

Untersuchungen zum Ansatz- verhalten von Steinkohlen unterschiedlicher Provenienz

Dipl.-Ing. M. Kretschmann*
Dr.-Ing. S. Wirtz*
Prof. Dr.-Ing. V. Scherer*
Dipl.-Ing. K. Schroer
Dr.-Ing. G. Oeljeklaus
Prof. Dr.-Ing. K. Görner

* Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik,
Ruhr-Universität Bochum

23. Deutscher Flammentag
12./13.09.2007
Berlin
VDI-Berichte Nr. 1988, 2007
S. 37-43



**Lehrstuhl für
Umweltverfahrenstechnik
und Anlagentechnik**
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. K. Görner



Copyright

Dieser Beitrag ist geistiges Eigentum der Autoren und des Lehrstuhls für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik der Universität Duisburg-Essen.

Er darf nur in der umseitigen Form zitiert werden.

Die Verwendung von Bildern, Tabellen und Ergebnissen bedarf der Zustimmung der Autoren oder des Lehrstuhls.

**Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik
und Anlagentechnik
Universität Duisburg-Essen**

Leimkugelstraße 10

45141 Essen

Tel.: +49 (0)201 183-7511

Fax: +49 (0)201 183-7513

www.luat.uni-duisburg-essen.de

Lehrstuhlinhaber:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner

Untersuchung der Ansatzbildung von Steinkohlen unterschiedlicher Provenienz

Dipl.-Ing. **M. Kretschmann**^{*}, Dr.-Ing. **S. Wirtz**^{*}, Prof. Dr.-Ing. **V. Scherer**^{*}
Dipl.-Ing. **K. Schroer**[#], Dr.-Ing. **G. Oeljeklaus**[#], Prof. Dr.-Ing. **K. Görner**[#]
^{*}Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik, Bochum
[#]Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik, Essen

Einleitung

Neben dem konventionellen Ziel einer schadstoffarmen Verbrennung mit möglichst geringen NO_x-, CO- und SO₂-Emissionen rücken zunehmend Fragestellungen aus dem Bereich der Brennstoffaufbereitung und der Verbrennung von Brennstoffgemischen sowie deren Auswirkung auf Verschmutzung, Verschlackung und Emissionen in den Vordergrund.

Im „Kompetenzzentrum für Kohle und Kraftwerksfeuerungen NRW“, das eine Kooperation des Lehrstuhls für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik an der Universität Duisburg-Essen sowie des Lehrstuhls für Energieanlagen und Energieprozesstechnik an der Ruhr-Universität Bochum ist, wird derzeit das von den Unternehmen RWE, e.on und steag unterstützte Forschungsvorhaben „Verschlackung, Verschmutzung und Ansatzbildung in Feuerungen“ bearbeitet. Ziel des Vorhabens ist es, erweiterte Verfahren zu entwickeln, zu definieren und zu etablieren, die eine zuverlässige Charakterisierung der Brennstoffe in Bezug auf ihr Verbrennungsverhalten, ihre Schadstoffbildungsneigung sowie die Verschmutzungseigenschaften zulassen.

Brennstoffe und Untersuchungen an Rohkohlen

In dem Forschungsvorhaben werden sechs Steinkohlen unterschiedlicher Provenienz untersucht. Die Auswahl der Brennstoffe erfolgte anhand von etablierten Kennzahlen zur Verschlackungsneigung. Bei der Beschaffung stand eine eindeutige Zuordnung der Brennstoffherkunft im Vordergrund. Die Steinkohlen wiesen im Anlieferungszustand Partikelgrößen unterhalb von 0,1 mm bis zu 70 mm auf. Die Herkunft und Reinheit der Steinkohlen ist im Anschluss an die Anlieferung anhand einer Mazeralanalyse und einer Reflexionsmessung nach DIN 22020 bestätigt worden.

Kohle ist ein inhomogener Brennstoff. Der Grad der Inhomogenität wird im Wesentlichen durch die Verteilung der Mineralien, Erze und Gesteine bestimmt. Die Verteilung, Art und Menge dieser Komponenten ist abhängig von dem Milieu, in dem die Kohle entstanden ist.

