit dem Stand der Forschung

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus Veröffentlichungen anderer Forschungsgruppen untersucht. Den Vergleichen wird jeweils zur leichteren Einordnung eine Kurzzusammenfassung des jeweiligen Teils aus Kapitel 4 vorangestellt. Um den Einfluss der Oxy-Fuel-Verbrennung darzustellen werden nur Luft- und Oxy-Fuel-Versuchspunkte miteinander verglichen, wenn aus den veröffentlichten Daten ersichtlich ist, dass es sich um Punkte gleicher Verbrennungstemperatur und gleichen Sauerstoffüberschusses handelt.

Feststoffausbrand

Die sich im Rahmen der Versuche ergebenden Feuerungsverluste stehen stark unter dem Einfluss der Kühlung der Versuchsanlage. Unabhängig davon konnte kein veränderter Ausbrand innerhalb der Oxy-Fuel-Fälle festgestellt werden. Auch der Unterschied zwischen

Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung scheint zu großen Teilen durch die Kühlstäbe bedingt zu sein.

Die Veröffentlichung von Ergebnissen bezüglich Feststoffausbrand findet in deutlich geringerem Umfang als bei Gaskonzentrationen statt.

Duan et al. haben für alle Versuche Daten bezüglich des Feststoffausbrands veröffentlicht. In den ersten Versuchen mit O₂/CO₂-Atmosphäre [43] stellte sich für die Luftverbrennung ein ähnlicher Feuerungsverlust wie für den Oxy-Fuel-Fall gleicher Eingangssauerstoffkonzentration ein. Eine Erhöhung des Oxy-Fuel-Falls führte hier zu einer marginalen Verbesserung des Ausbrandes. Bei folgenden Versuchen mit Rauchgasrezirkulation [41] wurden die TOC-Gehalte in den Flugaschen angegeben. Auch hier ließen sich keine Unterschiede zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung erkennen. Eine Variation bezüglich steigender Eingangssauerstoffkonzentrationen wurde nicht durchgeführt.

Die Versuche von **Alstom** bestätigen die zuvor gemachten Beobachtungen [105]. Bei den Versuchen in O₂/CO₂-Atmosphäre traten bei gleichen Eingangssauerstoffkonzentrationen gleiche Feuerungsverluste auf. Bei einer Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration verbesserte sich der Ausbrand.

NO_x-Konzentrationen

Bei den an der Pilotanlage durchgeführten Versuchen lagen die N-Konversionsgrade im Oxy-Fuel-Fall deutlich unter denen der Luftverbrennung. Abhängig von der tatsächlichen Eingangssauerstoffkonzentration waren die Konzentrationen auf ähnlichem Niveau oder über den Werten der Luftfeuerung. Auf Grund des vernachlässigbar niedrigen Anteils an thermischen Stickoxiden wird der Hauptgrund hierfür in der Rezirkulation des Rauchgases durch den reduzierenden Bereich der Brennkammer gesehen.

Jia et al. [66] haben Untersuchungen mit einer hochflüchtigen Steinkohle mit ähnlichen N-Gehalten durchgeführt. Die Versuchsanlage ist mit einer trockenen Rauchgasrezirkulation ausgestattet. Verglichen werden kann hier ein Luftfall mit einem Oxy-Fuel-Fall bei höherer Eingangssauerstoffkonzentration. Hier traten bei ähnlichen Restsauerstoffkonzentrationen unter Oxy-Fuel-Bedingungen etwas höhere NO_x-Konzentrationen als im Luftfall auf. Die Größenordnung von etwa 200 ppmv entspricht den in Kapitel 4.5 gemessenen Werten, ebenso wie N-Konversionsgrade von 6,2 % bei der Luftverbrennung bzw. 1,8 % unter Oxy-Fuel-Bedingungen. Sowohl die Größenordnungen als auch die Trends der Versuche stimmen gut mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen überein.

Czakiert et al. [37] haben ebenfalls Oxy-Fuel-Verbrennung untersucht, allerdings mit sau-

erststoffangereicherter Luft. Hier werden keine Konzentrationen angegeben, sondern Konversionsgrade die das Verhältnis N zu C im Brennstoff auf das Verhältnis von NO_x zu CO und CO_2 im Rauchgas beziehen. Hieraus resultieren ähnliche Werte wie bei den in dieser Arbeit berechneten Konversionsgraden. Der Vorteil dieser Berechnung ist, dass ausschließlich Messwerte der Gasanalyse und keine Rauchgasströme verwendet werden (siehe auch Tabelle A.1). Allerdings werden bei der Kohlenstoffbilanz die festen Kohlenstoffverluste vernachlässigt, was bei deren Auftreten zu einer Überschätzung der Konversionsgrade führt. Bei den veröffentlichten Ergebnissen liegen die N-Konversionsgrade im Luftfall zwischen 6 % und 8 %, bei der Oxy-Fuel-Verbrennung zwischen 8 % und 14 %. Dies geht einher mit der Annahme, dass die Rauchgasrezirkulation hauptverantwortlich für die geringeren Konversionsgrade im Oxy-Fuel-Fall ist. Dass bei den zitierten Untersuchungen sogar höhere Konversionsgrade als im Luftfall vorlagen, wird von den Autoren mit der höheren Verbrennungstemperatur bei höheren Oxy-Fuel-Fällen begründet, da die Versuchsanlage mit keiner Kühlung ausgestattet ist.

Duan et al. [42] haben bei ersten Versuchen die Oxy-Fuel-Verbrennung in einer Mischung aus O_2 und CO_2 ohne Rezirkulation untersucht. In Einklang mit den bisherigen Ergebnissen lagen die NO_x -Konversionsgrade, in der Veröffentlichung in mg/MJ angegeben, bei ähnlichen Größen sowohl im Oxy-Fuel als auch im Luftbetrieb. Hier waren bei gleichen Konversionsgraden auch die Konzentrationen identisch, da durch ein Ersetzen des Stickstoffs in der zugeführten Verbrennungsluft durch CO_2 keine Veränderung des spezifischen Rauchgasvolumens auftrat. Je nach Eingangssauerstoffkonzentration (hier zwischen 20 Vol.-% und 40 Vol.-% variiert), lagen die Konzentrationen dann unter oder über den Werten der Luftfeuerung. Durch die Abwesenheit der Rauchgasrezirkulation besteht hier die Möglichkeit, den Einfluss steigender Eingangssauerstoffkonzentration unabhängig von einer gleichzeitig sinkenden Rauchgasrezirkulation zu untersuchen. An Hand der Ergebnisse scheint eine erhöhte Bildung von Stickoxiden auch durch eine Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration möglich zu sein. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Anlage mit einer Rauchgasrezirkulation ausgestattet [41]. Erwartungsgemäß lagen die Konzentrationen bei der Oxy-Fuel-Feuerung etwas über den Werten der Luftfeuerung. Die Konversionsgrade waren im Oxy-Fuel-Fall deutlich geringer. Hier konnte an der gleichen Anlage mit verschiedenen Oxy-Fuel-Modi (O_2/CO_2 und Rauchgasrezirkulation) die Bedeutung der Rauchgasrezirkulation unterstrichen werden.

Alleine in der Versuchsanlage von **Alstom** [105] traten selbst bei Versuchen in einer Mischung aus CO_2 und O_2 ohne Rezirkulation deutlich geringere Konzentrationen als im Luftfall auf. Die Höhe der NO_x -Konzentrationen in den Oxy-Fuel-Versuchen war jedoch über eine Vielzahl von Punkten gleich niedrig. Es zeigte sich der gleiche Trend wie bei

Duan et al., dass sich in einer Mischung aus CO_2 und O_2 mit steigender Eingangssauerstoffkonzentration die Konzentration an Stickoxiden erhöht. Es werden keinerlei Gründe für die vergleichsweise hohen NO_x -Konzentrationen im Luftfall angegeben. Es wurde allerdings nur ein einziger Referenzluftpunkt gefahren, welcher eine ungewöhnlich hohe Entschwefelungsrate aufweist. Dies wird mit dem hohen Kalziumanteil im Startbettmaterial erklärt, das aus den vorherigen Versuchen verwendet wurde. Da Kalziumoxid die Bildung von Stickoxiden begünstigt, wäre dies eine Erklärung für die vergleichsweise hohen Werte im Luftfall.

CO-Konzentrationen

Im Oxy-Fuel-Fall kommen im Vergleich zur Luftverbrennung potentiell als weitere CO-Quellen die Vergasungsreaktionen mit festem Kohlenstoff (Boudouard- und heterogene Wassergasreaktion) hinzu, da hier sowohl CO_2 als auch H_2O mit dem Rauchgas in den reduzierenden Bereich der Brennkammer rezirkuliert werden. Auch die Konzentration festen Kohlenstoffs, die bei einer Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration steigt, kann hierauf einen Einfluss haben. Die homogene CO-Oxidation als CO-mindernde Reaktion hat sich als vorherrschend auf die gemessenen CO-Konzentration erwiesen. Der Abbrand erfolgt hauptsächlich im oberen, überstöchiometrischen Teil der Brennkammer. Folglich ist der Sauerstoffpartialdruck am Ausgang der Brennkammer und nicht am Eingang maßgebend. Es hat sich gezeigt, dass im Oxy-Fuel-Fall höhere CO-Konzentrationen als bei der Luftverbrennung vorliegen.

Jia et al. [66] haben im Oxy-Fuel-Fall etwas vier mal so hohe CO-Konzentrationen wie im Luftfall festgestellt, was mit den untersuchten Ergebnissen übereinstimmt.

Czakiert et al. [37] geben wiederum die CO-Konzentrationen als Konversionsgrad an, das Verhältnis von CO zu der Summe aus CO und CO_2 , was einem Bezug auf den Brennstoff entspricht. Die Werte können daher mit den Emissionsfaktoren in mg/MJ verglichen werden. Diese waren im Oxy-Fuel-Fall deutlich geringer als im Luftfall. Durch die Abwesenheit einer Rauchgasrezirkulation kamen hier keine zusätzlichen Bildungsmechanismen im Vergleich zum Luftfall hinzu. Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt stieg bei der Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration die Verbrennungstemperatur, was hier ein Absinken der CO-Konzentrationen erklärt. Ein verringerter Umsatz der homogenen CO-Oxidation war nicht zu erkennen, da sich durch das Anreichern von Luft an Stelle einer Mischung aus O_2 und CO_2 die CO_2 -Konzentrationen nur geringfügig verändert haben.

Duan et al. haben in einer weiteren Veröffentlichung [43] zunächst wieder unter O_2 - und CO_2 -Atmosphäre verschiedene Gaskonzentrationen untersucht. Hier lagen die Emissions-

faktoren für CO je nach Eingangssauerstoffkonzentration über- oder unterhalb der Luftwerte, was mit bisherigen Betrachtungen einhergeht. In den darauffolgenden Versuchen mit Rauchgasrezirkulation [41] lagen die Konzentrationen bei der Luftverbrennung auf ähnlichem Niveau knapp über denen im Oxy-Fuel-Fall unter Verwendung einer US-Kohle. In einer zweiten Versuchsreihe mit chinesischer Steinkohle lieferte die Oxy-Fuel-Verbrennung wiederum höhere CO-Konzentrationen. Die Emissionsfaktoren im Oxy-Fuel-Fall waren in beiden Fällen kleiner als im Luftfall.

Bei der Versuchsanlage von **Alstom** [105] waren in der Mischung aus O₂ und CO₂ die CO-Konzentrationen deutlich höher als die im Luftfall, so dass auch die Emissionsfaktoren bei fast allen Versuchen unter Oxy-Fuel-Atmosphäre oberhalb der Werte aus der Luftfeuerung lagen. Hier scheinen trotz nicht vorhandener Rauchgasrezirkulation die CO-Konzentrationen recht hoch. Die verwendete Kohle wies im Vergleich zu den Brennstoffen in den anderen Veröffentlichungen einen recht niedrigen Gehalt an Flüchtigen auf. Womöglich ist die unterschiedliche Brennstoffbeschaffenheit ursächlich für die unterschiedlichen Ergebnisse.

SO₂-Konzentrationen

Es liegen keine bekannten Ergebnisse anderer Forschungsgruppen vor, die die In-situ-Entschwefelung oder den Einfluss einer veränderten Rauchgasrezirkulation auf die Entschwefelung als Grundlage haben und an dieser Stelle vergleichend herangezogen werden können. Für eine detaillierte Beschreibung der Entschwefelung unter Zugabe von Kalkstein sei an dieser Stelle nochmal auf die Dissertation von Beisheim [26] verwiesen. Dort sind Ergebnisse dargestellt, die ebenfalls im Rahmen des ADECOS-ZWSF-Projektes an der gleichen Versuchsanlage entstanden sind.

5.2 Bewertung der Ergebnisse

Die Durchführung von Verbrennungsversuchen an einer Anlage im halbtechnischen Maßstab ermöglicht das Erforschen von Zusammenhängen und die Validierung von Modellen, ohne das Risiko zunächst eine Anlage im Vollmaßstab errichten zu müssen. Da der Versuch an einer Pilotanlage eine Skalierung des betrachteten Prozesses darstellt, ist eine Betrachtung der Unterschiede zwischen skaliertem Anlage und Anlage im Vollmaßstab notwendig, um Aussagen übertragen zu können. Im Folgenden wird versucht, die im Rahmen dieser

Arbeit erzielten Ergebnisse bezüglich ihrer Relevanz und ihrer Unterschiede zum Prozess in einer Anlage industriellen Maßstabs einzuordnen.

Besonders der begrenzte Feststoffausbrand, der bei den Versuchen beobachtet wurde, ist der kurzen Brennkammer geschuldet und ist bei der Oxy-Fuel-Verbrennung gemäß eigenen Versuchen und Literaturquellen mindestens ebenso gut wie bei der Luftverbrennung, unter Umständen sogar höher.

Durch den hohen CO_2 -Partialdruck bei der Oxy-Fuel-Verbrennung läuft die homogene CO-Oxidation in einem geringeren Maße ab, was zu höheren CO-Konzentrationen führt. Bedingt durch eine deutlich längere Ausbrandzone sind bei Kesseln industriellen Maßstabs gegebenenfalls geringere CO-Konzentrationen zu erwarten.

