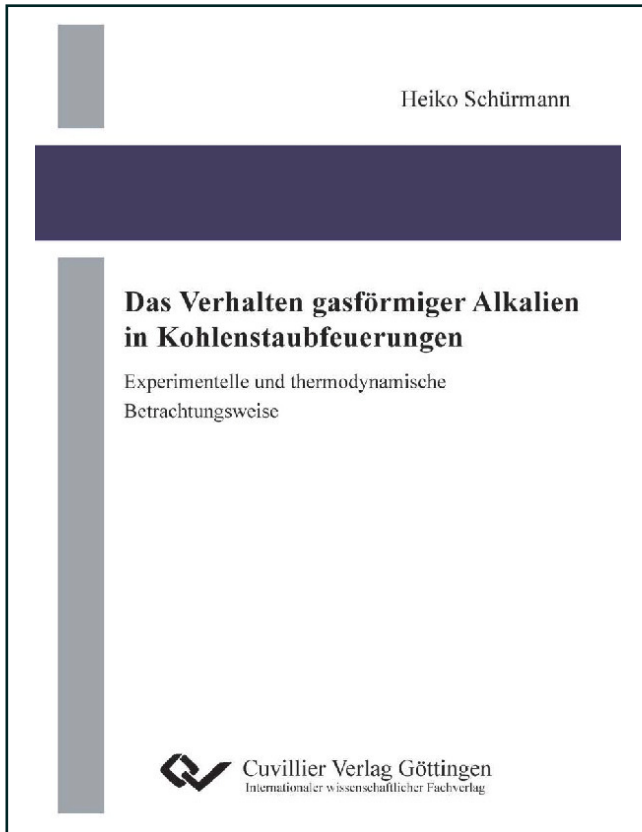




Heiko Schürmann (Autor)
**Das Verhalten gasförmiger Alkalien in
Kohlenstaubfeuerungen - experimentelle und
thermodynamische Betrachtungsweise**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/393>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1. Einleitung

1. 1. Hintergrund und Problemstellung

Die Entwicklung des Weltenergiebedarfs wird mit einem Anstieg von 10,2 Milliarden Tonnen Öläquivalent (TOE) im Jahre 2000 auf 14,3 Milliarden TOE im Jahre 2020, das entspricht einer Steigerung von 40 %, prognostiziert. Trotz einer hohen Zunahme regenerativer Energien wird im Jahre 2020 ihr Anteil nicht mehr als ein halbes Prozent der weltweiten Energienachfrage decken. Die Bereitstellung von elektrischer Energie und Wärme wird daher auch in naher Zukunft durch feste fossile Energieträger gewährleistet werden müssen [1].

In Deutschland erfordert die jetzige Situation, durch das altersbedingte Ausscheiden konventioneller Kraftwerke und aufgrund des - derzeit noch geltenden - beschlossenen Ausstiegs aus der Kernenergie, umfangreiche Kraftwerksmodernisierungen und Kraftwerksneubauten. Es wird davon ausgegangen, dass bis zum Jahr 2020 45 konventionelle Kraftwerke mit einer Gesamtleistung von ca. 43 000 MW neu gebaut werden müssen. Dabei spielt die Energiegewinnung aus Stein- und Braunkohle weiterhin eine bedeutende Rolle. Es wird weiterhin angenommen, dass von diesen 45 Kraftwerksneubauten etwa 15 auf Steinkohlebasis und 4 auf Braunkohlebasis erstellt werden [2].

Auf langer Sicht ist einer der Vorteile der Energiebereitstellung aus Kohle die hohe Verfügbarkeit und Stabilität des Brennstoffpreises, gegenüber Öl und Erdgas. Nachteilig wirkt sich bei der Verstromung von festen, fossilen Brennstoffen die Emission von CO₂ aus. Auf der Klimaschutzkonferenz in Kyoto 1997 verpflichtete sich die EU die CO₂-Emissionen von 2008 bis 2012 auf ein Niveau abzusenken, das 8 % unter dem Stand des Bezugsjahres 1990 liegt [3]. Um dieses Ziel zu erreichen sind im konventionellen Kraftwerksbereich eine Steigerung des Wirkungsgrades, der Einsatz von Sekundärbrennstoffen und die Etablierung neuer Kohleverstromungstechniken notwendig.

Möglichkeiten zur Steigerung des Wirkungsgrades in bestehenden oder geplanten Kohlekraftwerken sind hinreichend gegeben. Zum Beispiel die fluiddynamische Optimierung der Dampfturbine, die Senkung des Eigenenergieverbrauchs (Lüfter, Mühlen, Pumpen..), die Absenkung des Kondensatordrucks und die Optimierung der Druckverluste im Wasserdampfsystem.