Die mineralische Substanz von Steinkohlen setzt sich im Wesentlichen aus Tonmineralien (K-Al-Silikaten), Eisensulfiden (Pyrit, Markasit), Karbonaten und Quarz zusammen [2].

Eine Möglichkeit der quantitativen Bestimmung der Mineralanteile in Rohkohlen ist die mikroskopische Analyse an einem Anschliff, wie dieser auch zur Bestimmung der Mazerale und Durchführung von Reflexionsmessungen gemäß DIN 22020 verwendet wird. Die für dieses Verfahren erforderliche Korngrößenverteilung (Probenanteil 0,2 mm bis 1,0 mm: 90 Gew.-%) entspricht nicht einer typischen Aufmahlung im Kesselbetrieb. Das primäre Ziel der mikroskopischen Analysen im Vorfeld von verbrennungstechnischen Experimenten war es, eine Übersicht über die Verteilung, die Position, die Art und die Menge von Mineralen in Rohkohlen durch labortechnische Untersuchungen zu gewinnen. Zusätzlich ist bei diesen Arbeiten die Ausgangsgröße des Brennstoffs berücksichtigt worden. Dazu ist die Kohle ausgehend von dem Anlieferungszustand in einen Fein- (Korngröße: ≤ 1 mm) und Grobanteil aufgeteilt worden. Von der groben Fraktion wurde jeweils ein Kohlenstück mit einem Kantenmaß von etwa 70 mm ausgewählt und wie der Feinanteil gemäß den Anforderungen der DIN 22020 aufbereitet.

Bei den mikroskopischen Untersuchungen ist die mineralische Substanz sowohl quantitativ erfasst als auch dessen Verteilung berücksichtigt worden. Die mineralische Substanz kann in der Kohle gebunden, am Rand eines Kohlekorns vorliegen aber auch isoliert vorkommen.

Das Bild 1 zeigt ein Beispiel für am Kornrand vorkommende und in einem Kohlekorn gebundene Tonminerale sowie isoliert vorliegenden Quarz, an dessen Rand Pyrit vorliegt.

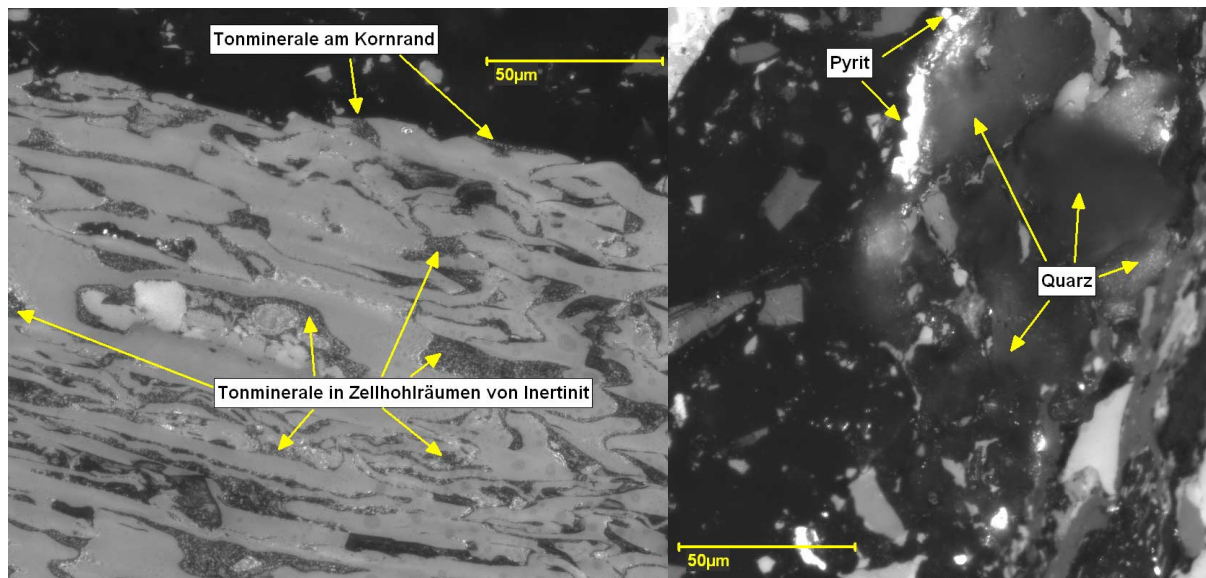


Bild 1: Am Kornrand vorkommende und in einem Kohlekorn gebundene Tonminerale (linkes Bild) und am Rand eines Quarzkorns vorliegender Pyrit (rechtes Bild)