Da für die Höhe der Stickoxide die Reduktion im unteren Teil der Brennkammer eine entscheidende Rolle spielt, ist hier die Brennkammerhöhe von einer deutlich geringeren Bedeutung als z.B. beim Abbrand festen Kohlenstoffs. Analog zu den Betrachtungen bezüglich einer Falscheinschätzung des Entschwefelungsgrades durch den Austrag von Schwefel im festen Kohlenstoff, lassen sich Abschätzungen für den im Brennstoff enthaltenen Stickstoff durchführen. Laut der Analyse in Tabelle C.4 verbleibt etwa die Hälfte des Stickstoffs nach der Primärpyrolyse im Koks. Mit den Werten aus Tabelle C.3 und Gleichung 4.6 ergibt sich für den Stickstoff, dass etwa 2,7 % bis 7,7 % des Stickstoffs mit der Flugasche den Reaktor verlassen. Ein Teil dieses Stickstoffs würde beim Umsatz des festen Kohlenstoffs womöglich zusätzliche Stickoxide bilden und die NO_x -Konzentrationen entsprechend erhöhen. Für Feuerungen industriellen Maßstabs werden daher ähnliche bzw. geringfügig höhere Werte als bei den Versuchen im halbtechnischen Maßstab erwartet.

Bedingt durch längere Verweilzeiten und daraus resultierende höhere mittlere SO_2 -Konzentrationen wird eine bessere Entschwefelung erwartet. Ebenso wird der Unterschied zwischen dem Entschwefelungsgrad im Luft- und im Oxy-Fuel-Fall womöglich überschätzt. Abhängig von der Brennkammerhöhe ist unter Umständen eine höhere Verbrennungstemperatur notwendig, um die erforderlichen Entschwefelungsgrade zu erreichen.

Alle im Rauchgas verbleibenden Anteile an NO_x und SO_2 können bei der Kompression mit einer geringen Restfeuchte auskondensieren und salpetrige bzw. schweflige Säure bilden, was zu Korrosion an den Komponenten der CO_2 -Aufbereitung führen kann. Daher müssen hier zusätzliche Verfahren alle Gasbestandteile bis zur geforderten Reinheit entfernen. Niedrigere NO_x - und SO_2 -Konzentrationen führen daher zu einem geringeren Reinigungsaufwand. Inwiefern sich eine Änderung der zu reinigenden Konzentrationen auf den Energieaufwand und Kosten und damit auf den Gesamtprozess auswirkt, muss im Rahmen geeigneter ge-

samtheitlicher Prozessbetrachtungen untersucht werden.

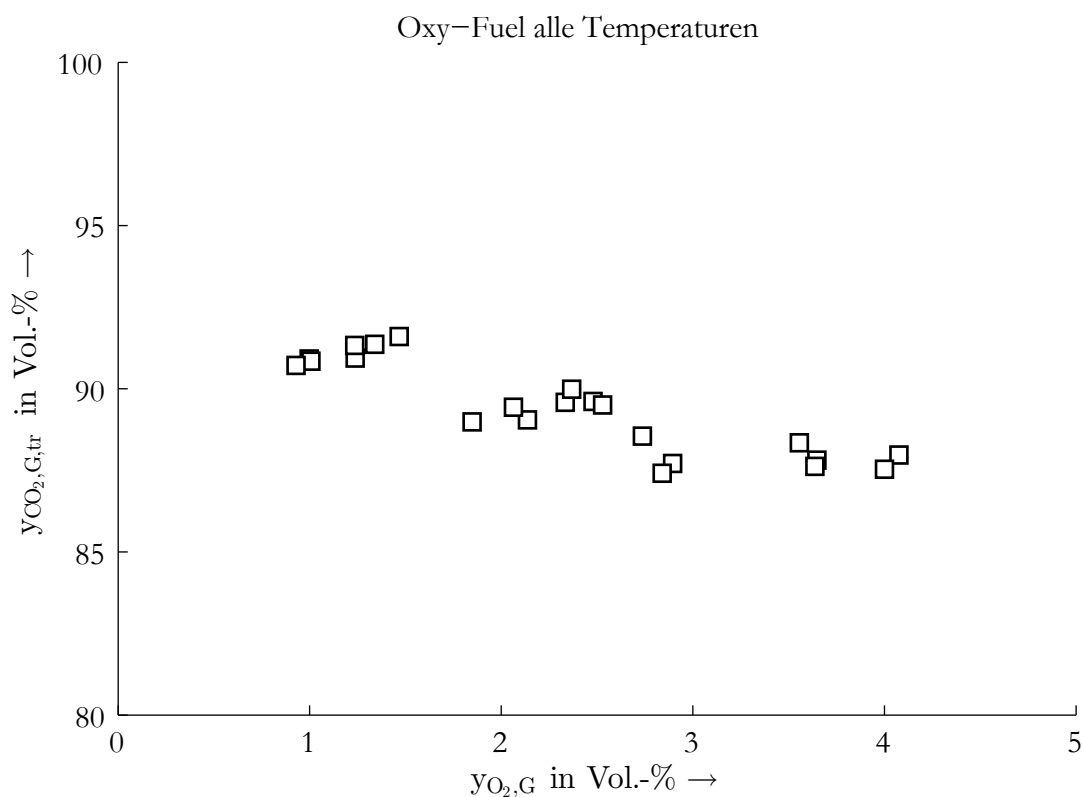


Abbildung 5.1: CO_2 -Konzentrationen im Rauchgas für alle untersuchten Oxy-Fuel-Fälle

In Abbildung 5.1 sind die CO_2 -Konzentrationen gemessen im trockenen Rauchgas für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oxy-Fuel-Versuchspunkte dargestellt. Hier ist wie zu erwarten auf Grund des steigenden Gehaltes an Restsauerstoff im Rauchgas ein Absinken bei Erhöhung des Sauerstoffüberschusses zu erkennen. Die Höhe der CO_2 -Konzentrationen ist so zu interpretieren, dass bei für den industriellen Prozess relevanten Bedingungen die verschiedenen Parameter untersucht wurden. Die im Versuch gemessenen Konzentrationen wurden keineswegs „erreicht“, sondern konnten vielmehr über die Spülgase und Siphonfluidisierung massiv beeinflusst, d.h. innerhalb eines Rahmens nach Wunsch eingestellt werden. Neben dem Sauerstoffüberschuss ist der Falschlufteintrag und die Reinheit des verwendeten Sauerstoffs maßgeblich für die CO_2 -Konzentration am Eingang der CO_2 -Aufbereitung. Hohe Sauerstoffgehalte im Rauchgas führen zu einem vermehrten Aufwand und einer schlechteren Abscheiderate (siehe auch Kapitel 1.5). Alle in der Feuerung mit einem steigenden Restsauerstoffgehalt im Rauchgas verbundenen Vorteile (besserer Feststoffausbrand, weniger CO , ...) sind daher immer auch unter diesem Gesichtspunkt zu bewerten.

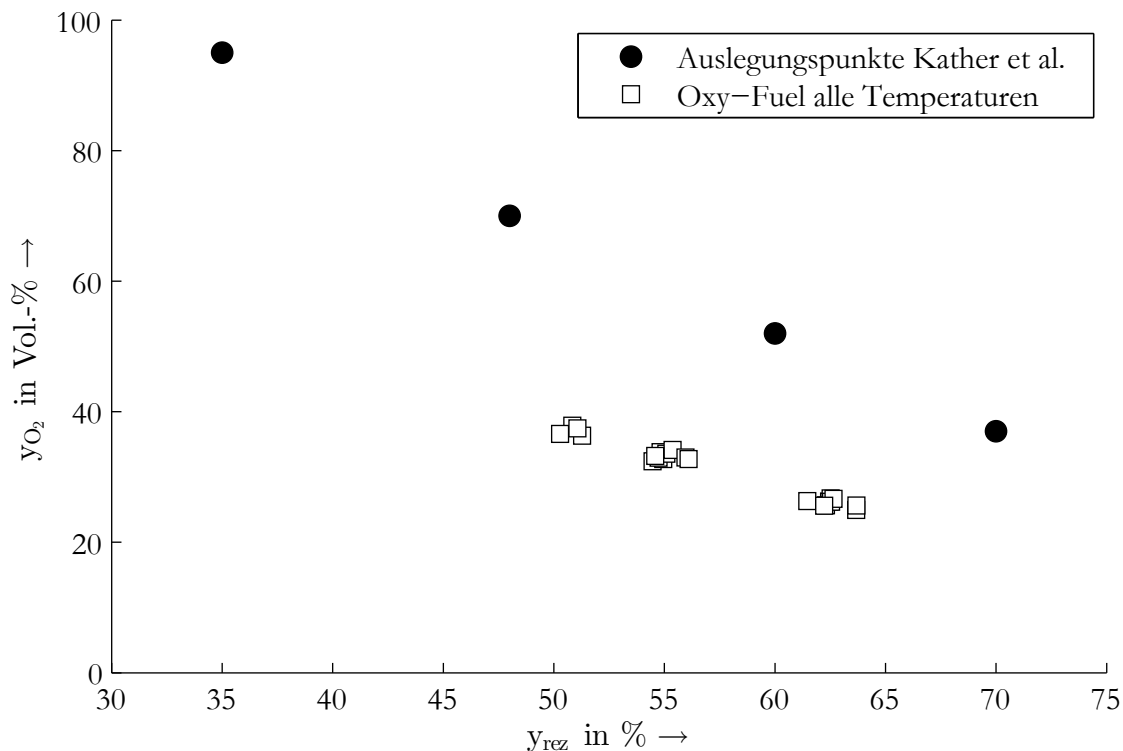


Abbildung 5.2: Eingangssauerstoffkonzentration der Brennkammer aufgetragen über der Rauchgasrezirkulationsrate im Vergleich zwischen den Versuchen dieser Arbeit und der Gesamtprozessbetrachtung von Kather et al. [71]

Für die durchgeführten Versuche besteht ein Zusammenhang zwischen Eingangssauerstoffkonzentration und Rauchgasrezirkulation. Dieser ist nicht repräsentativ für den industriellen Maßstab, da an der Versuchsanlage das rezirkulierte Rauchgas nur zur Fluidisierung der Brennkammer verwendet wird. Der Siphon wird hier mit CO_2 aus dem Tank fluidisiert. In einem großen Wirbelschichtdampferzeuger wird das rezirkulierte Rauchgas ebenso zur Fluidisierung der Siphone sowie der Fließbettkühler verwendet (siehe hierzu auch Abbildung 1.2). Der hierfür benötigte Anteil steigt für die Auslegung eines höheren Oxy-Fuel-Falls umso mehr, da sich der Anteil der abgeführten Wärme von der Brennkammer und den Konvektivheizflächen in Richtung Fließbettkühler verschiebt. Dies führt zum Bedarf weiterer Kühler. Die hieraus resultierenden Kombinationen von Eingangssauerstoffkonzentrationen und Rauchgasrezirkulationsrate aus den Berechnungen von Kather et al. [71] für einen Dampferzeuger mit einer Bruttoleistung von 460 MW_{el} sind in Abbildung 5.2 aufgetragen. Bei einer Rauchgasrezirkulation von 35 % wird hier das gesamte rezirkulierte Rauchgas zur Fluidisierung von Siphonen und Fließbettkühlern verwendet, die Eingangssauerstoffkonzentration von 95 Vol.-% entspricht der angenommenen Sauerstoffreinheit. Eine Einordnung der Ergebnisse ist daher immer an Hand dessen zu treffen, ob die Eingangssauerstoffkon-

zentration oder die Rauchgasrezirkulation die maßgebliche Einflussgröße darstellt.

5.3 Abschließende Zusammenfassung

Die Untersuchungen in der Pilotwirbelschichtanlage konnten den Einfluss von Sauerstoffüberschuss, Verbrennungstemperatur sowie steigender Eingangssauerstoffkonzentrationen im Vergleich von Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung umfangreich abbilden. Dem Verhalten von CO-, SO₂- und NO_x-Konzentrationen sowie dem Umsatz festen Kohlenstoffs konnten die zu Grunde liegenden Mechanismen zugeordnet werden. Ein Vergleich der daraus entstehenden Zusammenhänge wurde mit veröffentlichter Literatur verglichen und zeigt eine gute Übereinstimmung.

So zeigt sich, dass bei der Oxy-Fuel-Verbrennung gleich große Feuerungsverluste durch nicht vollständige Umsetzung festen Kohlenstoffs auftreten wie im Luftfall. Es besteht die Möglichkeit, dass eine Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentration den Ausbrand sogar noch weiter verbessert. Im Rahmen der durchgeführten Versuche ist eine definitive Aussage hierzu nicht möglich. Auf Grund der Bedeutsamkeit dieses Sachverhalts ist es jedoch sinnvoll hier noch weitere Untersuchungen durchzuführen.

Durch den positiven Effekt der Rauchgasrezirkulation ist der Konversionsgrad des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs zu NO_x im Oxy-Fuel-Fall geringer als bei der Luftverbrennung. Eine Reduzierung der Menge rezirkulierten Rauchgases bei höheren Oxy-Fuel-Fällen vermindert jedoch die hieraus resultierende Reduktion.

Die bei der Oxy-Fuel-Verbrennung auftretenden CO-Konzentrationen sind höher als bei der Luftfeuerung. Der Haupteinfluss scheint hier unbeeinflusst von der Rauchgasrezirkulation die negative Auswirkung des hohen Partialdrucks an CO₂ auf die Oxidation des CO im Rauchgas zu sein.

Durch einen Anstieg des Sauerstoffüberschusses sowie der Verbrennungstemperatur erhöhen sich die NO_x-Konzentration, hingegen tritt CO vermindert auf.

Die Zusammenhänge bezüglich der Entschwefelung sind komplex und bedürfen weiterer gezielter Untersuchungen. Nach aktuellem Stand ist es möglich sowohl bei der Oxy-Fuel-Verbrennung als auch im Luftfall gleiche Entschwefelungsgrade mit ähnlicher Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Bei einer Brennkammer mit reduzierter Verweilzeit führt eine große Rauchgasrezirkulation zu besseren Entschwefelungsgraden als im Luftfall.

Die durchgeführten Untersuchungen haben den bisherigen Stand der Grundlagenforschung bestätigt. Die erzielten Ergebnisse sind in gutem Einklang mit den Veröffentlichungen

von Versuchsanlagen anderer Forschungsgruppen. Insbesondere konnte der Kenntnisstand um die Auswirkungen hoher Eingangssauerstoffkonzentrationen erweitert werden. Einen Haupteinfluss hat die damit verbundene Änderung der Rauchgasrezirkulation. Dies unterstreicht zudem die Wichtigkeit der Prozessdemonstration unter realistischen Bedingungen mit einer Rezirkulation von Rauchgasen. Weiterer Forschungsbedarf ergibt sich insbesondere bei den Auswirkungen auf den Ausbrand festen Kohlenstoffs sowie die Entschwefelung. Auch hier zeigen die Einschränkungen der Brennkammerhöhen halbtechnischer Anlagen den Bedarf von Untersuchungen im Demonstrationsmaßstab auf.