Feuerungsseitige Optimierungsmöglichkeiten sind beispielsweise die Erhöhung der Dampfparameter durch den Einsatz weiterentwickelter Werkstoffe. Das Ziel ist die Realisierung von Dampfparametern um die 375 bar / 700 °C / 720 °C [4]. Weitere Möglichkeiten sind die Absenkung der Luftzahl λ [5], die Vortrocknung der Brennstoffe mit thermodynamisch günstiger Niedertemperaturwärme [6], die Verbesserung der Heizflächenreinigungsintervalle durch ständige Überwachung [7] oder der Einsatz eines Kesseldiagnosesystems um eine optimale Einstellung des jeweils betrachteten Brenners zu erzielen [8].

Die Mitverbrennung von nachwachsenden Sekundärbrennstoffen in kohlegefeuerten Kraftwerken bietet eine weitere Möglichkeit der CO₂-Einsparung, da sie als annähernd CO₂-neutral betrachtet werden können.

Neben der Optimierung konventioneller Kohlekraftwerke und dem Einsatz nachwachsender Sekundärbrennstoffe ist als weitere Möglichkeit der effektiveren Energieumwandlung die Entwicklung und der Einsatz von Gas- und Dampfturbinenprozessen auf Kohlebasis zu nennen. Die Gemeinsamkeit der verschiedenen Prozesse ist die Verbrennung der Kohle unter Druck und die anschließende Entspannung des heißen, druckaufgeladenen Rauchgases in einer Gasturbine zur Elektrizitätserzeugung. In einem weiteren Schritt wird das entspannte, noch heiße Rauchgas zur Dampferzeugung eingesetzt.

All diese genannten Vorschläge zur effizienteren Kohleverstromung bergen auch Probleme in vielerlei Hinsicht. Ein problematischer Punkt, der hohes Optimierungspotential besitzt, sind die Auswirkungen von Alkaliverbindungen auf die Anlagenkomponenten und damit auf den störungsfreien Anlagenbetrieb während des Verbrennungsprozesses. Alkalikomponenten sind natürlicher Bestandteil der mineralischen Substanz in festen Brennstoffen und gelangen auf diesem Weg in den Feuerungsprozess. Es sollen in diesem Kapitel die Probleme identifiziert werden, die auf Reaktionen mit Alkalikomponenten zurückzuführen sind. Dabei handelt es sich ausschließlich um Betriebsprobleme, und nicht um Emissionsprobleme, die sich negativ auf Betriebskosten und Anlagenverfügbarkeit auswirken.

1. 2. Auswirkungen verursacht durch Alkalikomponenten im Feuerungsprozess

Alkalikomponenten im Feuerungsprozess sind für zwei wesentliche Betriebsprobleme verantwortlich. Sie spielen erstens eine große Rolle bei den Prozessen der Bildung von Verschmutzung und Verschlackung der Heizflächen im Dampferzeuger und sind zweitens verantwortlich für Vorgänge der Hochtemperaturkorrosion. Mit steigender Alkalifracht im Brennstoff steigt auch die Intensität der genannten Betriebsprobleme. Insbesondere der Einsatz von alkalireichen Sekundärbrennstoffen (Stroh, Abfälle usw.) kann die Problematik verschärfen. Darüber hinaus sind spezielle Angriffe auf weitere Anlagenbauteile zu erwarten, wobei immer wieder ähnliche Mechanismen ablaufen. Hier sind zu nennen die DeNO_x-Katalysatordeaktivierung bei Verbrennung alkalireicher Brennstoffe oder im besonderen Fall der Wirbelschichtfeuerung die Bettmaterialagglomeration. Die Entwicklung neuer Kohleverstromungstechniken unter Druckaufladung ist u. a. durch die Alkaliproblematik gehemmt. Im Folgenden sollen die Auswirkungen der Alkalimetallverbindungen und deren jeweiligen chemisch / physikalischen Mechanismen auf die genannten Probleme beschrieben werden.

1. 2. 1. Verschmutzung und Verschlackung

Feste Brennstoffe enthalten mineralische Bestandteile die während der Verbrennung Asche bilden. Je nach Feuerungsart wird die Asche als feiner Staub oder in grober, schmelzflüssiger Form aus dem Prozess ausgetragen. Ein Teil der Asche kommt dabei in Kontakt mit den wärmetauschenden Kesselbauteilen und kann sich dort ablagern. Diese Ablagerungen gilt es zu vermeiden, da sie den Wärmeübergang zum Wasser- / Dampfkreislauf hindern und somit den Wirkungsgrad der Anlage senken und letztendlich die Anlagenverfügbarkeit reduzieren.