Das rechte Foto des Bildes 1 stellt eine aus Sicht der Verschlackungsneigung interessante Paarung von Quarz und Pyrit dar. Eisenoxid kann bei typischen Feuerraumtemperaturen mit Quarz eine Eisensilikatschmelze bilden [3].

Die Tabelle 1 zeigt exemplarisch Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen für bestimmte Steinkohlen. Bei den Brennstoffen handelt es sich um eine Steinkohle deutscher Provenienz (Walsum, Probe 1) und um den Fein- (Probe 2) und Grobanteil (Probe 3) einer Steinkohle südafrikanischer Provenienz. Mit den mikroskopischen Untersuchungen werden Volumenprozentage bestimmt. Steinkohle besitzt eine Dichte von 1,3 bis 1,5 g/cm³, Pyrit zum Beispiel von 4,9 g/cm³ und Quarz von 2,65 g/cm³.

Tabelle 1: Verteilung der Minerale/Gesteine auf mit und in der Kohle verwachsene, am Rand eines Kohlekorns und isoliert vorkommende Komponenten bei unterschiedlichen Steinkohlen

| Probe | Tonminerale | | | Pyrit | | | Karbonate | | | Quarz | | |
|---|-------------|-----|-----|-------|-----|-----|-----------|-----|-----|-------|-----|---|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| mit und in der Kohle verwachsen [Vol.-%] | 2,2 | 3,6 | 2,8 | - | - | 0,2 | 0,2 | 3,0 | 3,4 | - | - | - |
| am Rand eines Kohlekorns [Vol.-%] | 0,8 | 1,0 | 0,4 | - | - | - | 0,2 | 0,6 | 0,4 | - | 0,2 | - |
| isoliert vorkommende Komponenten [Vol.-%] | 3,0 | 0,8 | - | 0,4 | 0,2 | - | 1,0 | 0,4 | - | 0,6 | - | - |

Der Großteil der Tonminerale bei der Steinkohle Walsum ist isoliert und am Rand gebunden, während die Tonminerale bei der Probe südafrikanischer Provenienz im Wesentlichen im Brennaren verteilt vorkommen. Pyrit kommt zwar auch in Spuren im Brennaren, größtenteils jedoch am Rand oder isoliert vor. Den größten Unterschied in Vorkommen und Art der Bindung zeigen die Karbonate. Bei den Karbonaten haben Kalzium- und Eisenkarbonat den wesentlichen Anteil. Karbonate kommen auch als Verunreinigung in Tonmineralschichten vor. Quarz liegt bei den Proben am Rand eines Kohlekorns oder isoliert vor.

Zur Überprüfung, ob ein Einfluss der Verteilung von Mineralen auf die Verschmutzungseigenschaften der jeweiligen Kohle besteht, werden im folgenden Zeitraum Verbrennungsuntersuchen durchgeführt. Für fraktionsspezifische Untersuchungen sind ausgehend von dem Anlieferungszustand gezielt Brennstofffraktionen feinen (unterhalb von 1 mm) und groben Ursprungs erstellt und jeweils auf $d_{70} = 0,09$ mm aufbereitet worden.