Der Sauerstoffbedarf und die CO_2 -Reinheit sind maßgeblich für den bei der Oxy-Fuel-Verbrennung auftretenden zusätzlichen Energiebedarf, der zu einer Verringerung des elektrischen Nettowirkungsgrades führt. Daher ist es notwendig den Zusammenhang zwischen dem Restsauerstoffgehalt im Rauchgas und dem Feuerungsverlust sowie dem Auftreten der Gasspezies CO , NO_x , SO_2 und CO_2 abzubilden. Eine Grundlage hierzu bieten die in dieser Arbeit aufgezeigten Zusammenhänge.

Die Oxy-Fuel-Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung bietet neben den Vorteilen der In-situ-Entschwefelung und der großen Bandbreite an einsetzbaren Brennstoffen zusätzliche Flexibilität durch eine veränderbare Rauchgasrezirkulation. Als Verfahren zur CO_2 -Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen ist sie daher bestens geeignet, auch bei anhaltender Nutzung des Energieträgers Kohle die zukünftigen Herausforderungen an die Energieversorgung zu meistern und ein Einhalten der Klimaziele zu ermöglichen.

Anhang A

Formeln und Berechnungsgrundlagen

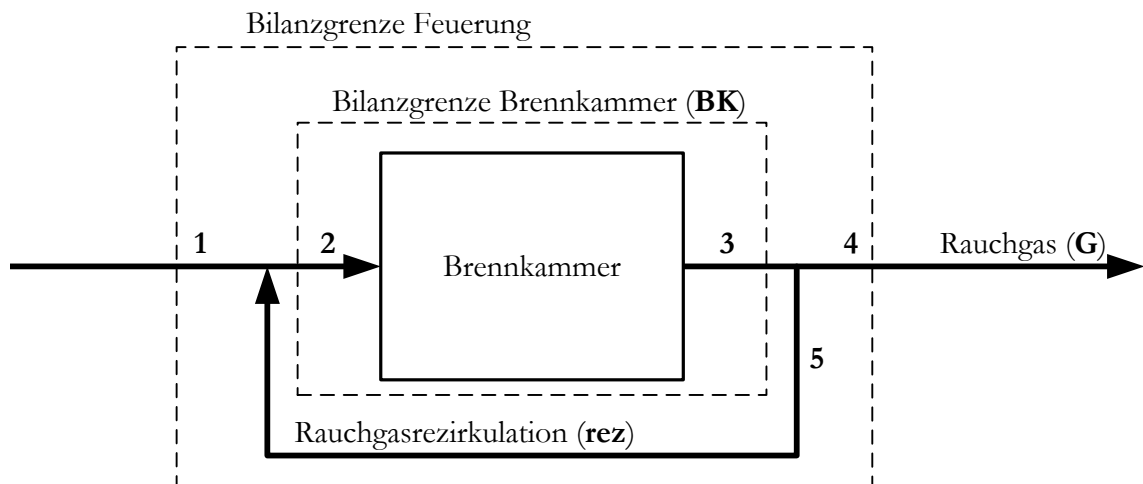


Abbildung A.1: Verwendung der Indizes **BK** (Bilanzgrenze Brennkammer), **G** (Rauchgas) und **rez** (Rauchgasrezirkulation) für die Kennzeichnung von Konzentrationen und spezifischen Mengen einer Spezies in Stoffströmen. Beispielhaft erklärt an Hand der spezifischen Sauerstoffmenge: (1) μ_{O_2} , (2) $\mu_{O_2,BK}$, (3) $\mu_{O_2,BK,G}$, (4) $\mu_{O_2,G}$, (5) $\mu_{O_2,rez}$

Tabelle A.1: Umrechnung der Größen zur Angabe von Konzentrationen der Gasspezies

Zeichen	Einheit	Berechnung
$y_{i,G}$	$\frac{m^3}{m^3}$	$y_{i,G} = y_{i,G}$
$c_{i,G}$	$\frac{mg}{m^3}$	$c_{i,G} = y_{i,G} \cdot \rho_i$
$e_{i,G}$	$\frac{mg}{MJ}$	$e_{i,G} = y_{i,G} \cdot \rho_i \cdot \frac{\mu_G}{\rho_G} \cdot \frac{1}{H_{u,Br}}$
$\eta_{i,G}$	$\frac{mol}{mol}$	$\eta_{i,G} = y_{i,G} \cdot \rho_i \cdot \frac{\mu_G}{\rho_G} \cdot \frac{1}{\gamma_j} \cdot \frac{\dot{M}_j}{\dot{M}_i}$

Tabelle A.2: Verwendete molare Massen aus [102]

Element	molare Masse
	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$
C	12,011
Ca	40,08
H	1,008
N	14,007
O	15,999
S	32,06

Tabelle A.3: Berechnung der verwendeten Normdichten nach dem idealen Gasgesetz. Bestimmung der molaren Masse gemäß Summenformel und den molaren Massen aus Tabelle A.2. SO_2 weist bei Normbedingungen ein vom idealen Gasgesetz abweichendes Verhalten auf. Daher wird für SO_2 die Normdichte nicht nach dem idealen Gasgesetz bestimmt, sondern der Wert aus der GESTIS-Stoffdatenbank [49] verwendet.

Größe	Formel / Wert	Einheit	Beschreibung
$p_{i.N.}$	1,01325	bar	<i>Druck bei Normbedingungen</i>
$T_{i.N.}$	273,15	K	<i>Temperatur bei Normbedingungen</i>
R	8,3144621	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	<i>Universelle Gaskonstante</i>
ρ_i	$\tilde{M}_i \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{p_{i.N.}}{T_{i.N.}}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	<i>Dichte der Spezies i bei Normbedingungen</i>
ρ_{SO_2}	2,9285	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	<i>Dichte von SO_2 bei Normbedingungen</i>

Anhang B

Messtechnik

Tabelle B.1: Verwendete Gasanalysatoren

Messgerät	Gasspezies	Messprinzip
Emerson XStream	CO	<i>NDIR</i>
	CO ₂	<i>NDIR</i>
	SO ₂	<i>NDIR</i>
	O ₂	<i>Paramagnetismus</i>
Ecophysics CLD 844 CM hr	NO, NO _x	<i>Chemilumineszenz</i>

Tabelle B.2: Verwendete Prüfgase; Rest zu 100 Vol.-% ist N₂; relative Genauigkeit der Gaszusammensetzung ±2%

Gasspezies	Einheit	Prüfgas					
		1	2	3	4	5	6
O ₂	Vol.-%	8,1	8,1				
CO	ppmv	390	393				
SO ₂	ppmv			699	4780		
NO _x	ppmv					955	953
NO	ppmv					953	950
CO ₂	Vol.-%	16,0	85,4				90,2

Tabelle B.3: Überprüfung der Querempfindlichkeit der Messung von NO_x bezüglich CO_2

	NO ppmv	CO_2 Vol.-%	N_2 Vol.-%
Kalibriert mit Prüfgas (5) NO_x in N_2	953,0	0	Rest
Anzeige	944,6	0	
Überprüft mit Prüfgas (6) NO_x in CO_2	950,0	90,2	Rest
Anzeige	682,2	90,6	
Kalibriert mit Prüfgas (6) NO_x in CO_2	950,0	90,2	Rest
Anzeige	962,0	90,7	
Überprüft mit Prüfgas (5) NO_x in N_2	953,0	0	Rest
Anzeige	1324,6	0	

Tabelle B.4: Querempfindlichkeit der Messung von NO_x bezüglich CO_2

	Dämpfung NO_x -Signal durch CO_2	
	%	% pro Vol.-% CO_2
	Kalibrierung Prüfgas (5) NO_x in N_2	27,8
Kalibrierung Prüfgas (6) NO_x in CO_2	27,4	0,30
Herstellerangabe		0,30

Tabelle B.5: Fehler bei der Berechnung des Wasserdampfgehaltes des Rauchgases aus der Messung von Sauerstoff im feuchten und trockenen Rauchgas (Gleichung 3.1) bei einer relativen Genauigkeit von $\pm 2\%$ der Prüfgase

Wasserdampfgehalt Vol.-%	maximale Abweichung	
	absolut Vol.-%	relativ %
5	3,9	77,6
30	2,9	9,5

Tabelle B.6: Position der Druck- und Temperaturmessstellen sowie weiterer Bauteile in der Brennkammer angegeben als Abstand vom Düsenboden

Bauteil	Position	Temperatur		Druck	Position
	mm		Position		mm
			mm		
Düsenboden	0	T325	250	P325	125
Feststoffrückführung	500	T327	750	P327	500
Sekundärgas	1375	T329	1250	P329	1500
Tertiärgas	3625	T331	1875	P331	2250
Brennkammeraustritt	10071	T333	2875	P333	3375
Brennkammerdecke	10380	T337	4000	P337	5000
		T339	5500	P339	7500
		T342	6500	P343	9500
		TS345	7500	P351	10250
		T349	9000		
		T351	10250		

Tabelle B.7: Weitere Temperaturen und Drücke

Variable	Einheit	Beschreibung
T300	°C	Temperatur der Volumenstrommessung des Fluidisierungsgebläses
T302	°C	Temperatur auf der Saugseite des Fluidisierungsgebläses
T303	°C	Temperatur auf der Druckseite des Fluidisierungsgebläses
T361	°C	Temperatur unterhalb des Zyklonfallrohrs
T365	°C	Temperatur im Siphon
T366	°C	Temperatur der Feststoffrückführung
T369	°C	Temperatur am Ausgang Primärzyklon
TS372	°C	Temperatur vor Gewebefilter (Gasmessung)
T379	°C	Temperatur hinter Gewebefilter
PS312	mbarg	Vordruck der Reaktorfluidisierung
P361	mbarg	Druck unterhalb des Zyklonfallrohrs
P363	mbarg	Druck am Düsenboden des Siphons
P365	mbarg	Druck hinter dem Wehr des Siphons
P369	mbarg	Druck hinter Primärzyklon
P372	mbarg	Druck vor Gewebefilter (Gasmessung)
P379	mbarg	Druck hinter Gewebefilter
P800	mbar	Umgebungsdruck

Tabelle B.8: Verwendete Variablenamen aus der Datenaufzeichnung

Variable	Einheit	Beschreibung
F300N	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	Volumenstrommessung des Fluidisierungsgebläses
MFC305	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	Volumenstrom Sauerstoff im Primärgas
MFC308	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	Volumenstrom Sauerstoff im Sekundärgas
MFC309	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	Volumenstrom Sauerstoff im Tertiärgas
MFC360	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	Volumenstrom der Siphonfluidisierung, kann per Handventil zwischen Luft und N ₂ umgeschaltet werden
MFC361	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	Volumenstrom der Siphonfluidisierung, CO ₂
MFC362	$\frac{\text{l i.N.}}{\text{min}}$	Sperrgas Fluidisierungsgebläse, N ₂
F379N	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	Rauchgasvolumenstrom vor der Rauchgasrezirkulation
FF305	%	Primärgasanteil der Brennkammerfluidisierung
FF306	%	Sekundärgasanteil der Brennkammerfluidisierung
FF307	%	Tertiärgasanteil der Brennkammerfluidisierung
O2378	Vol.-%	Gaskonzentration O ₂ gemessen im trockenen Rauchgas
CO2378	Vol.-%	Gaskonzentration CO ₂ gemessen im trockenen Rauchgas
CO378	ppmv	Gaskonzentration CO gemessen im trockenen Rauchgas
SO2378	ppmv	Gaskonzentration SO ₂ gemessen im trockenen Rauchgas
NOX378	Vol.-%	Gaskonzentration NO _x gemessen im trockenen Rauchgas
A379	Vol.-%	Gaskonzentration O ₂ gemessen im feuchten Rauchgas
H2O379	Vol.-%	Gaskonzentration H ₂ O berechnet aus O ₂ -Messung im trockenen und feuchten Rauchgas
D100	$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	Brennstoffmassenstrom
M300	kg	Reaktor Gesamtinventar berechnet aus Druckmessungen und Geometrie
Q330	kW	Abgeführte Wärmeleistung über den Kühlmantel der Brennkammer
Q340	kW	Abgeführte Wärmeleistung über Kühlstäbe am Brennkammerende