Die Art der Anlagerung unterteilt sich in die Prozesse Verschmutzung und Verschlackung. Handelt es sich bei den Ansätzen um Ascheteilchen, die ihre Struktur weitestgehend beibehalten und nicht miteinander reagiert haben, spricht man von Verschmutzung. Diese Ansätze sind leicht von den Kesselbauteilen entfernenbar. Sind die Ansätze versintert und teilweise geschmolzen, werden sie als Verschlackung bezeichnet. Solche Ansätze entstehen vor allem an den im Bereich von hohen Temperaturen liegenden Kesselbauteilen [9]. Hier ist die Verdampferheizfläche zu nennen, die im Bereich der Wärmeübertragung durch intensive Flammenstrahlung liegt. Verschlackungen im Kessel, mit Ausnahme von Schmelzkammerfeuerungen, gilt es zu vermeiden, da diese im Betrieb kaum abzureinigen sind. Mit zunehmendem Aufbau hindern sie immer mehr den Wärmetransport und können sich letztendlich durch thermische Wechselbeanspruchung - der Ausdehnungskoeffizient von Rohrwerkstoff und Schlackeansatz ist unterschiedlich - durch ihr Eigengewicht und aufgrund von Vibrationen von den Heizflächen lösen. Das Herabfallen der Schlackebrocken kann mechanische Schäden im Trichterbereich oder Verschleiß und Blockierungen im Ascheabzug hervorrufen.

Voraussetzung für die Bildung der Ansätze ist der Aufbau der so genannten Urschicht. Die Bildung der „klebrigen“ Urschicht erfolgt vor allem durch Kondensation gasförmiger

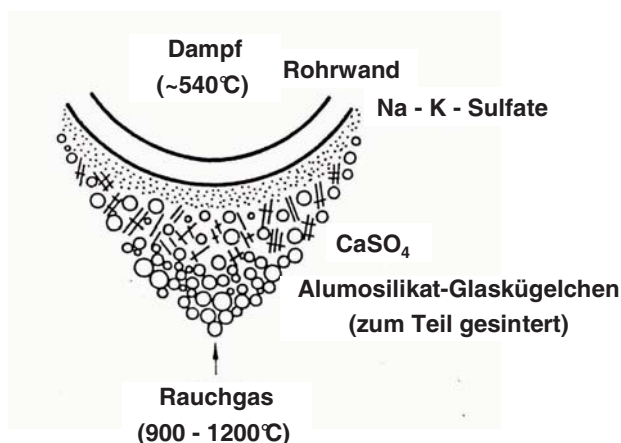


Abbildung 1: Schema der Ansatzbildung.

Mineralspezies auf den relativ kalten Rohroberflächen. Alkalikomponenten spielen dabei generell eine wichtige Rolle. Durch Thermophorese und Brownsche Diffusion lagern sich auch feinste Aschepartikel auf der Oberfläche ab. Elektrostatische Kräfte, Van-der-Waals Kräfte und ebenso die Rauigkeit der oxidierten Rohroberflächen bewirken die Rückhaltung der Feinstpartikel, so lange, bis dauerhafte Bindungen, z. B.

durch Sintern oder chemische Reaktion, entstanden sind [10]. Schematisch ist der Aufbau und die Ansatzbildung in Abbildung 1 dargestellt.

Die Bildung der Urschicht isoliert die betroffenen Heizflächenabschnitte und verschlechtert damit den Wärmeübergang vom Rauchgas zum Wasser / Dampf-Kreislauf. Dadurch steigt die Temperatur an der Belagsoberfläche. Auf dieser heißen, klebrigen Schicht können die größeren, aluminiumsilikatischen Hauptbestandteile der Asche anhaften. Es können sich bei weiter steigender Temperatur die Voraussetzungen für die Bildung von problematischen Schlacken im Kessel einstellen [11].

Die Ansatzbildung durch gasförmige Alkalimetallverbindungen wird weiterhin durch Reaktionen mit silikatischen Aschebestandteilen zu festen Verbindungen verursacht. Hier kann die Einbindung von Alkalien eine Herabsetzung des Schmelzpunktes bewirken. Die so gebildeten niedrig viskosen Flugaschepartikel können, aufgrund ihrer „klebrigen“ Eigenschaften, leicht an den Kesselbauteilen haften bleiben und dort für weitere Verschmutzung und Verschlackung sorgen. Insbesondere die Kesselwände im heißen Strahlungsteil des Dampferzeugers sind dieser Art von Ansatzbildung ausgesetzt [12].