Verbrennungsuntersuchungen und Auswertung von Ansatzproben

Zur Bewertung des Potentials zur Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Ansatzbildung der Steinkohlen sind Konzentrations-, Ausbrand- und Ansatzmessungen in einem Fallrohrreaktor durchgeführt worden. Im Vorfeld der Verbrennungsuntersuchungen sind die verschiedenen Steinkohlen auf ein Korngrößenspektrum von $d_{70} = 0,09$ mm aufbereitet worden. Als Ausgangsgröße wurde für diese experimentellen Arbeiten ein für den Anlieferungszustand repräsentatives Kornspektrum ausgewählt. In der vorliegenden Veröffentlichung wird über die Ergebnisse einer Steinkohle deutscher Herkunft (Walsum) berichtet.

Der Fallrohrreaktor ermöglicht die Einbringung von Gasmess-, Ausbrand-, Thermo- und Ansatzsonden durch verschiedene Messöffnungen entlang des Reaktionsrohres. Das Reaktionsrohr wird über sechs von einander unabhängigen Zonen beheizt [4].

Die Verbrennungsuntersuchungen sind anstelle von Luft mit Prozessgas (17,0 Vol.-% O_2), einer Luftzahl von 1,15 und bei einer Temperatur von $1250^\circ C$ durchgeführt worden. Das Prozessgas diente der Ermittlung des Einflusses von geringeren Sauerstoffpartialdrücken und wurde durch einen Erdgasbrenner bereitgestellt. Das Bild 2 stellt die O_2 -, CO -, CO_2 und SO_2 -Konzentrationsprofile bei der Verbrennung der Steinkohle Walsum dar.

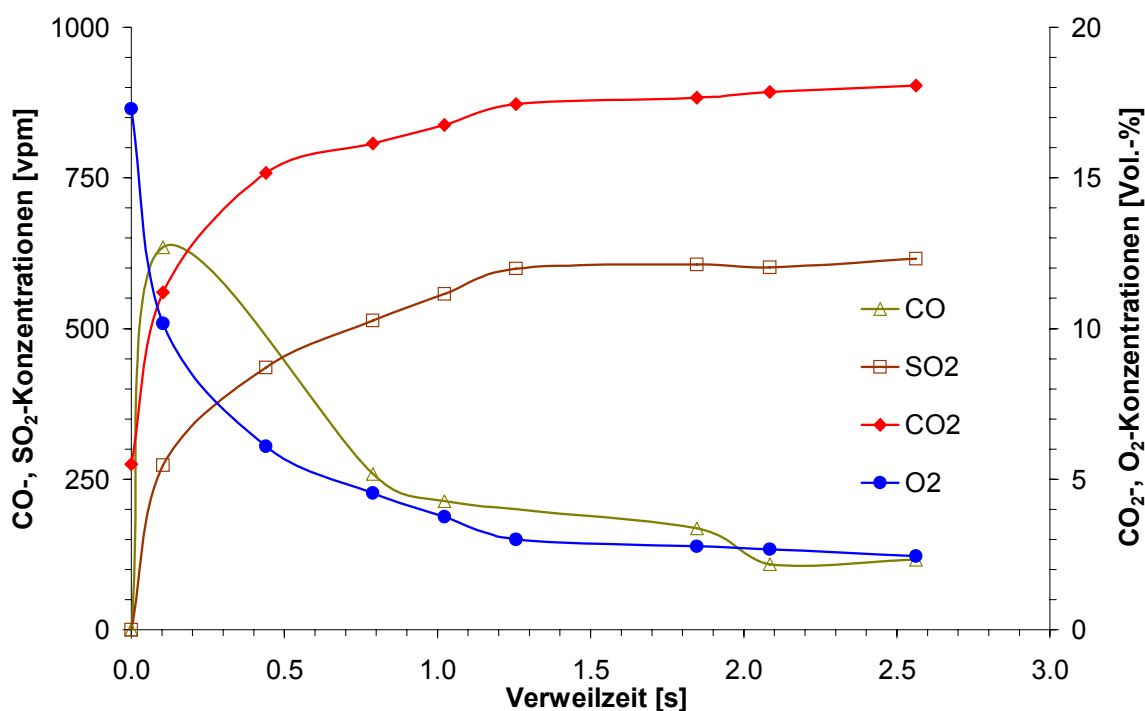


Bild 2: O_2 -, CO -, CO_2 und SO_2 -Konzentrationsprofile bei der Verbrennung der Steinkohle Walsum