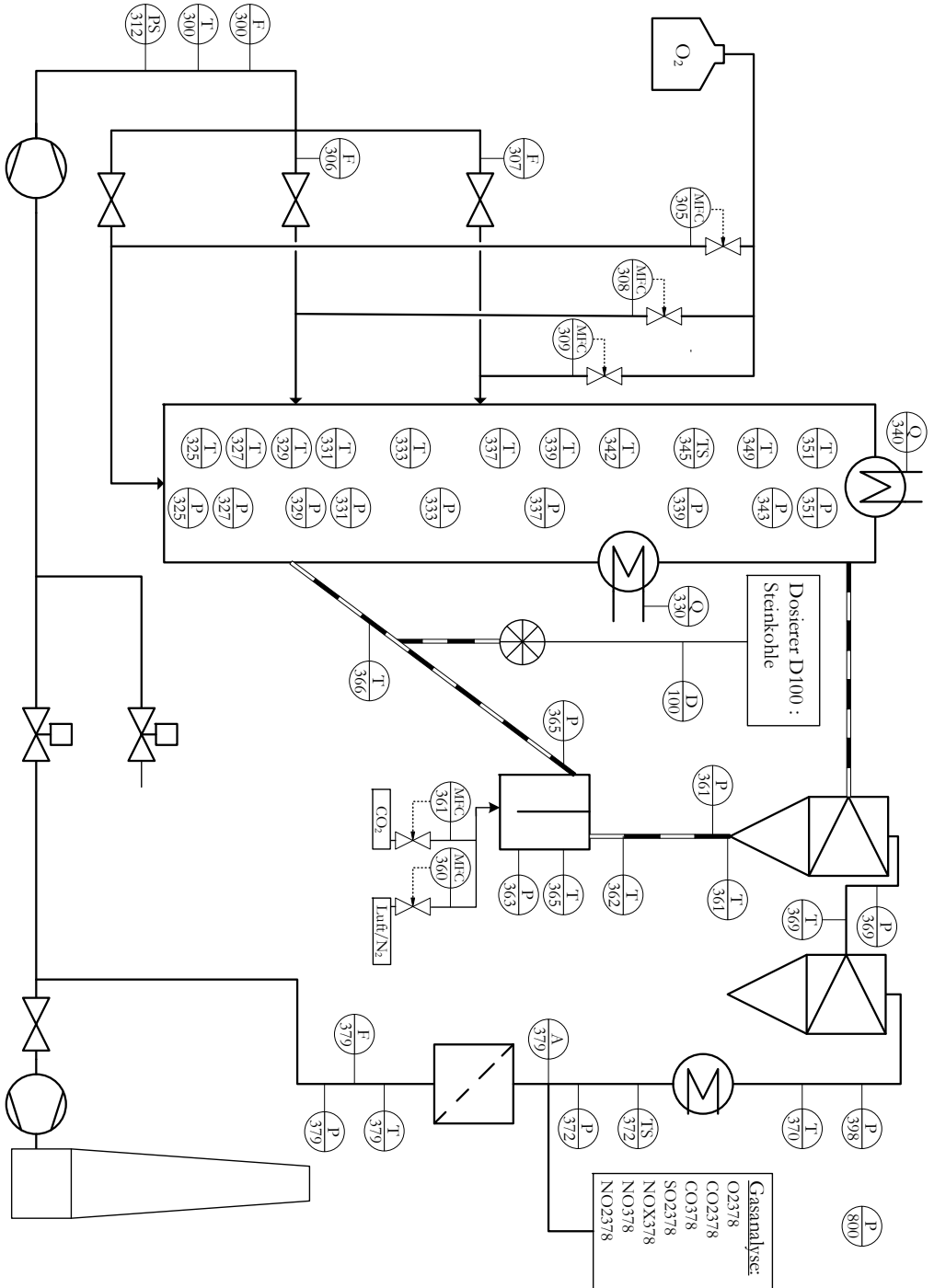


Abbildung B.1: Verfahrenstechnisches Fließbild der Versuchsanlage: (P) Druckmessung, (T) Temperaturmessung, (F) Volumenstrommessung, (MFC) Massendurchflussregler, (Q) Kühlleistung, Volumenströme werden als Betriebsvolumenstrom gemessen und in den Normzustand umgerechnet (Kennzeichnung der Variable mit nachgestelltem N)

Anhang C

Analysen

Tabelle C.1: Zusammensetzung Quarzsand und Kohlenasche nach DIN 22022 Teil 1, 2 und 6 [18, 7, 10]

Hauptelement	Quarzsand	Kohle
	Ma.-%	
Al_2O_3	1,3	20,4
CaO	0,1	3,75
Fe_2O_3	0,3	7,59
K_2O	0,5	1,89
MgO	0,0	2,20
Na_2O	0,1	0,653
P_2O_5	0,1	0,392
SO_3	0,1	3,14
SiO_2	97,3	53,7
TiO_2	0,2	0,871

Tabelle C.2: Elementar- und Kurzanalyse einer Probe der Steinkohle *El Cerrejon*, aus der zur Bestimmung der Koks zusammensetzung unter Laborbedingungen Koks erzeugt wurde. Zu diesem Zweck wurde gesondert eine Probe der für die Versuche verwendeten Kohlecharge entnommen. Daher unterscheidet sich das Analyseergebnis geringfügig von dem in Kapitel 3 verwendeten.

Elementaranalyse			Kurzanalyse		
C	Ma.-%, waf	78,94	Asche	Ma.-%, wf	8,66
H	Ma.-%, waf	5,15	Flüchtige	Ma.-%, waf	39,99
N	Ma.-%, waf	1,89	Wasser	Ma.-%, roh	13,20
S	Ma.-%, waf	0,37			

Tabelle C.3: Elementar- und Kurzanalyse des Laborkokses, aus der Steinkohle *El Cerrejon*. Hergestellt unter Bedingungen entsprechend DIN 51720 [8] zur Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen. Zur Herstellung wurde ein Teil der in Tabelle C.2 analysierten Probe verwendet.

Elementaranalyse			Kurzanalyse		
C	Ma.-%, waf	93,30	Asche	Ma.-%, wf	14,68
H	Ma.-%, waf	1,17	Flüchtige	Ma.-%, waf	6,73
N	Ma.-%, waf	1,68			
S	Ma.-%, waf	0,54			

Tabelle C.4: Spezies im Brennstoffkoks anteilig bezogen auf die Rohkohle. Bestimmt aus den Werten in Tabelle C.2 und C.3 unter Verwendung des Aschegehalts als Spurenelement.

Element	Anteil im Koks
C	65,15 %
H	12,55 %
N	48,87 %
S	79,57 %

Anhang D

Daten

In diesem Teil des Anhangs sind die aufgezeichneten Daten aus dem Versuchsbetrieb sowie weitere berechnete Werte dargestellt. Bei allen Zahlenwerten handelt es sich um Mittelwerte über die jeweilige Versuchspunktdauer (in der Regel etwa eine Stunde, siehe auch Kapitel 3.4). Soweit es sich bei den dargestellten Zahlenwerten um aufgezeichnete Daten handelt, sind diese mit dem **Variablennamen** in der ersten Zeile gekennzeichnet. Die Position aller Messstellen kann dem verfahrenstechnischen Fließbild in Abbildung B.1 entnommen werden. Eine Beschreibung aller Variablen ist in den Tabellen B.6 - B.8 zu finden.

Tabelle D.1: Gemessene Eingangsvolumenströme für die Verbrennungsrechnung; Luft

Versuch	F300N	Spülgas	MFC360	MFC362	MFC305	MFC308	MFC309
	Luft $\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	Luft $\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	Luft $\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	N ₂ $\frac{\text{l i.N.}}{\text{min}}$	O ₂ $\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	O ₂ $\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	O ₂ $\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$
1.1	141,5	3,0	6,0	8,0	0,0	0,0	0,0
1.2	122,0	3,0	6,0	8,0	0,0	0,0	0,0
1.3	126,1	3,0	6,0	8,0	0,0	0,0	0,0
1.4	147,6	3,0	6,0	8,0	0,0	0,0	0,0
1.5	143,2	3,0	6,0	8,0	0,0	0,0	0,0
1.6	143,0	3,0	6,0	8,0	0,0	0,0	0,0
1.7	134,6	3,0	6,0	8,0	0,0	0,0	0,0
1.8	133,9	3,0	6,0	8,0	0,0	0,0	0,0
1.9	134,8	3,0	6,0	8,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle D.2: Gemessene Eingangsvolumenströme für die Verbrennungsrechnung; Oxy-Fuel

Versuch	F300N	Spülgas	MFC361	MFC362	MFC305	MFC308	MFC309
	Rauchgas	N ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	O ₂	O ₂
	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	$\frac{\text{l i.N.}}{\text{min}}$	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$	$\frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{h}}$
2.1	86,9	3,0	6,0	8,0	17,0	9,0	7,1
2.2	86,6	3,0	6,0	8,0	15,5	9,5	6,5
2.3	86,7	3,0	6,0	8,0	15,5	9,5	6,5
2.4	85,6	3,0	6,0	8,0	15,5	9,5	6,5
2.5	86,4	3,0	6,0	8,0	15,5	9,5	6,5
2.6	86,5	3,0	6,0	8,0	15,5	9,5	6,5
2.7	84,9	3,0	6,0	8,0	15,5	9,5	6,2
2.8	85,2	3,0	6,0	8,0	15,0	8,7	5,5
2.9	84,5	3,0	6,0	8,0	15,0	8,5	5,5
3.1	75,2	3,0	6,0	8,0	19,5	11,5	8,0
3.2	75,4	3,0	6,0	8,0	19,5	11,0	8,0
3.3	75,4	3,0	6,0	8,0	19,6	11,4	8,0
3.4	85,8	3,0	6,0	8,0	23,0	13,0	9,0
3.5	86,1	3,0	6,0	8,0	23,0	13,0	9,0
3.6	86,0	3,0	6,0	8,0	22,7	13,0	9,0
3.7	84,9	3,0	6,0	8,0	23,0	13,0	9,0
3.8	87,3	3,0	6,0	8,0	22,0	13,6	8,5
3.9	75,1	3,0	6,0	8,0	18,5	10,9	7,5
4.3	70,1	3,0	6,0	8,0	21,9	13,0	8,7
4.4	69,3	3,0	6,0	8,0	21,9	13,0	8,7
4.5	70,4	3,0	6,0	8,0	21,0	13,0	8,5
4.6	69,4	3,0	6,0	8,0	21,0	13,0	8,5

Tabelle D.3: Rauchgaskomponenten CO und NO_x; Luft und OXY28

Versuch	CO378			NOX378			
	$y_{CO,G,tr}$ ppmv	$c_{CO,G,tr}$ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3 \text{ i.N.}}$	$e_{CO,G}$ $\frac{\text{mg}}{\text{MJ}}$	$y_{NO_x,G,tr}$ ppmv	$c_{NO_x,G,tr}$ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3 \text{ i.N.}}$	$e_{NO_x,G}$ $\frac{\text{mg}}{\text{MJ}}$	$\eta_{NO_x,G}$ %
1.1	274	343	90	56	115	30	1,5
1.2	218	273	75	74	152	41	2,1
1.3	154	193	56	84	173	50	2,5
1.4	478	598	147	62	128	31	1,6
1.5	173	216	57	90	185	49	2,5
1.6	97	121	35	122	251	73	3,7
1.7	168	210	54	84	173	44	2,2
1.8	86	108	30	130	267	74	3,7
1.9	84	105	31	156	321	94	4,7
2.1	2180	2724	151	55	112	6	0,3
2.2	957	1196	69	99	203	12	0,6
2.3	987	1234	72	109	224	13	0,7
2.4	530	662	39	89	184	11	0,6
2.5	355	443	26	130	266	16	0,8
2.6	312	390	24	149	306	19	0,9
2.7	264	330	19	90	185	11	0,6
2.8	211	264	16	108	222	14	0,7
2.9	154	192	12	138	283	18	0,9

Tabelle D.4: Rauchgaskomponenten CO und NO_x; OXY35 und OXY40

Versuch	CO378			NOX378			
	$y_{CO,G,tr}$ ppmv	$c_{CO,G,tr}$ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3 \text{ i.N.}}$	$e_{CO,G}$ $\frac{\text{mg}}{\text{MJ}}$	$y_{NO_x,G,tr}$ ppmv	$c_{NO_x,G,tr}$ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3 \text{ i.N.}}$	$e_{NO_x,G}$ $\frac{\text{mg}}{\text{MJ}}$	$\eta_{NO_x,G}$ %
3.1	1533	1916	100	98	201	10	0,5
3.2	968	1210	65	134	274	15	0,7
3.3	808	1010	56	172	353	19	1,0
3.4	1000	1250	64	109	223	11	0,6
3.5	484	605	32	181	371	20	1,0
3.6	382	477	26	248	510	28	1,4
3.7	259	324	17	163	335	17	0,9
3.8	232	290	16	200	410	23	1,1
3.9	190	237	14	275	564	33	1,7
4.3	1134	1417	80	196	402	23	1,1
4.4	1766	2207	118	112	230	12	0,6
4.5	532	665	36	259	531	29	1,5
4.6	409	511	29	340	698	39	2,0

Tabelle D.5: Rauchgaskomponente SO₂; Luft und OXY28

Versuchspunkt	SO2378			
	$y_{SO_2,G,tr}$ ppmv	$c_{SO_2,G,tr}$ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3 \text{ i.N.}}$	$e_{SO_2,G}$ $\frac{\text{mg}}{\text{MJ}}$	$\eta_{S,G}$ %
1.1	441	1291	339	11,3
1.2	355	1039	284	25,7
1.3	324	950	276	27,9
1.4	431	1264	310	18,8
1.5	379	1110	295	22,8
1.6	324	948	275	28,1
1.7	401	1175	300	21,5
1.8	358	1048	290	24,1
1.9	326	955	280	26,9
2.1	1570	4597	255	33,3
2.2	1459	4272	246	35,7
2.3	1436	4205	246	35,7
2.4	1334	3906	232	39,4
2.5	1443	4226	252	34,0
2.6	1326	3884	236	38,2
2.7	1403	4109	242	36,6
2.8	1276	3736	229	40,0
2.9	1222	3579	224	41,4

Tabelle D.6: Rauchgaskomponente SO₂; OXY35 und OXY40

Versuchspunkt	SO2378			
	$y_{SO_2,G,tr}$ ppmv	$c_{SO_2,G,tr}$ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3 \text{ i.N.}}$	$e_{SO_2,G}$ $\frac{\text{mg}}{\text{MJ}}$	$\eta_{S,G}$ %
3.1	1792	5249	273	28,6
3.2	1703	4988	269	29,7
3.3	1490	4365	241	36,9
3.4	1693	4957	252	34,0
3.5	1595	4672	251	34,4
3.6	1526	4470	248	35,2
3.7	1894	5546	289	24,4
3.8	1752	5132	284	25,7
3.9	1663	4870	287	25,0
4.3	1608	4709	266	30,3
4.4	1845	5402	289	24,3
4.5	1799	5268	286	25,1
4.6	1742	5103	287	24,9

Tabelle D.7: Temperaturprofil des Reaktors für alle Versuchspunkte; Position der Temperaturmessstellen siehe Tabelle B.6

Versuch	T325	T327	T329	T331	T333	T337	T339	T342	TS345	T349	T351
	°C										
1.1	837	866	881	896	897	902	886	870	854	849	834
1.2	838	856	872	890	892	901	884	868	862	858	808
1.3	832	851	866	882	883	889	874	859	854	851	808
1.4	846	889	910	921	920	925	910	895	884	872	662
1.5	853	887	904	918	916	922	907	892	882	873	657
1.6	853	882	897	911	911	917	906	894	891	891	857
1.7	891	915	931	941	940	946	930	914	904	893	856
1.8	891	912	928	940	940	946	932	917	911	908	860
1.9	884	906	921	933	933	938	925	912	906	904	856
2.1	835	860	881	899	901	908	886	866	844	831	799
2.2	842	859	887	915	921	933	908	881	845	811	607
2.3	834	851	878	907	914	925	904	878	846	812	591
2.4	872	889	912	938	942	955	926	900	874	854	602
2.5	876	894	919	943	947	958	931	904	876	855	753
2.6	876	894	917	941	944	953	928	903	876	857	767
2.7	897	914	936	958	961	973	949	927	907	895	838
2.8	894	910	930	949	953	961	941	921	905	895	841
2.9	897	912	932	949	953	959	944	926	915	911	862
3.1	864	884	911	936	938	946	915	887	853	804	674
3.2	866	885	911	933	935	939	908	880	847	800	675
3.3	859	880	905	927	928	930	901	873	837	791	677
3.4	815	874	902	939	944	947	924	903	878	842	710
3.5	811	865	892	932	941	944	923	902	879	850	728
3.6	812	862	888	929	939	941	920	899	874	846	722
3.7	865	934	959	985	985	985	960	939	915	902	845
3.8	843	906	933	964	966	966	944	924	903	892	848
3.9	903	925	948	967	970	977	956	935	916	893	686
4.3	862	890	914	933	932	933	904	879	846	779	614
4.4	869	902	928	952	951	956	927	903	875	805	715
4.5	906	926	953	982	982	987	953	922	885	832	665
4.6	907	926	952	978	977	978	944	914	877	828	660