1. 2. 2. Hochtemperaturkorrosion

Hochtemperaturkorrosion (HTK) wird durch den chemischen Angriff von Abgas- und Aschebestandteilen aus der Feuerung auf den rauchgasseitigen Rohroberflächen hervorgerufen. Die HTK ist stark temperaturabhängig und tritt in verstärktem Umfang ab einer Frischdampf Temperatur oberhalb etwa 560°C in kohlegefeuerten Dampferzeugern und in Müllverbrennungsanlagen ab etwa 300°C, vor allem im Bereich der Überhitzer und Zwischenüberhitzer auf [13]. Im Folgenden wird die Chlorid- und die Sulfatkorrosion beschrieben, zu der die Alkalimetalle Natrium und Kalium im Wesentlichen beitragen.

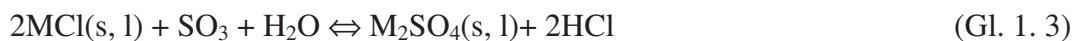
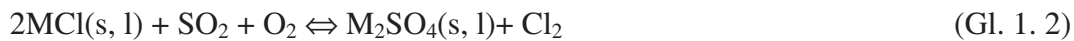
Chloridkorrosion ist der direkte Kontakt der metallischen Werkstoffe im Dampferzeuger mit Chlor und die daran anschließenden Reaktionen, die zur Abzehrung der Kesselwerkstoffe führt. Chlor wandelt sich bei diesen Prozessen mit dem Eisen der Kesselbauteile zu Eisenchlorid um, siehe Gleichungen 1.1a und b.



Eisenchlorid (FeCl_2) entsteht unter reduzierender Atmosphäre bei etwa 250 °C bis 550°C. Die Verdampfung findet bei 1026 °C statt, hat aber bei niedrigen Temperaturen für die Korrosion einen schon bedeutenden Dampfdruck [14]. Verdampftes Eisenchlorid kann anschließend nach Gleichung 1.1c mit Sauerstoff wieder zu Eisenoxid umgewandelt werden, so dass das Chlor wieder freigesetzt wird und dementsprechend ein Kreislauf gebildet wird. Die fortlaufende Reduktion und Oxidation des Eisens lässt die Werkstoffoberfläche porös werden.

Dieser ständige Wechsel führt zum stetigen Abblättern der metallischen Werkstoffoberflächen.

Die Sulfatierung gasförmiger oder kondensierter Alkalichloride sorgt für einen weiteren, direkten Chlornachschub in die Gasphase oder direkt an die metallischen Oberflächen der Kesselbauteile. Die Sulfatierung der Alkalichloride in der homogenen Phase ist nach Experimenten von STEINBERG und SCHOFIELD [15] eher unwahrscheinlich, da sie in der Gasphase kinetisch limitiert ist. Sie schreiben die Bildung von Alkalisulfaten einer heterogenen Reaktion zu. Dabei wird laut den Gleichungen 1.2 – 1.4 Chlor freigesetzt.



M = Na oder K

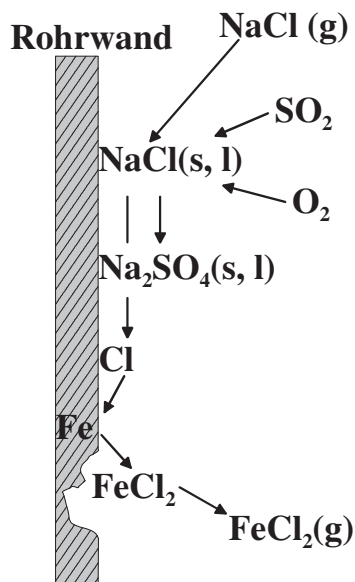


Abbildung 2: Schematische Darstellung der HTK verursacht durch Alkalichloride.

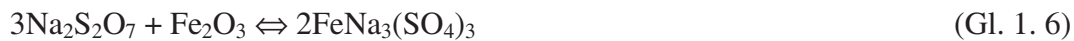
Findet ein Teil der Sulfatierungsreaktionen dennoch im Rauchgas statt, kann das freigesetzte gasförmige Chlor (Cl_2 , HCl) auf diesem Weg den Verbrennungsraum verlassen. Man geht davon aus, dass die Reaktionen von Cl_2 und HCl gegenüber den Reaktionen der Alkalichloride auf den Heizflächen eine untergeordnete Rolle spielen.