Die Konzentrationsprofile der Spezies CO_2 und O_2 zeigen eine schnelle Umwandlung der freigesetzten Gaskomponenten. Im Bereich der ersten Messöffnung bei einer Verweilzeit von

etwa 0,1 Sekunden sind keine C_xH_y -Konzentrationen detektiert worden. Das absinkende Sauerstoffprofil nach dieser Verweilzeit ist somit weitgehend auf den Koksausbrand zurückzuführen, was anhand von Ausbrandproben bestätigt wurde. Eine vollständige Umsetzung des Brennstoffschwefels würde eine SO_2 -Konzentration von etwa 734 vpm hervorrufen. Die am Austritt der Brennkammer gemessene SO_2 -Konzentration beträgt 616 vpm. Der Restkohlenstoffanteil in der Ausbrandprobe nach einer Gasverweilzeit von 2,54 Sekunden beträgt 18,5 Gew.-%.

Zur Bewertung des Potentials zur Verschmutzungs-, Verschlackungs- und Ansatzneigung der Steinkohlen ist eine Ansatzsonde mit einem keramischen Probenfänger eingesetzt worden. Eine Messung der Oberflächentemperatur über ein in den keramischen Fänger eingebrachtes Thermoelement zeigte, dass diese innerhalb von einer Minute die Temperatur des umgebenden Rauchgases annimmt. Die Ansatzsonde befindet sich jeweils eine Stunde bei einer Gasverweilzeit von 2,54 Sekunden im Reaktionsrohr.

Der Ansatz setzt sich aus einer lockeren Schicht (Verschmutzung) und einer sich auf der Keramikoberfläche befindenden festen Urschicht zusammen. Das Bild 3 zeigt eine Gegenüberstellung der elementaren Zusammensetzung der Laborasche, der Verschmutzung und der Urschicht bei der Steinkohle Walsum. Die Konzentrationen bestimmter Komponenten in Bild 3 sind zur besseren Darstellung mit einem Maßstab versehen. Die elementare Zusammensetzung der Laborasche und der Verschmutzung ist mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) detektiert worden. Die Messung der elementaren Zusammensetzung der Urschicht erfolgte anhand eines Rasterelektronenmikroskops mit EDX (REM). Ein Vorteil dieses Messverfahren im Vergleich zur RFA ist die Erfassung des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalts der Probe.