Tabelle D.8: Weitere Temperaturen der Versuchsanlage für alle Versuchspunkte; Position der Temperaturmessstellen siehe Tabelle B.6

Versuch	T361	T365	T366	T369	TS372	T379	T302	T303	T300
	°C								
1.1	789	783	658	727	245	197	28	85	73
1.2	803	802	708	728	223	178	25	58	51
1.3	799	798	705	728	218	176	25	58	51
1.4	830	819	708	753	222	187	23	57	51
1.5	825	815	704	751	224	186	24	58	51
1.6	847	833	731	765	224	185	24	59	53
1.7	846	836	712	766	219	181	23	57	50
1.8	851	839	719	769	221	182	23	57	50
1.9	850	837	725	768	224	184	23	56	50
2.1	756	723	622	714	261	216	208	236	199
2.2	708	679	598	668	216	189	183	206	176
2.3	701	672	587	661	217	188	182	204	175
2.4	757	721	644	711	216	190	184	208	178
2.5	765	728	640	716	221	190	184	206	176
2.6	771	733	646	720	219	189	183	206	176
2.7	821	782	696	764	221	192	186	209	178
2.8	824	785	697	767	219	190	184	209	178
2.9	851	816	730	788	224	191	185	209	178
3.1	702	676	578	662	237	195	187	205	173
3.2	701	670	570	657	230	190	183	201	169
3.3	698	668	572	654	223	186	179	199	168
3.4	753	731	658	710	236	201	193	214	183
3.5	755	734	663	710	238	200	193	213	182
3.6	758	736	665	711	242	203	195	214	182
3.7	826	795	703	772	242	204	196	216	184
3.8	826	794	710	769	233	196	189	210	180
3.9	827	795	687	759	221	186	180	210	177
4.3	693	666	568	654	246	203	193	211	176
4.4	726	701	602	684	247	200	190	205	169
4.5	721	694	593	676	242	200	191	206	172
4.6	724	692	591	674	238	197	189	203	170

Tabelle D.9: Druckprofil des Reaktors für alle Versuchspunkte; Position der Druckmessstellen siehe Tabelle B.6

Versuch	P325	P327	P329	P331	P333	P337	P339	P343	P351
	mbarg								
1.1	98	85	69	46	41	36	32	29	30
1.2	59	36	25	20	18	16	14	12	13
1.3	61	39	28	22	20	17	14	12	13
1.4	79	69	54	38	34	28	24	21	21
1.5	69	54	42	34	30	26	22	19	19
1.6	72	57	43	34	30	26	22	20	20
1.7	88	72	57	33	29	25	21	18	19
1.8	85	67	50	32	28	24	21	18	18
1.9	81	63	46	31	28	24	21	18	19
2.1	110	93	77	49	45	41	37	34	34
2.2	109	86	60	43	40	37	35	33	33
2.3	107	84	57	42	39	37	34	33	33
2.4	116	92	68	45	41	38	35	33	33
2.5	110	87	62	43	40	37	35	33	33
2.6	112	88	63	43	40	37	35	33	33
2.7	118	95	72	46	42	39	36	34	34
2.8	122	97	73	45	41	38	35	33	33
2.9	125	100	75	45	41	38	35	33	34
3.1	103	83	66	46	42	39	35	33	33
3.2	105	84	66	46	42	38	35	33	33
3.3	105	84	67	46	42	38	35	33	33
3.4	86	75	66	59	55	50	46	42	42
3.5	86	74	65	58	55	50	46	43	43
3.6	86	73	64	57	54	50	46	43	43
3.7	83	75	67	60	56	51	46	42	42
3.8	80	73	66	59	55	50	46	42	42
3.9	105	83	63	42	38	34	31	29	29
4.3	109	91	76	49	44	40	36	33	33
4.4	108	92	77	50	45	40	36	33	34
4.5	102	81	63	46	42	39	35	33	33
4.6	103	81	62	45	41	38	35	33	33

Tabelle D.10: Weitere Drücke der Versuchsanlage für alle Versuchspunkte; Position der Druckmessstellen siehe Tabelle B.6

Versuch	P361	P363	P365	P369	P372	P379	PS312
	mbarg						
1.1	25	136	84	20	4	-11	239
1.2	8	88	35	5	-3	-16	145
1.3	8	92	39	5	-3	-16	147
1.4	15	121	69	10	-2	-16	152
1.5	15	107	54	10	-1	-15	151
1.6	15	111	57	10	-1	-15	155
1.7	14	124	72	10	0	-13	150
1.8	14	119	66	10	0	-14	152
1.9	14	115	62	10	0	-13	150
2.1	30	144	92	25	10	-4	220
2.2	29	134	79	25	14	1	193
2.3	29	131	77	25	14	1	191
2.4	29	140	86	25	15	2	199
2.5	29	135	80	25	14	0	195
2.6	29	137	82	25	14	2	197
2.7	29	144	90	25	14	2	200
2.8	29	145	91	25	15	3	203
2.9	29	148	94	25	14	3	204
3.1	29	134	81	25	11	-2	183
3.2	29	135	82	25	12	-1	184
3.3	29	136	83	25	13	-1	185
3.4	35	128	75	30	15	-1	186
3.5	36	128	74	30	15	-1	187
3.6	36	127	72	30	15	-1	186
3.7	36	127	75	30	14	-5	184
3.8	36	127	73	30	13	0	186
3.9	23	128	81	20	8	-6	215
4.3	29	143	90	25	11	-3	188
4.4	29	144	91	25	11	-3	186
4.5	29	132	79	25	11	-2	176
4.6	29	132	78	25	12	-2	174

Tabelle D.11: Reaktorinventar, abgeführte Wärmemengen und Gasstufung; Luft und OXY28

Versuchspunkt	M300	Q330	Q340	FF305	FF306	FF307
	$M_{s,gesamt}$	P_{Mantel}	$P_{kühl}$	$y_{primär}$	$y_{sekundär}$	$y_{tertiär}$
	kg	kW	kW	%	%	%
1.1	31,0	16	43	51,6	28,1	20,3
1.2	21,0	14	24	49,0	29,9	21,1
1.3	22,0	15	24	50,7	28,4	20,8
1.4	28,4	14	44	52,4	28,6	19,0
1.5	24,5	14	35	51,4	28,7	19,9
1.6	25,4	16	18	51,5	28,5	20,0
1.7	30,7	15	33	52,2	29,2	18,6
1.8	29,0	16	24	52,4	28,7	19,0
1.9	27,6	16	23	52,7	28,5	18,7
2.1	32,7	13	86	51,3	28,6	20,1
2.2	29,4	14	87	51,1	29,8	19,1
2.3	28,6	15	80	51,0	29,9	19,0
2.4	32,1	15	86	50,2	29,9	19,8
2.5	30,0	15	72	51,2	29,7	19,2
2.6	30,6	16	69	51,0	29,8	19,3
2.7	33,2	17	63	50,1	29,9	20,0
2.8	33,9	16	54	49,8	30,2	20,0
2.9	34,8	17	40	49,4	30,4	20,2

Tabelle D.12: Reaktorinventar, abgeführte Wärmemengen und Gasstufung; OXY35 und OXY40

Versuchspunkt	M300	Q330	Q340	FF305	FF306	FF307
	$M_{s,gesamt}$ kg	P_{Mantel} kW	$P_{kühl}$ kW	y_{prim} %	y_{sek} %	y_{tert} %
3.1	29,5	14	121	50,8	29,0	20,2
3.2	29,9	15	117	50,3	29,2	20,5
3.3	30,3	14	121	50,1	29,3	20,6
3.4	24,2	12	148	49,5	30,2	20,4
3.5	24,1	14	138	49,0	30,5	20,5
3.6	23,6	13	131	49,2	30,5	20,3
3.7	23,9	14	122	49,7	30,0	20,3
3.8	23,4	11	112	50,3	29,7	20,0
3.9	29,6	15	70	50,1	29,4	20,5
4.3	32,6	13	140	50,3	29,2	20,5
4.4	32,5	10	139	51,2	28,7	20,1
4.5	28,7	14	128	49,2	29,7	21,1
4.6	28,8	15	121	47,9	30,8	21,3

Tabelle D.13: Vergleich zwischen geplanten Versuchseinstellungen und tatsächlichen Werten nach der Versuchsauswertung; Luft und OXY28

Versuchspunkt	tatsächlicher Wert				Sollwert			
	y_{O_2}	ϑ_{BK}	$y_{O_2,G,tr}$	u_0	y_{O_2}	ϑ_{BK}	$y_{O_2,G,tr}$	u_0
	Vol.-%	°C	Vol.-%	$\frac{m}{s}$	Vol.-%	°C	Vol.-%	$\frac{m}{s}$
1.1	20,88	854	1,0	5,1	20,95	850	1,0	4,5
1.2	20,87	862	2,1	4,6	20,95	850	1,9	4,5
1.3	20,88	854	2,8	4,7	20,95	850	2,7	4,5
1.4	20,89	884	0,8	5,5	20,95	880	1,0	4,5
1.5	20,88	882	1,7	5,4	20,95	880	1,9	4,5
1.6	20,88	891	2,9	5,4	20,95	880	2,7	4,5
1.7	20,88	904	1,0	5,2	20,95	910	1,0	4,5
1.8	20,88	911	2,0	5,2	20,95	910	1,9	4,5
1.9	20,88	906	2,8	5,2	20,95	910	2,7	4,5
2.1	26,32	844	1,4	4,5	28,00	850	1,6	4,5
2.2	26,23	845	3,0	4,4	28,00	850	3,0	4,5
2.3	26,73	846	4,0	4,4	28,00	850	4,2	4,5
2.4	25,66	874	1,4	4,4	28,00	880	1,6	4,5
2.5	26,23	876	2,9	4,5	28,00	880	3,0	4,5
2.6	26,66	876	3,8	4,5	28,00	880	4,2	4,5
2.7	25,59	907	1,3	4,5	28,00	910	1,5	4,5
2.8	24,93	905	2,5	4,4	28,00	910	2,9	4,5
2.9	25,62	915	3,9	4,4	28,00	910	4,1	4,5

Tabelle D.14: Vergleich zwischen geplanten Versuchseinstellungen und tatsächlichen Werten nach der Versuchsauswertung; Oxy35 und OXY40

Versuchspunkt	tatsächlicher Wert				Sollwert			
	y_{O_2} Vol.-%	ϑ_{BK} °C	$y_{O_2,G,tr}$ Vol.-%	u_0 $\frac{m}{s}$	y_{O_2} Vol.-%	ϑ_{BK} °C	$y_{O_2,G,tr}$ Vol.-%	u_0 $\frac{m}{s}$
3.1	32,40	853	1,8	4,4	35,00	850	2,0	4,5
3.2	32,75	847	3,3	4,3	35,00	850	3,7	4,5
3.3	33,81	837	5,2	4,3	35,00	850	5,3	4,5
3.4	32,94	878	1,8	5,0	35,00	880	2,0	4,5
3.5	33,56	879	3,4	5,0	35,00	880	3,7	4,5
3.6	34,15	874	5,0	5,0	35,00	880	5,2	4,5
3.7	33,22	915	1,9	5,2	35,00	910	1,9	4,5
3.8	32,97	903	3,5	5,1	35,00	910	3,6	4,5
3.9	32,75	916	5,1	4,5	35,00	910	5,2	4,5
4.1	-	-	-	-	40,00	850	2,2	4,5
4.2	-	-	-	-	40,00	850	4,0	4,5
4.3	37,85	846	5,7	4,3	40,00	850	6,0	4,5
4.4	36,60	875	2,1	4,5	40,00	880	2,2	4,5
4.5	36,31	885	3,6	4,5	40,00	880	4,2	4,5
4.6	37,45	877	5,6	4,4	40,00	880	5,9	4,5
4.7	-	-	-	-	40,00	910	2,2	4,5
4.8	-	-	-	-	40,00	910	4,2	4,5
4.9	-	-	-	-	40,00	910	5,9	4,5

Tabelle D.15: Vergleich der berechneten Werte aus der Verbrennungsrechnung mit den gemessenen (nicht verwendeten) Werten; Luft und OXY28

Versuchspunkt	Verbrennungsrechnung			Messung		
				H2O379	A379	F379N
	$y_{H_2O,G}$ Vol.-%	$y_{O_2,G}$ Vol.-%	$\dot{V}_{BK,G}$ $\frac{m^3 \text{ i.N.}}{h}$	$y_{H_2O,G}$ Vol.-%	$y_{O_2,G}$ Vol.-%	$\dot{V}_{BK,G}$ $\frac{m^3 \text{ i.N.}}{h}$
1.1	8,0	0,9	159,9	17,7	0,8	153,2
1.2	7,7	1,9	138,9	2,4	2,0	133,8
1.3	7,3	2,6	142,7	2,1	2,8	134,0
1.4	8,6	0,8	167,0	10,0	0,7	158,1
1.5	8,0	1,5	161,7	1,4	1,6	153,0
1.6	7,3	2,7	160,6	0,5	2,8	151,8
1.7	8,3	0,9	152,9	4,4	0,9	143,8
1.8	7,7	1,8	151,4	1,5	1,9	142,7
1.9	7,3	2,4	151,9	0,7	2,7	142,4
2.1	29,3	1,0	140,7	46,7	0,7	137,1
2.2	28,5	2,1	138,0	25,8	2,2	131,3
2.3	28,2	2,9	137,8	24,8	3,0	132,8
2.4	27,9	1,0	136,6	29,1	1,0	128,4
2.5	27,8	2,1	137,4	24,3	2,2	129,6
2.6	27,4	2,7	137,3	22,7	2,9	129,0
2.7	28,0	0,9	135,6	27,7	0,9	129,6
2.8	27,2	1,8	133,0	22,9	2,0	125,4
2.9	26,9	2,8	131,9	20,9	3,1	127,5

Tabelle D.16: Vergleich der berechneten Werte aus der Verbrennungsrechnung mit den gemessenen (nicht verwendeten) Werten; OXY35 und OXY40

Versuchspunkt	Verbrennungsrechnung			Messung		
	$y_{H_2O,G}$	$y_{O_2,G}$	$\dot{V}_{BK,G}$	H2O379	A379	F379N
	Vol.-%	Vol.-%	$\frac{m^3 \text{ i.N.}}{h}$	Vol.-%	Vol.-%	$\frac{m^3 \text{ i.N.}}{h}$
3.1	30,6	1,2	137,3	43,4	1,0	132,1
3.2	29,9	2,3	136,4	35,4	2,1	131,7
3.3	29,4	3,6	136,7	32,4	3,5	129,9
3.4	31,1	1,2	155,9	36,0	1,1	148,4
3.5	30,0	2,4	155,4	31,3	2,3	148,3
3.6	29,3	3,6	154,5	29,5	3,5	149,5
3.7	30,6	1,3	154,6	33,2	1,3	150,7
3.8	29,3	2,5	155,1	27,7	2,5	150,6
3.9	28,1	3,6	133,0	24,7	3,8	127,7
4.3	28,9	4,1	136,9	35,5	3,6	132,3
4.4	30,0	1,5	136,8	43,3	1,2	130,6
4.5	29,7	2,5	136,4	36,0	2,3	129,4
4.6	29,0	4,0	134,9	33,9	3,7	128,9

Tabelle D.17: Weitere Werte aus der Verbrennungsrechnung und Messung; Luft und OXY28; $y_{CO_2,G,tr}$ und $x_{TOC_{FA}}$ aus der Verbrennungsrechnung werden nicht weiter verwendet.