Können sich jedoch Beläge aus Alkalichloriden auf den Heizflächen bilden, kann es zu Reaktionen auf den metallischen Oberflächen gemäß den Gleichungen 1. 2 – 1. 4 kommen. Dabei wird das Chlor direkt an der Rohroberfläche zur Verfügung gestellt. Der Ablauf der Sulfatierungsreaktion wird durch Rohrwandtemperaturen $>350^\circ\text{C}$ und dem Gehalt an dampfförmigen Chloriden, die auf den Rohrbelägen kondensieren, bestimmt. Das bei der Sulfatierung erzeugte Chlor ist als Chloratom nicht stabil. Es

verbindet sich entweder mit H_2O zu HCl , mit einem weiteren Chloratom zu Cl_2 oder es reagiert mit Eisen zu leicht flüchtigen FeCl_2 [14], [16]. Abbildung 2 zeigt schematisch am Beispiel von Natrium eine mögliche Reaktion die zur Abzehrung der Kesselbauteile führen kann.

Abschließend wird noch die Möglichkeit der Werkstoffabzehrung durch Reaktionen mit Schwefel, Sulfat-Korrosion, vorgestellt. Alkalisulfatverbindungen können nach Reaktionsgleichung 1.2 bis 1.4 gebildet werden. Die leicht flüchtigen Alkalisulfatverbindungen diffundieren durch die Beläge von der heißen Rauchgasseite zur kühleren Rohroberfläche. Das führt zu einer erhöhten Konzentration von Alkalisulfaten an der

Korrosionsfront. Dort kommt es unter Beteiligung von SO_3 und bei Rohrwandtemperaturen von $>320^\circ\text{C}$ zur Bildung von Alkalipyrosulfaten (Gl. 1.5). Diese können nun mit dem in der schützenden Oxidschicht vorhandenen Eisen(III)-oxid zu verschiedenen komplexen Alkali-Eisen-Sulfaten reagieren (Gl. 1.6). Diese Verbindungen sind chemisch nicht stabil, so dass eine Zerfallsreaktion stattfindet (Gl. 1.7).



Die andauernde Bildung und der Zerfall der Alkali-Eisen-Sulfate tragen zur Korrosion des Materials bei. Die Oxidschicht (Fe_2O_3) auf den Rohroberflächen lockert sich durch die Infiltration der Alkalisulfate und wird dadurch abgetragen [16], [17].

1. 2. 3. Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen

Die Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen, wie z. B. Biomasse, ist eine Möglichkeit die CO_2 -Emissionen der Energiebereitstellung aus fossilen Brennstoffen zu senken. Aufgrund der im Vergleich zu festen, fossilen Brennstoffe geringeren Schwefel- und Stickstoffgehalte in Biomassen, ist das ein weiterer Vorteil dieser Brennstoffe für eine Absenkung des SO_2 und NO_x Emissionsniveaus.

Der Aschegehalt der Biomassen (z. B.: Stroh, Holz) ist, verglichen mit Stein- oder Braunkohlen, sehr gering [18]. Die Zusammensetzung und Mineralogie unterscheidet sich ebenfalls sehr stark von den fossilen Brennstoffen. Anstatt einer aluminium-silikathaltigen Matrix, bestehen die Aschen von Biomassen hauptsächlich aus einfachen Quarzverbindungen und anorganischen Salzen, wie z. B. Verbindungen aus Kalium, Natrium, Kalzium und Magnesium mit Chlor, Schwefel oder Phosphor. Die Aschen der Biomassen besitzen dadurch einen niedrigen Schmelzpunkt und haben die Eigenschaft die Belagsbildung in Dampferzeugern zu fördern.

Eine Schlüsselreaktion bei der Mitverbrennung von Biomassen ist die Freisetzung dieser flüchtigen anorganischen Salze in die Gasphase und die Kondensation auf den Oberflächen der Dampferzeugerbauteile, an Flugaschepartikeln oder bereits gebildeten Ascheablagerungen [19] und die, wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, daraus resultierenden Probleme der Verschmutzung, Verschlackung und Hochtemperaturkorrosion.

HANSEN et al. [20] sammelten mit luftgekühlten Ansatzsonden Flugaschen und Ascheansätze während der Mitverbrennung von Stroh. Dazu wurde das Stroh in den Anteilen 0, 10, und 20 th-% in einem steinkohlenstaubgefeuerten Großkraftwerk mit einer elektrischer Leistung von 150 MWe mitverbrannt. Der Vergleich der Flugasche mit den Ascheansätzen zeigte, dass auf den Ansätzen mit steigender Strohmenge ein hoher Anteil der Elemente Kalium, Kalzium

und Eisen zu finden war. Sie führten das auf die relativ niedrige Viskosität dieser Ascheverbindungen zurück, die hauptsächlich aus den oben genannten Elementen bestehen und deshalb leicht auf den Kesselbauteilen haften geblieben sind.