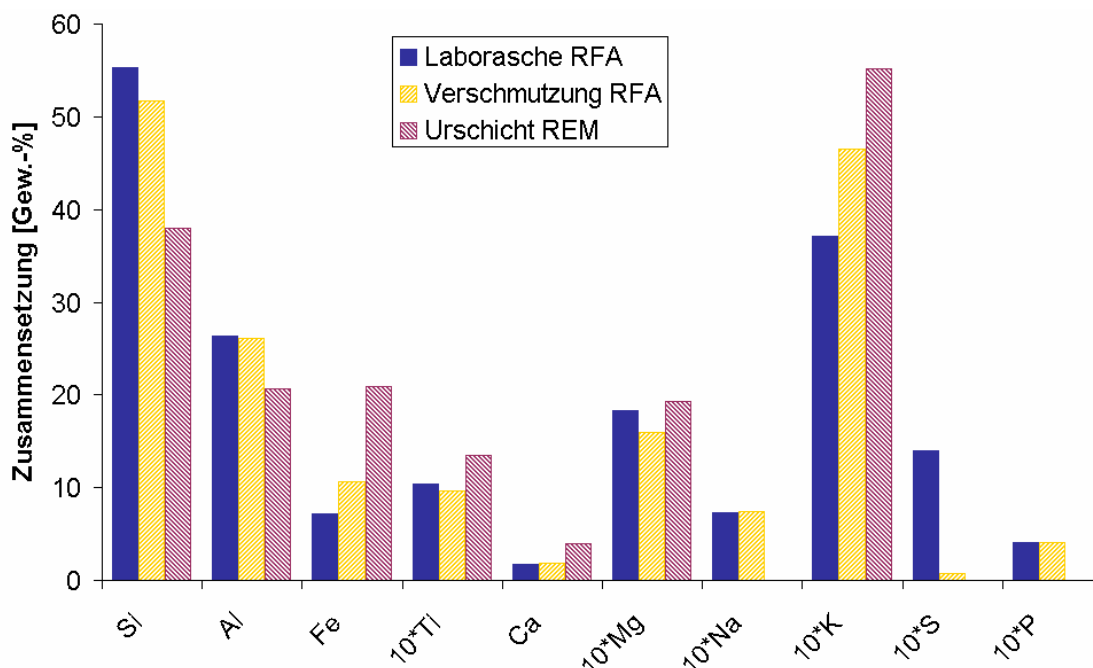


Bild 3: Elementare Zusammensetzung der Laborasche, Verschmutzung und Urschicht

Ein Vergleich der elementaren Zusammensetzungen der unterschiedlichen Proben zeigt eine Zunahme des Eisen-, Kalzium- und Kaliumanteils in der Urschicht. Die Urschicht weist keine nennenswerten Anteile an Natrium, Schwefel und Phosphor auf.

Eine mögliche Erklärung der Eisenanreicherung in der Urschicht ist die im Vergleich zu anderen Phasen geringere Viskosität nicht vollständig oxidierter Eisenspezies im untersuchten Temperaturbereich [1, 3]. Mit Hilfe der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop konnte nachgewiesen werden, dass in der Urschicht bzw. während der Ansatzbildung durch weiteren Kohlenstoffausbrand reduzierende Bedingungen vorliegen. Der in der Urschicht detektierte Kohlenstoffanteil beträgt 10,7 Gew.-% im Vergleich zum Restkohlenstoffanteil in der Ausbrandprobe von 18,5 Gew.-%. Diese Bedingungen begünstigen das Vorliegen nicht vollständig oxidierter Eisenkomponenten. Eine Zunahme des Eisenanteils konnte bei gleicher Messmethodik und Auswertungskette auch bei Verbrennungsuntersuchungen an weiteren Steinkohlen festgestellt werden.

Zusammenfassung

Im Forschungsvorhaben „Verschlackung, Verschmutzung und Ansatzbildung in Feuerungen“ sind detaillierte mikroskopische Untersuchungen an Rohkohlen definierter Herkunft durchgeführt worden. Die Arbeiten zeigen, dass die Verteilung von Mineralen sowie Gesteinen auf Art, Position und Menge bei den untersuchten Steinkohlen unterschiedlich ist.

Die Einbringung einer Ansatzsonde bei Verbrennungsuntersuchungen unter dem Einfluss von Prozessgas (17 Vol.-% O₂) hat einen Vergleich der elementaren Zusammensetzung des Ansatzes von Steinkohlen unterschiedlicher Provenienz mit der elementaren Zusammensetzung der jeweiligen Laborasche des Brennstoffs ermöglicht. Eine wesentliche Erkenntnis bei der angewandten Messmethodik und Auswertungskette ist ein im Vergleich zur Laborasche zunehmender Eisengehalt in dem Ansatz.

Danksagung

Für die Unterstützung sei an dieser Stelle dem Land NRW, den Unternehmen RWE, e.on und steag sowie dem 3V-Arbeitskreis des VGB gedankt.

Literatur

- [1] Bozic, O.: Numerische Simulation der Mineralumwandlung in Kohlenstaubfeuerungen, Diss., Braunschweig: Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2003.
- [2] Enders, M.; Spiegel, M.; Albrecht, J.; Putnis, A.: Mineralogical Problems in Advanced Power Systems: The Contribution of Slag and Gaseous Chemical Species to the Fly Ash, *European Journal of Mineralogy* (2000).
- [3] Gumz, W.; Kirsch, H.; Mackowsky, M.-T.: *Schlackekunde*, Essen: Springer Verlag, 1958.
- [4] Henning, B.: Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Flash-Pyrolyse von Kraftwerkskohlen im Hinblick auf ihre NO_x-Bildungsneigung, Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik, Diss., Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2002.