Versuchspunkt	Verbrennungsrechnung			Messung			
	$y_{CO_2,G,tr}$ Vol.-%	$x_{TOC_{FA}}$ Ma.-%	y_{rez} %	CO2378			D100
				$y_{CO_2,G,tr}$ Vol.-%	$x_{TOC_{FA}}$ Ma.-%	$x_{TOC_{LS}}$ Ma.-%	\dot{M}_{Br} $\frac{kg}{h}$
1.1	17,8	6,3	0,0	17,7		0,2	21,5
1.2	16,8	15,6	0,0	16,5	24,0	0,2	18,0
1.3	16,1	4,3	0,0	15,9	34,2	0,2	17,5
1.4	17,8	35,3	0,0	17,8	34,2	0,5	23,9
1.5	17,1	20,5	0,0	17,1	28,6	0,2	21,5
1.6	16,1	5,6	0,0	16,0	25,3	0,2	19,7
1.7	17,8	22,4	0,0	17,7	27,7	0,2	21,1
1.8	16,9	4,5	0,0	16,8	31,5	0,1	19,4
1.9	16,4	0,0	0,0	16,1	31,2	0,1	18,5
2.1	88,4	52,2	61,5	90,9		0,4	26,5
2.2	86,5	51,7	62,4	89,0	44,5	0,5	24,7
2.3	85,5	51,6	62,5	87,7	35,0	0,3	24,4
2.4	88,2	41,4	62,3	90,8	44,6	0,5	24,0
2.5	86,7	44,6	62,5	89,4	42,6	0,3	23,9
2.6	85,9	43,1	62,7	88,5	41,9	0,2	23,5
2.7	88,2	43,0	62,2	90,7	43,6	0,4	24,0
2.8	86,6	41,9	63,7	89,0	37,2	0,3	22,0
2.9	85,2	42,2	63,7	87,4	23,0	0,2	21,5

Tabelle D.18: Weitere Werte aus der Verbrennungsrechnung und Messung; OXY35 und OXY40; $y_{CO_2,G,tr}$ und $x_{TOC_{FA}}$ aus der Verbrennungsrechnung werden nicht weiter verwendet.

Versuchspunkt	Verbrennungsrechnung			Messung			
	$y_{CO_2,G,tr}$ Vol.-%	$x_{TOC_{FA}}$ Ma.-%	y_{rez} %	CO2378		D100	
				$y_{CO_2,G,tr}$ Vol.-%	$x_{TOC_{FA}}$ Ma.-%	$x_{TOC_{LS}}$ Ma.-%	\dot{M}_{Br} $\frac{kg}{h}$
3.1	89,0	56,3	54,5	90,9	40,4	0,7	32,0
3.2	87,5	54,8	54,9	89,6	36,8	0,5	30,7
3.3	85,7	54,2	54,8	87,8	34,5	0,3	30,3
3.4	89,8	55,3	54,7	91,3	41,7	0,6	36,7
3.5	88,4	50,3	55,1	90,0	42,9	0,8	35,0
3.6	86,7	48,8	55,4	88,3	37,6	1,4	33,8
3.7	89,8	52,2	54,6	91,4	29,4	0,4	35,9
3.8	88,2	45,6	56,0	89,6	34,4	0,6	33,5
3.9	85,6	45,4	56,1	87,6	35,3	0,6	27,4
4.3	85,9	47,5	50,8	88,0	37,8	0,4	32,5
4.4	89,5	49,0	50,3	91,6	37,6	0,5	34,1
4.5	87,8	50,7	51,3	89,5	35,8	0,4	33,0
4.6	85,8	49,4	51,1	87,5	33,0	0,3	32,0