Probleme zum Thema Verschlackung, Verschmutzung und Korrosion durch den Einsatz von biogenen Sekundärbrennstoffen führt auch SPLIETHOFF [21] auf den niedrigeren Ascheschmelzpunkt der Biobrennstoffe zurück. Weiterhin berichtet er von Korrosionsuntersuchungen während der Mitverbrennung von Stroh. Es zeigte sich im Vergleich zur reinen Verbrennung von Steinkohle eine erhöhte Materialabzehrungsrate bei der Mitverbrennung von 10 % Stroh auf thermischer Basis. Er macht die Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion, also die Reaktionen der Alkalien zusammen mit Chlor dafür verantwortlich.

Zusammengefasst liegt die allgemeine Problematik bei der Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen darin, dass diese, im Vergleich zu den fossilen festen Brennstoffen, in den meisten Fällen einen höheren Anteil von Alkali- und Erdalkalimetallen enthalten. Diese führen dann verstärkt zu den typischen Problemen der Ansatzbildung und Hochtemperaturkorrosion.

1. 2. 4. Einwirkung der Alkalikomponenten auf DeNOx Katalysatoren

Insbesondere bei der Mitverbrennung von stark alkalihaltigen Sekundärbrennstoffen, wie z. B. Stroh, kann es zu Beeinträchtigungen der katalytischen Rauchgasentstickungsanlage (SCR) kommen. Die Effektivität der katalytischen Rauchgasentstickung hängt im Wesentlichen von der Aktivität des Katalysators, also der Anzahl seiner aktiven Zentren ab. Die aktiven Zentren der SCR bestehen aus Vanadiumpentoxid (V_2O_5) und sind auf einem keramischen Trägermaterial aufgebracht. Die während der Verbrennung gebildeten NO_x-Verbindungen werden am Katalysator mit Ammoniak (NH₃) reduziert. Durch Kondensation flüchtiger anorganischer Spezies, insbesondere den Alkaliverbindungen, oder Partikelablagerungen auf den aktiven Zentren kann es zu einer Blockierung oder Vergiftung des Katalysators kommen [19], [22] und einem daraus resultierenden Verlust der Aktivität.

CHEN et al. [23] fanden heraus, dass die Aktivität der Katalysatoren mit steigender Menge an Alkalikomponenten im Rauchgas abnahm. Die Stärke der Katalysatorvergiftung ist dabei von der Basizität der verschiedenen getesteten Alkalimetalle abhängig. Die Basizität der Alkalimetalle steigt mit der Ordnungszahl im Periodensystem der Elemente.

Steigende Basizität: $Li < Na < K < Rb < Cs$

Je höher die Basizität ist, desto wahrscheinlicher wird eine Reaktion zwischen Alkalimetall und Katalysator. Dabei spielen hauptsächlich die Elemente Natrium und Kalium eine Rolle, da diese im Gegensatz zu den anderen genannten Alkalimetallen am häufigsten in festen Brennstoffen vorkommen. Die Autoren postulieren eine Säure / Base Reaktion und gehen von

der Bildung von Alkalimetavanadat nach Gleichung 1.8 aus. Die Bildung von Kaliummetavanadat (KVO_3) auf Katalysatoroberflächen konnte von BULUSHEV et al. [24] im Laborversuch nachgewiesen werden.



M = Alkalimetall (Li, Na, K, Rb, Cs)

Dadurch sinkt die Menge des katalytisch wirkende Vanadiumpentoxid (V_2O_5) und der DeNO_x Katalysator verliert seine Aktivität und damit sein Vermögen Stickoxide zu reduzieren.