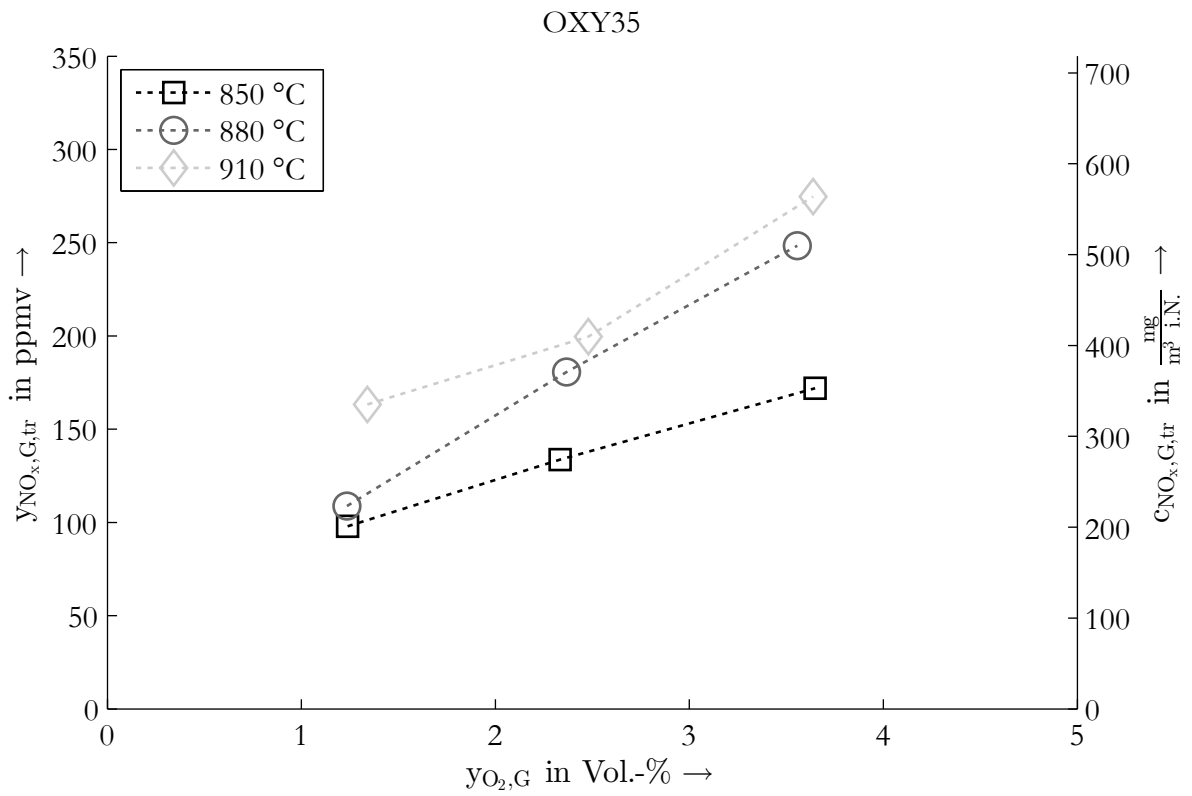


Abbildung D.1: NO_x -Konzentrationen bei der Oxy-Fuel-Verbrennung OXY35

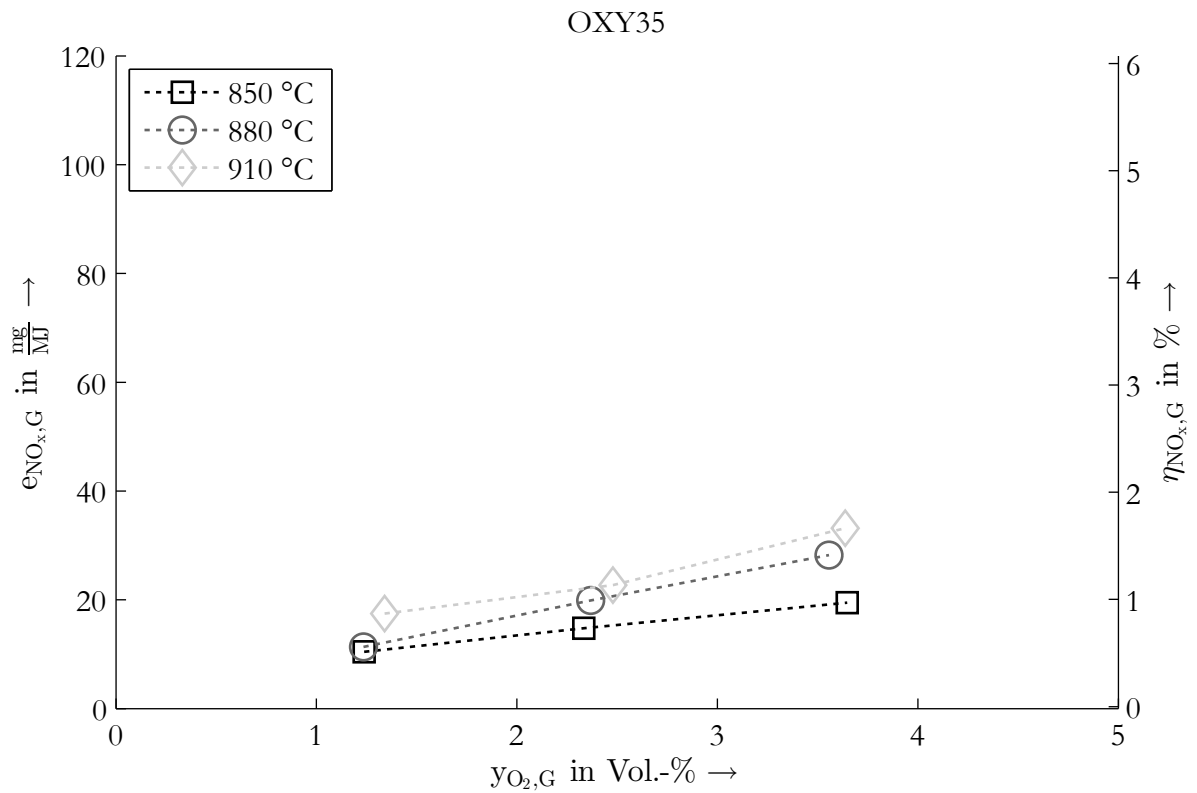


Abbildung D.2: NO_x -Konversionsgrade bei der Oxy-Fuel-Verbrennung OXY35

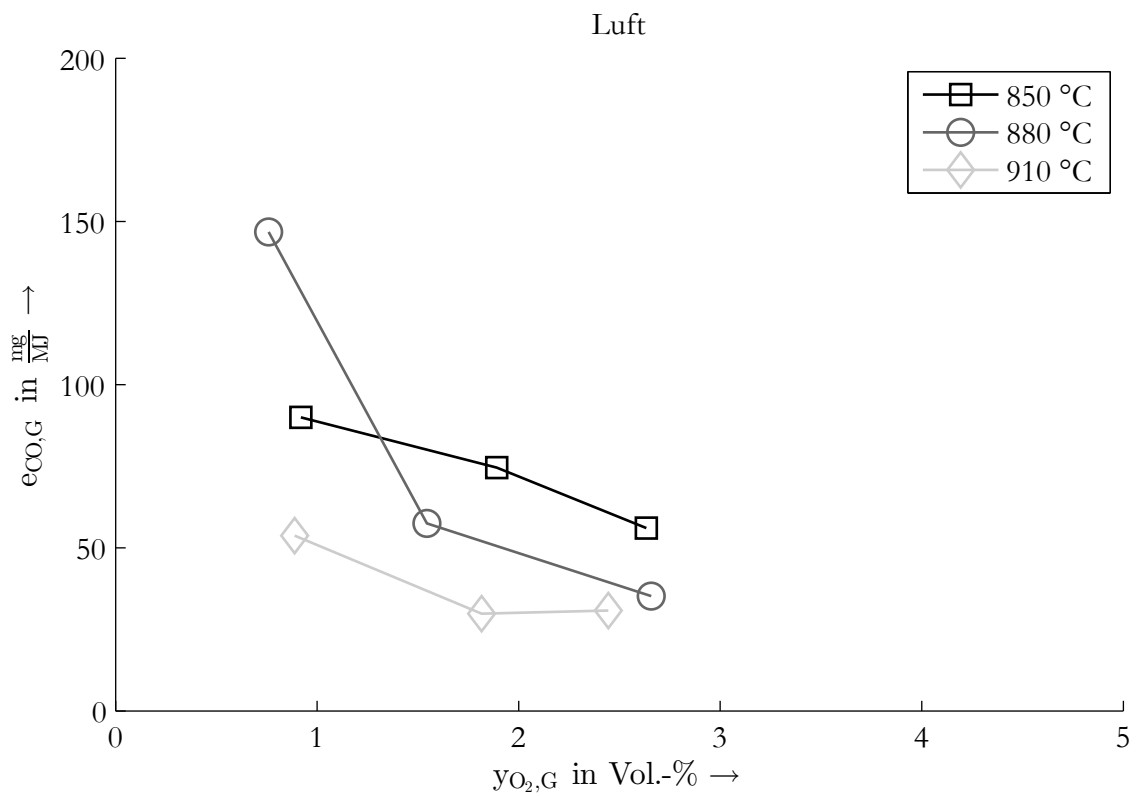


Abbildung D.3: CO-Emissionsfaktoren bei der Luftverbrennung

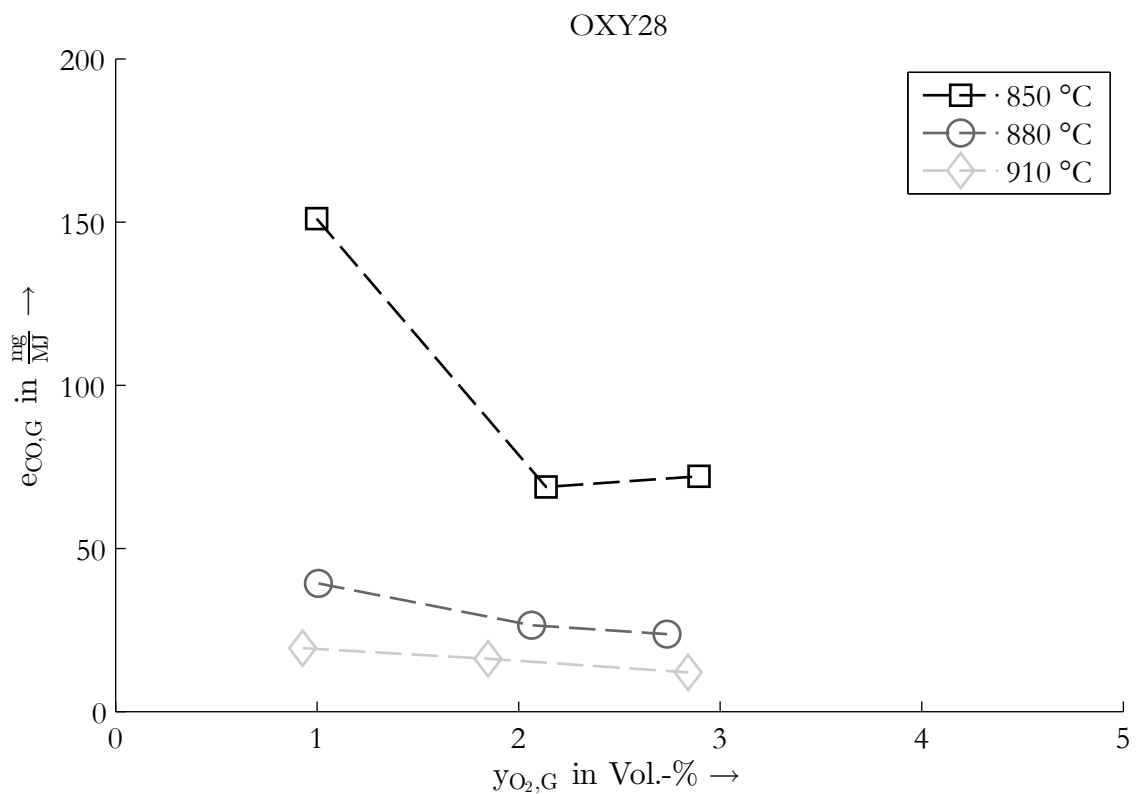


Abbildung D.4: CO-Emissionsfaktoren bei der Oxy-Fuel-Verbrennung OXY28

Literaturverzeichnis

- [1] Norm DIN 66165-2 1987-04. *Partikelgrößenanalyse; Siebanalyse; Durchführung*
- [2] Norm DIN 66165-1 1987-04. *Partikelgrößenanalyse; Siebanalyse; Grundlagen*
- [3] Norm DIN 51719 1997-07. *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehalts*
- [4] Norm DIN 51741 1998-10. *Bestimmung der Blähzahl von Steinkohle*
- [5] Norm DIN 1871 1999-05. *Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase - Dichte und andere volumetrische Größen*
- [6] Norm DIN 51900-1 2000-04. *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren*
- [7] Norm DIN 22022-2 2001-02. *Feste Brennstoffe - Bestimmung der Gehalte an Spurenelementen - Teil 2: ICP-OES*
- [8] Norm DIN 51720 2001-03. *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen*
- [9] Norm DIN EN 13137 2001-12. *Charakterisierung von Abfall - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten*
- [10] Norm DIN 22022-6 2001-12. *Feste Brennstoffe - Bestimmung der Gehalte an Spurenelementen - Teil 6: Auswertung und Angabe der Messergebnisse*
- [11] Norm DIN 51718 2002-07. *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit*
- [12] Norm DIN 51900-2 2003-05. *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Teil 2: Verfahren mit isoperibolem oder static-jacket Kalorimeter*

- [13] Norm DIN EN 15169 2007-05. *Charakterisierung von Abfall - Bestimmung des Glühverlustes in Abfall, Schlamm und Sedimenten*
- [14] Norm DIN 51732 2007-08. *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff - Instrumentelle Methoden*
- [15] Norm DIN EN ISO 21258 2010-11. *Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von Distickstoffmonoxid (N₂O) - Referenzverfahren: Nicht-dispersives Infrarot-Verfahren*
- [16] Norm DIN 51724-1 2012-07. *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Schwefelgehaltes - Teil 1: Gesamtschwefel*
- [17] Norm DIN 19539 2013-12. *Untersuchung von Feststoffen - Temperaturabhängige Differenzierung des organischen, elementaren und anorganischen Kohlenstoffgehaltes*
- [18] Norm DIN 22022-1 2014-07. *Feste Brennstoffe - Bestimmung der Gehalte an Spurenelementen - Teil 1: Allgemeine Regeln, Probenahme und Probenvorbereitung - Vorbereitung der Analysenprobe für die Bestimmung (Aufschlussverfahren)*
- [19] *Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S. 1021, 1023, 3754): 13. BImSchV*. Mai 2013
- [20] ABRAHAM, B.M ; ASBURY, J.G ; LYNCH, E.P ; TEOTIA, A.P.S: Coal-oxygen process provides CO₂ for enhanced recovery. *Oil Gas J.* 80 (1982), Nr. 11, S. 68–75
- [21] ANTHONY, E. J. ; GRANATSTEIN, D. L.: Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science* 27 (2001), Nr. 2, S. 215–236. – ISSN 0360–1285
- [22] ARENA, U. ; CHIRONE, R. ; D'AMORE, M. ; MICCIO, M. ; SALATINO, P.: Some issues in modelling bubbling and circulating fluidized-bed coal combustors. *Powder Technology* 82 (1995), Nr. 3, S. 301–316. – ISSN 0032–5910
- [23] BALFE, M. C. ; WEINGÄRTNER, C. ; STALLMANN, O. ; BJERGE, L.-M. ; DIETER, H. ; BEISHEIM, T. ; HOFBAUER, G.: Model Development, Validation and Transition to CFD Simulation - A Case Study using the example of Alstom's Regenerative Calcium Cycle. *Tagungsband: 3rd International Conference on Chemical Looping*. Göteborg, Sweden, 2014

- [24] BALLANTYNE, T. R. ; ASHMAN, P. J. ; MULLINGER, P. J.: A new method for determining the conversion of low-ash coals using synthetic ash as a tracer. *Fuel* 84 (2005), Nr. 14–15, S. 1980–1985. – ISSN 0016–2361
- [25] BASU, P.: *Combustion and gasification in fluidized beds*. Boca Raton, FL : Taylor & Francis, 2006. – ISBN 9780849333965
- [26] BEISHEIM, T.: *Untersuchungen zum Verhalten von Kalkstein als Sorbens zur In-situ-Entschwefelung im Oxy-Fuel-Prozess mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung*, Universität Stuttgart, Diss., 2016
- [27] BEISHEIM, T. ; HOFBAUER, G. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G.: Vergleich der In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein bei Luft- und Oxy-Fuel-Feuerungsbedingungen in einer 150 kWth zirkulierenden Wirbelschicht-Pilotanlage. *Kraftwerkstechnik - Sichere und nachhaltige Energieversorgung* Bd. 5. Neuruppin : TK Verlag, 2013. – ISBN 978–3–944310–04–6
- [28] BINDERUP HANSEN, P.F: *Sulphur capture in fluidized bed combusters*, Technical University of Denmark, Dissertation, 1991
- [29] BOURHY-WEBER, C. ; LOCKWOOD, F. ; GRANADOS, L. ; TURMEL, V.: Callide Oxy-fuel Project – Results from the CPU. *OCC3 - 3rd Oxyfuel Combustion Conference*. Ponferrada, Spanien, 2013
- [30] BUHRE, B. J. P. ; ELLIOTT, L. K. ; SHENG, C. D. ; GUPTA, R. P. ; WALL, T. F.: Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005), Nr. 4, S. 283–307. – ISSN 0360–1285
- [31] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ, BAU UND REAKTORSICHERHEIT: *Klimarahmenkonvention*. <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/klimarahmenkonvention/>, Abruf: 03.12.2015
- [32] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft: TA Luft. (2002)
- [33] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ARBEIT: *Das 5. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung "Innovation und neue Energietechnologien"*. <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/Publikationen/energieforschungsprogramm,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de,rwb=true.pdf>, Abruf: 03.12.2015

- [34] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE: Bekanntmachung über das Inkrafttreten des 6. Energieforschungsprogramms der Bundesregierung „Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung“. *Bundesanzeiger Amtlicher Teil - Bekanntmachungen* (2011), Nr. 134, S. 3109–3110
- [35] BURCHHARDT, U.: Experiences from Commissioning and Test Operation of Vattenfall's Pilot Plant. *OCC1 - 1st Oxyfuel Combustion Conference*. Cottbus, Deutschland, 2009
- [36] CZAKIERT, T. ; BIS, Z. ; MUSKALA, W. ; NOWAK, W.: Fuel conversion from oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed. *Fuel Processing Technology* 87 (2006), Nr. 6, S. 531–538. – ISSN 03783820
- [37] CZAKIERT, T. ; SZTEKLER, K. ; KARSKI, S. ; MARKIEWICZ, D. ; NOWAK, W.: Oxy-fuel circulating fluidized bed combustion in a small pilot-scale test rig. *Fuel Processing Technology* 91 (2010), Nr. 11, S. 1617–1623. – ISSN 0378–3820
- [38] DARDE, V. ; THOMSEN, K. ; VAN WELL, W. J. M. ; STENBY, E. H.: Chilled ammonia process for CO₂ capture. *Energy Procedia* 1 (2009), Nr. 1, S. 1035–1042. – ISSN 1876–6102
- [39] DIETER, H. ; BIDWE, A. ; VARELA-DUELLI, G. ; CHARITOS, A. ; HAWTHORNE, C. ; SCHEFFKNECHT, G.: Development of the calcium looping CO₂ capture technology from lab to pilot scale at IFK, University of Stuttgart. *Fuel* 127 (2014), S. 23–37. – ISSN 0016–2361
- [40] DUAN, L. ; DUAN, Y. ; ZHAO, C. ; ANTHONY, E. J.: NO emission during co-firing coal and biomass in an oxy-fuel circulating fluidized bed combustor. *Fuel* 150 (2015), S. 8–13. – ISSN 0016–2361
- [41] DUAN, L. ; SUN, H. ; ZHAO, C. ; ZHOU, W. ; CHEN, X.: Coal combustion characteristics on an oxy-fuel circulating fluidized bed combustor with warm flue gas recycle. *Fuel* 127 (2014), S. 47–51. – ISSN 0016–2361
- [42] DUAN, L. ; ZHAO, C. ; ZHOU, W. ; QU, C. ; CHEN, X.: Effects of operation parameters on NO emission in an oxy-fired CFB combustor. *Fuel Processing Technology* 92 (2011), Nr. 3, S. 379–384. – ISSN 0378–3820
- [43] DUAN, L. ; ZHAO, C. ; ZHOU, Wu ; QU, C. ; CHEN, X.: O₂/CO₂ coal combustion characteristics in a 50 kWth circulating fluidized bed. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), Nr. 4, S. 770–776. – ISSN 1750–5836

- [44] EUROPEAN COMMISSION, DIRECTORATE GENERAL ENERGY, UNIT C1 RENEWABLES AND CCS: *Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions on the future of carbon capture and storage in europe.* <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2013:0180:FIN:EN:PDF>, Abruf: 03.12.2015
- [45] FLORIN, N. ; FENNELL, P. ; IMPERIAL COLLEGE LONDON (Hrsg.): *Carbon capture technology: future fossil fuel use and mitigating climate change.* <http://eprints.imperial.ac/media/imperial-college/grantham-institute/public/publications/briefing-papers/Carbon-Capture-Technology----Grantham-BP-3.pdf>, Abruf: 04.12.2015
- [46] FOSTER WHEELER: *Lagisza Factsheet.* http://www.fosterwheeler.fi/getmedia/38002d89-8c19-4ef1-bc87-079f7de7f9e8/Lagisza_Factsheet.pdf.aspx, Abruf: 06.12.2015
- [47] FOSTER WHEELER: *Samcheok Factsheet.* http://www.fosterwheeler.fi/getmedia/db29347a-071c-415e-a9fa-8a89ba78257d/Factsheet_Samcheok_032613.pdf.aspx, Abruf: 06.12.2015
- [48] GAL, E.: *Ultra cleaning of combustion gas including the removal of CO₂.* <http://www.google.com/patents/WO2006022885A1?cl=en>, Abruf: 04.12.2015. (WO2006022885)
- [49] GESTIS-STOFFDATENBANK: <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>, Abruf: 25.02.2016
- [50] GRACE, J. R. (Hrsg.) ; AVIDAN, A. A. (Hrsg.) ; KNOWLTON, T. M. (Hrsg.): *Circulating Fluidized Beds.* Dordrecht : Springer Netherlands, 1997. – ISBN 978-94-009-0095-0
- [51] HAWTHORNE, C. ; POBOSS, N. ; DIETER, H. ; GREDINGER, A. ; ZIEBA, M. ; SCHEFF-KNECHT, G.: Operation and results of a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant gasifier with adsorption-enhanced reforming. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2 (2012), Nr. 3, S. 217–227. – ISSN 2190–6815
- [52] HAYHURST, A.N. ; TUCKER, R.F.: The combustion of carbon monoxide in a two-zone fluidized bed. *Combustion and Flame* 79 (1990), Nr. 2, S. 175–189. – ISSN 0010–2180

- [53] HILLER, A.: *Advanced development of the coal-fired oxyfuel process with CO₂ separation : ADECOS-ZWSF ; ein Forschungsvorhaben des COORETEC-Programms: Abschlussbericht: Projektzeitraum: 01.01.2010 bis 31.03.2013*. <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb14/792072197.pdf>
- [54] HOFBAUER, G. ; BEISHEIM, T. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G.: Investigation of Gas Concentrations from Oxy-Fuel Combustion with Flue Gas Recirculation in a 150kWth Pilot Scale CFB. *3rd Oxyfuel Combustion Conference*. Ponferrada, Spanien, 2013
- [55] HOFBAUER, G. ; BEISHEIM, T. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G.: Experiences from Oxy-fuel Combustion of Bituminous Coal in a 150 kWth Circulating Fluidized Bed Pilot Facility. *Energy Procedia* 51 (2014), S. 24–30. – ISSN 1876–6102
- [56] HORN, F. L. ; STEINBERG, M.: Control of carbon dioxide emissions from a power plant (and use in enhanced oil recovery). *Fuel* 61 (1982), Nr. 5, S. 415–422. – ISSN 0016–2361
- [57] HOTTA, A.: Development and Demonstration of Oxy-CFB for Power Plants with CO₂ Capture. *OCC1 - 1st Oxyfuel Combustion Conference*. Cottbus, Deutschland, 2009
- [58] HOWARD, J. R.: *Fluidized beds: Combustion and applications*. London : Applied Science Publishers, 1983. – ISBN 0-85334-177-X
- [59] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation*. http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/costperf_ccs_powergen.pdf, Abruf: 08.07.2015
- [60] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *Key World Energy Statistics 2015*. https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf, Abruf: 08.12.2015
- [61] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *World energy outlook 2014*. Paris : OECD/IEA, 2014 (World energy outlook). – ISBN 9789264208049
- [62] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY GREENHOUSE GAS: *Potential for Improvement in Gasification Combined Cycle Power Generation with CO₂ Capture: Report PH₄/19*. <http://ieaghg.org/publications/technical-reports>, Abruf: 04.12.2015

- [63] INTERNATIONALE ENERGIEAGENTUR: <http://www.iea.org/>, Abruf: 04.12.2015
- [64] IPCC: *Climate Change 2007: Synthesis Report: Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf, Abruf: 03.12.2015
- [65] IPCC: *Climate Change 2014: Synthesis Report: Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full.pdf, Abruf: 03.12.2015
- [66] JIA, L. ; TAN, Y. ; ANTHONY, E. J.: Effect of Operating Conditions on SO₂ and NO_x Emissions in Oxy-Fuel Mini-CFB Combustion Tests. *20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*. Xi'an, China, 2009
- [67] JIA, L. ; TAN, Y. ; MCCALDEN, D. ; WU, Y. ; HE, I. ; SYMONDS, R. ; ANTHONY, E. J.: Commissioning of a 0.8 MWth CFBC for oxy-fuel combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 7 (2012), S. 240–243. – ISSN 1750–5836
- [68] JIA, L. ; TAN, Y. ; WANG, C. ; ANTHONY, E. J.: Experimental Study of Oxy-Fuel Combustion and Sulfur Capture in a Mini-CFBC. *Energy Fuels* 21 (2007), Nr. 6, S. 3160–3164. – ISSN 0887–0624
- [69] JOHNSON, J. E.: Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion. *Fuel* 73 (1994), Nr. 9, S. 1398–1415. – ISSN 0016–2361
- [70] JOHNSON, J. E. ; DAM-JOHANSEN, K.: Formation and reduction of NO_x in a fluidized bed combustor. *Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion* Bd. 3. 1991, S. 1389–1396
- [71] KATHER, A. ; GÜNTHER, C. ; WENG, M.: *ADECOS-ZWSF - Weiterentwicklung und Untersuchung des Oxyfuel-Prozesses mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung auf Realisierbarkeit und Wirtschaftlichkeit : ein Fördervorhaben im Rahmen des COORETEC-Programms: Abschlussbericht: Berichtszeitraum: 01.01.2010 - 31.03.2013*. <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb14/785810692.pdf>, Abruf: 04.12.2015
- [72] KOMAKI, A. ; GOTOU, T. ; UCHIDA, T. ; YAMADA, T. ; KIGA, T. ; SPERO, C.: Operation Experiences of Oxyfuel Power Plant in Callide Oxyfuel Project. *12th*

- International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-12* 63 (2014), S. 490–496. – ISSN 1876–6102
- [73] KUNII, D. ; LEVENSPIEL, O. ; BRENNER, H.: *Fluidization Engineering*. 2nd ed. Burlington : Elsevier Science, 2013. – ISBN 978–0–08–050664–7
- [74] LECKNER, B. ; WERTHER, J.: Scale-up of Circulating Fluidized Bed Combustion. *Energy Fuels* 14 (2000), Nr. 6, S. 1286–1292. – ISSN 0887–0624
- [75] LILJEDAHL, G. ; TUREK, D. G. ; YA NSAKALA, N. ; MOHN, N. ; FOUT, T.: Alstom’s oxygen-fired CFB technology development status for CO₂ mitigation. *31st International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems* Bd. 31. 2006, S. 35–46
- [76] LUPIÁÑEZ, C. ; GUEDEA, I. ; BOLEA, I. ; DÍEZ, L. I. ; ROMEO, M.: Experimental study of SO₂ and NO_x emissions in fluidized bed oxy-fuel combustion. *Fuel Processing Technology* 106 (2013), S. 587–594. – ISSN 0378–3820
- [77] LUPION, M. ; ALVAREZ, I. ; OTERO, P. ; KUIVALAINEN, R. ; LANTTO, J. ; HOTTA, A. ; HACK, H.: 30 MWth CIUDEN Oxy-cfb Boiler - First Experiences. *Energy Procedia* 37 (2013), S. 6179–6188. – ISSN 1876–6102
- [78] METZ, B. ; DAVIDSON, O. ; DE CONNICK, H. ; LOOS, M. ; MEYER, L.: *Carbon Dioxide Capture and Storage*. http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf, Abruf: 04.12.2015
- [79] MIRZA N. R. ; ALEKSEEV, A. ; KRÖNER, A.: Technological Evaluation of Cryogenic CO₂ Purification Processes:. *OCC3 - 3rd Oxyfuel Combustion Conference*. Ponferrada, Spanien, 2013
- [80] MYÖHÄNEN, K. ; HYPPÄNEN, T. ; PIKKARAINEN, T. ; ERIKSSON, T. ; HOTTA, A.: Near Zero CO₂ Emissions in Coal Firing with Oxy-Fuel Circulating Fluidized Bed Boiler. *Chemical Engineering & Technology* 32 (2009), Nr. 3, S. 355–363. – ISSN 1521–4125
- [81] PIKKARAINEN, T. ; SAASTAMOINEN, J. ; SAASTAMOINEN, H. ; LEINO, T. ; TOURUNEN, A.: Development of 2nd Generation Oxyfuel CFB Technology – Small Scale Combustion Experiments and Model Development Under High Oxygen Concentrations. *Energy Procedia* 63 (2014), S. 372–385. – ISSN 1876–6102

- [82] PROJEKTRÄGER IN DER FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH: *COORETEC Initiative*. <https://www.cooretec.de>, Abruf: 04.12.2015
- [83] REIDICK, A.: *Experimentelle Untersuchung zur Schadstoffbildung bei der Kohleverbrennung in der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 1995
- [84] RITTER, R. ; KUTZSCHBACH, A. ; STOFFREGEN, T.: Energetic Evaluation of a CO₂ Purification and Compression Plant for the Oxyfuel Process: *OCC1 - 1st Oxyfuel Combustion Conference*. Cottbus, Deutschland, 2009
- [85] SAASTAMOINEN, H. ; LEINO, T. ; TOURUNEN, A.: Comparison of Emission Formation during Pyrolysis and Char Combustion. *21st International Conference on Fluidized Bed Combustion*. Neapel, Italien, 2012, S. 463–470
- [86] SCALA, F.: A new technique for the measurement of the product CO/CO₂ ratio at the surface of char particles burning in a fluidized bed. *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), Nr. 2, S. 2021–2027. – ISSN 1540–7489
- [87] SCALA, F. ; CHIRONE, R.: Fluidized bed combustion of single coal char particles at high CO₂ concentration. *Chemical Engineering Journal* 165 (2010), Nr. 3, S. 902–906. – ISSN 1385–8947
- [88] SCHEFFKNECHT, G.: *Combustion and Firing Systems*, Universität Stuttgart, Vorlesungsunterlagen, 2014
- [89] SCHEFFKNECHT, G. ; AL-MAKHADMEH, L. ; SCHNELL, U. ; MAIER, J.: Oxy-fuel coal combustion—A review of the current state-of-the-art: Oxyfuel Combustion Technology - Working Toward Demonstration and Commercialisation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, Supplement 1 (2011), S. S16–S35. – ISSN 1750–5836
- [90] SCHEFFKNECHT, G. ; HOFBAUER, G. ; BEISHEIM, T.: *Schlussbericht zum Teilprojekt 4: Experimentelle Untersuchung der Oxyfuel-Wirbelschichtverbrennung von Steinkohle im COORETEC-Verbundvorhaben : ADECOS-ZWSF: Abschlussbericht: Berichtszeitraum: 01.01.2010 - 31.12.2012*. <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb14/775867977.pdf>, Abruf: 04.12.2015
- [91] SEDDIGHI K., S. ; PALLARÈS, D. ; NORMANN, F. ; JOHANSSON, F.: Carbon Monoxide Formation during Oxy-fuel-Fired Fluidized-Bed Combustion. *Energy Fuels* 27 (2013), Nr. 4, S. 2275–2282. – ISSN 0887–0624

- [92] SHIMIZU, T. ; HIRAMA, T. ; HOSODA, H. ; KITANO, K. ; INAGAKI, M. ; TEJIMA, K.: A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes. *Chemical Engineering Research and Design* 77 (1999), Nr. 1, S. 62–68. – ISSN 0263–8762
- [93] SPLIETHOFF, H.: *Verbrennung fester Brennstoffe zur Strom- und Wärmeerzeugung*, Universität Stuttgart, Habilitationsschrift, 1999
- [94] STANGER, R. ; WALL, T. ; SPÖRL, R. ; PANERU, M. ; GRATHWOHL, S. ; WEIDMANN, M. ; SCHEFFKNECHT, G. ; McDONALD, D. ; MYÖHÄNEN, K. ; RITVANEN, J. ; RAHIALA, S. ; HYPÄNEN, T. ; MLETZKO, J. ; KATHER, A. ; SANTOS, S.: Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40 (2015), S. 55–125. – ISSN 1750–5836
- [95] STOCKER, T.F. D. Qin G.-K Plattner M. Tignor S.K Allen J. Boschung A. Nauels Y. Xia V. B. (Hrsg.) ; MIDGLEY, P.M (Hrsg.): *Climate change 2013: The physical science basis ; contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2013
- [96] TAN, Y. ; JIA, L. ; WU, Y. ; ANTHONY, E. J.: Experiences and results on a 0.8 MWth oxy-fuel operation pilot-scale circulating fluidized bed. *Applied Energy* 92 (2012), S. 343–347. – ISSN 0306–2619
- [97] TOFTEGAARD, M. B. ; BRIX, J. ; JENSEN, P. A. ; GLARBORG, P. ; JENSEN, A. D.: Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010), Nr. 5, S. 581–625. – ISSN 0360–1285
- [98] VÁRHEGYI, G. ; SZABÓ, P. ; JAKAB, E. ; TILL, F. ; RICHARD, J.: Mathematical Modeling of Char Reactivity in Ar–O₂ and CO₂–O₂ Mixtures. *Energy & Fuels* 10 (1996), Nr. 6, S. 1208–1214
- [99] VARONEN, M.: Results of Oxyfuel Combustion Tests in 4 MWth CFB Pilot Boiler. *21st International Conference on Fluidized Bed Combustion*. Neapel, Italien, 2012
- [100] WEIMER, T. ; BERGER, R. ; HAWTHORNE, C. ; ABANADES, J. C.: Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO₂ capture. *Fuel* 87 (2008), Nr. 8–9, S. 1678–1686. – ISSN 0016–2361
- [101] WHITE, V. ; WRIGHT, A. ; TAPPE, S. ; YAN, J.: The Air Products–Vattenfall Oxyfuel CO₂ Compression and Purification Pilot Plant at Schwarze Pumpe. *OCC3 - 3rd Oxyfuel Combustion Conference*. Ponferrada, Spanien, 2013

- [102] WIESER, M. E. ; HOLDEN, N. ; COPLEN, T. B. ; BÖHLKE, J. K. ; BERGLUND, M. ; BRAND, W. A. ; BIÈVRE, P. de ; GRÖNING, M. ; LOSS, R. D. ; MEIJA, J. ; HIRATA, T. ; PROHASKA, T. ; SCHOENBERG, R. ; O'CONNOR, G. ; WALCZYK, T. ; YONEDA, S. ; ZHU, X.: Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 85 (2013), Nr. 5. – ISSN 1365–3075
- [103] WU, Y. ; WANG, C. ; TAN, Y. ; JIA, L. ; ANTHONY, E. J.: Characterization of ashes from a 100 kWth pilot-scale circulating fluidized bed with oxy-fuel combustion. *Applied Energy* 88 (2011), Nr. 9, S. 2940–2948. – ISSN 0306–2619
- [104] YA NSAKALA, N. ; LILJEDAHL, G. N.: Greenhouse gas emissions control by oxygen firing in circulating fluidized bed boilers. *Third Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*. Alexandria, USA, 2004
- [105] YA NSAKALA, N. ; LILJEDAHL, G. N. ; TUREK, D. G.: *Greenhouse gas emissions control by oxygen firing in circulating fluidized bed boilers: Phase II - Pilot scale testing and updated performance and economics for oxygen fired CFB with CO2 capture*. <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/842821>, Abruf: 04.12.2015
- [106] ZELKOWSKI, J.: *Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung - Kohle als Brennstoff, Physik und Theorie der Kohleverbrennung, Technik*. 2. Essen : VGB PowerTech Service, 2004. – ISBN 9783868752168