1. 2. 5. Kombikraftwerksprozess auf Kohlebasis

Das Gas- und Dampfkraftwerk (GuD), die Kopplung von Gasturbine mit anschließendem System Abhitzeessel / Dampfturbine, auf Erdgasbasis ist ein etabliertes Verfahren zur Stromerzeugung mit hohen Wirkungsgraden. Moderne erdgasgefeuerte Anlagen erreichen Wirkungsgrade von etwa 57 % [5] und leisten damit einen großen Beitrag zur effektiven Stromerzeugung bei geringem CO₂-Ausstoß. Man ist bestrebt diese Art von Kraftwerk auch mit dem Brennstoff Kohle zu realisieren. Kombikraftwerke auf Kohlebasis haben gegenüber dem konventionellen Dampfkraftwerk durch Nutzung der Gasturbine ein zusätzliches thermodynamisches Potential zur Steigerung des Anlagenwirkungsgrades. Voraussetzung für ein Kombikraftwerk auf Kohlebasis ist entweder die Vergasung der Kohle zur Erzeugung eines gasturbinentauglichen Brennstoffes oder eine direkte Verbrennung der Kohle unter Druck mit anschließender Gasreinigung bei hohen Temperaturen und Entspannung der Rauchgase in der Gasturbine [25]. Folgende Prozesse sind in der Entwicklung oder werden bereits schon angewandt:

- GuD Prozess mit integrierter Kohlevergasung, KV-GuD, (Integrated Gasification Combined Cycle IGCC).

Aus Kohle wird durch unterstöchiometrischen Einsatz von Sauerstoff oder Luft ein Synthesegas erzeugt. Das Synthesegas muss anschließend auf möglichst hohem Temperaturniveau von seiner Staubfracht sowie den kondensierbaren Bestandteilen (Alkalien) gereinigt werden, bevor es technisch problemlos in der Gasturbine verbrannt werden kann. Dieser Prozess ist technisch in Großanlagen umgesetzt worden [26].

- Kombiprozess mit Druckwirbelschichtfeuerung, DWS, (Pressurised Fluidised Bed Combustion, PFBC).

In der Druckwirbelschichtfeuerung erfolgt die Verbrennung bei Drücken zwischen 12 und 16 bar und Temperaturen von ca. 850 bis 950 °C. Für den problemlosen Betrieb der

Gasturbine ist ebenfalls eine Konditionierung der heißen Rauchgase durch Entfernung von Aschepartikeln und schädlichen Spurenstoffe wie z. B. gasförmige Alkaliverbindungen, notwendig. Auch dieser Prozess wurde in Großanlagen technisch umgesetzt [27].

- Indirekt gefeuerter GuD Prozess mit Hochtemperaturwärmeübertrager, (Externally Fired Combined Cycle, EFCC).

Die Wärme der Kohleverbrennung wird in diesem Prozess in einem Hochtemperaturwärmeübertrager (HTW) an ein für Gasturbinen geeignetes, verdichtetes Arbeitsmedium (Luft, Helium) abgegeben. Das hat den Vorteil der stofflichen Trennung zwischen verunreinigtem Rauchgas und sauberem Gasturbinenarbeitsmediums. Der Nachteil ist die Werkstoffproblematik bei der Wärmeübertragung vom Rauchgas auf das Arbeitsmedium. Hohe Rauchgastemperatur und zusätzliche Verschmutzung des Gases durch Flugasche und gasförmige mineralische Substanzen sorgen hier für Verschlackungs-, Korrosions- und Erosionsprobleme. Der EFCC Prozess ist derzeit noch Stand der Forschung und Entwicklung [29].

- GuD-Prozess mit Druckkohlenstaubfeuerung, DKS, (Direct Fired Combined Cycle, DFCC).

Hier erfolgt die Verbrennung der Kohle in einer druckaufgeladenen, kohlenstaubgefeuerten Brennkammer. Die Brennkammer wird bei Temperaturen oberhalb der Aschefließgrenze betrieben. In Versuchsanlagen konnten bisher Druckniveaus von 16 bar und Temperaturen von 1700 °C realisiert werden. Die Rauchgastemperaturen entsprechen damit den für hohe Wirkungsgrade erforderlichen Werten moderner Gasturbinen. Die heißen Rauchgase müssen vor ihrem Eintritt in die Gasturbine von schmelzflüssiger Asche und gasförmigen Alkalien gereinigt werden. Die Erforschung und Entwicklung des DFCC Prozess wird aktuell nicht mehr weiterverfolgt [28].

Das Rauchgas, bzw. Arbeitsmedium, soll mit möglichst hoher Temperatur, also auf einem hohen Energieniveau, in die Gasturbine geleitet werden, um einen maximalen Anlagenwirkungsgrad zu erreichen. Die Gemeinsamkeit der genannten Prozesse ist die Reinigung der heißen Rauchgase bevor sie auf die empfindliche Gasturbine geleitet werden, bzw. die Materialwahl für den HTW bei der Realisierung des EFCC-Prozesses. Andernfalls sorgen feste Partikel im Rauchgas für Erosion und führen damit zur Zerstörung der Schaufeln in der Gasturbine. Gasförmig vorliegende Spezies aus der mineralischen Substanz, wie z. B. Natrium und Kalium in verschiedenster Verbindung (Chlorid, Hydroxid, Sulfat) werden bei der Entspannung und Abkühlung in der Gasturbine auskondensieren und neben der Erosionsproblematik korrosiv auf die Werkstoffe der Schaufeln wirken.

Ein weiterer Bereich, in denen Alkalien sich schadhaft auf die Anlagenkomponenten auswirken, ist der notwendige Einsatz der Konstruktions- und Funktionskeramiken.

Keramische Werkstoffe werden aufgrund der hohen zu erwartenden Temperaturen für die Ausmauerung der Brennkammer, für die Prallabscheider für Partikel und flüssige Schlacketrophen oder für die keramischen Filterelemente zur Heißgasreinigung eingesetzt. Die Rauchgasatmosphäre und die Zusammensetzung der Kohlenasche sorgen für Erosions- und Korrosionsprozesse. Der Mechanismus der Korrosion und der damit verbundene Verlust der Bauteilfestigkeit werden auf Reaktionen der Keramikbestandteile mit den Aschebestandteilen zurückgeführt. Beispielsweise reagieren Alkalien mit aluminiumhaltigen Keramiken unter Bildung von Alkali-Aluminium-Silikatschichten, die die ursprünglichen Eigenschaften der Keramik, Temperaturbeständigkeit und Festigkeit, nicht mehr besitzen. Oft kommt es auch zu einer Zunahme der Porosität. Damit können die schädlichen Komponenten der angelagerten Schlacke in das Innere der keramischen Werkstoffe eindringen. Die Verglasung des Keramikwerkstoffs mit Alkalien und anderen Aschebestandteilen, hauptsächlich Silikaten, sorgt für eine geringere Viskosität und damit für die Absenkung des Schmelzpunktes. Dadurch wird die Diffusion der Schadkomponenten in das Innere des Keramikwerkstoffs erleichtert und er wird in kurzer Zeit durch den Schmelzprozess abgezehrt [29], [30].

1. 2. 6. Wirbelschicht – Bettmaterialagglomeration

Der Vollständigkeit halber wird noch kurz auf die alkaliinduzierte Problematik der Bettmaterialagglomeration in der Wirbelschichtfeuerung eingegangen. Zur Kontrolle der Temperatur, der Emissionen und zur besseren Wärmeübertragung wird in der Wirbelschicht der feste Brennstoff in einem Bettmaterial aus Sand und Additiv (Kalk zur Entschwefelung) verbrannt. Um eine gute Verwirbelung des Materials zu erreichen, ist es notwendig, dass das Wirbelbett seine Körnigkeit behält. Die Agglomeration des Materials zu großen, festen Verbänden hat eine vorzeitige Erneuerung des Bettmaterials zur Folge oder führt zu einem „Zusammenbruch“ des Wirbelschichtprozesses während des Betriebes und stellt damit einen hohen Kostenfaktor dar.

Ausgang der Bettmaterialagglomeration ist die Präsenz von leicht flüchtigen Aschekomponenten, wie z. B. Natrium und Kalium, die auf den Partikeln des Bettmaterials kondensieren können. In Abhängigkeit von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffs bilden die kondensierten Komponenten eine klebrige Initialschicht auf den Sandkörnern, welche das Bettmaterial nach und nach zu größeren Verbänden bindet. Die Klebrigkeit der Partikel wird durch chemische Reaktionen zusätzlich unterstützt. Die Bildung von niedrig schmelzenden Verbindungen oder eutektischen Mischungen verstärkt den Agglomerationseffekt und unterstützt ihn durch das Verschmelzen bereits versinterter Partikel. Beispielsweise wird die Bildung von Kalium-Kalzium-Silikatgläsern für niedrig schmelzende Verbindungen verantwortlich gemacht. Versuche mit der Zugabe von Tonerde, welche hohe Anteile an Silizium und Aluminium enthält, haben gezeigt, dass die Bettmaterialagglomeration verringert werden konnte. Die Bildung von

Alkali-Aluminium-Silikaten wird hierfür als Erklärung gegeben. Diese haben die Eigenschaft im Temperaturbereich der Wirbelschichtverbrennung, etwa 850 bis 950 °C, nicht schmelzflüssig vorzuliegen. Anlagentechnisch führt der Einsatz eines grobkörnigeren Sandbetts, moderate Temperaturen und eine hohe Wirbelgeschwindigkeit zu einer weiteren Verringerung der Bettmaterialagglomeration [31].