
Experimentelle Untersuchungen an einer Carbonate Looping Versuchsanlage mit 1 MW thermischer Leistung

Zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Alexander Galloy, geboren in Mainz
D17 – Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Darmstadt
Februar 2014, Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

The logo for EST, consisting of the letters 'EST' in a bold, white, sans-serif font, set against a red rectangular background.

D17 –Technische Universität Darmstadt

Experimentelle Untersuchungen an einer Carbonate Looping Versuchsanlage mit 1 MW thermischer Leistung

Vom Fachbereich Maschinenbau zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation vorgelegt von:

Dipl.-Ing. Alexander Galloy

Geboren in Mainz

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple
Nebenberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Johannes Janicka

Tag der Einreichung: 10.07.2013

Tag der Prüfung: 28.01.2014

Veröffentlichung: Darmstadt 2014

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Sämtliche aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

Darmstadt, den 20. Februar 2014

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	VI
Nomenklatur.....	VII
1 Einleitung.....	2
1.1 CO ₂ als Treibhausgas.....	2
1.2 Motivation.....	5
1.3 Vorgehensweise während der Arbeit.....	6
2 Möglichkeiten zur CO ₂ -Abscheidung.....	8
2.1 Oxyfuel Verfahren zur CO ₂ -Abscheidung.....	9
2.1.1 Oxyfuel Feuerung eines Dampferzeugers.....	9
2.1.2 Membranverfahren.....	10
2.1.3 Chemical Looping.....	11
2.2 Pre-combustion Verfahren.....	13
2.2.1 IGCC mit CO ₂ -Abscheidung.....	13
2.2.2 Membranverfahren.....	15
2.3 Post-combustion Verfahren zur CO ₂ -Abscheidung.....	15
2.3.1 Aminwäsche.....	15
2.3.2 Chilled Ammonia Verfahren.....	17
2.3.3 Carbonate Looping.....	19
2.3.4 Vergleich der Post-Combustion Verfahren.....	28
3 Entwicklungsstand des Carbonate Looping Verfahrens.....	29
3.1 Strömungsformen in Wirbelschichten.....	29
3.2 Beschreibung der bisher vorhandenen Versuchsanlagen.....	31
3.3 Grenzen der Vergleichbarkeit.....	33
3.4 In anderen Versuchsanlagen gewonnene Ergebnisse.....	34
4 CO ₂ als Produkt der Abscheidung.....	37
4.1 Transport von CO ₂	37
4.1.1 Pipelinetransport.....	39
4.1.2 Transport durch Frachtschiffe.....	40
4.1.3 Sonstige Transportmöglichkeiten.....	40
4.2 Verwertung von CO ₂	40
4.2.1 Verwertung in der chemischen Industrie.....	41
4.2.2 CO ₂ zur Kraftstofferzeugung.....	41
4.2.3 Methanisierung von CO ₂	42
4.2.4 Verbesserung der Erdöl- bzw. Erdgasförderung.....	42
4.2.5 CO ₂ als Industriegas.....	43
4.2.6 Produktion von Mikroalgen.....	43
4.3 Lagerung von CO ₂	43
4.3.1 Speicherung in stillgelegten Kohlebergwerken.....	44
4.3.2 Lagerung in salinen Aquiferen.....	45
4.3.3 Lagerung in abgebauten Erdöl-/Erdgasfeldern.....	45
4.3.4 Speicherung in Ozeanen.....	45

5	Experimentelle Untersuchungen im 1 MW _{th} Maßstab.....	46
5.1	Beschreibung der verwendeten Anlagentechnik	46
5.2	Während der Versuche verwendeter Kalkstein	52
5.3	Verwendete Messtechnik im 1 MW _{th} Maßstab	52
5.3.1	Messung der Volumenströme	53
5.3.2	Messung der Temperatur	53
5.3.3	Messung des Drucks	54
5.3.4	Messung der Gaszusammensetzung.....	55
5.4	Abschätzung der Messungenauigkeit	56
6	Versuchsdurchführung im 1 MW _{th} Maßstab	59
6.1	CO ₂ -Einbindung von Kalk im diskontinuierlichen Betrieb.....	59
6.1.1	Eine exemplarische Kalzinierungsreaktion.....	64
6.1.2	Eine exemplarische Karbonisierungsreaktion.....	67
6.1.3	Verlauf über mehrere Zyklen von Karbonisierung und Kalzinierung	69
6.2	CO ₂ -Einbindung von Kalk im kontinuierlichen Betrieb	73
6.2.1	Versuche mit propangefeuertem Kalzinator	76
6.2.2	Versuche mit kohlegefeuertem Kalzinator	85
6.2.3	Massen- und Energiebilanzierung eines Betriebspunktes	89
6.2.4	Vergleich der Betriebsarten des Kalzinators	93
6.3	Einflüsse auf die CO ₂ -Einbindung	94
6.3.1	Temperatur im Karbonator.....	94
6.3.2	Inventar im Karbonator	96
6.3.3	Zirkulationsrate zwischen beiden Reaktoren	98
7	Zusammenfassung	102
8	Ausblick.....	104
	Literaturverzeichnis.....	XII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Konzentration verschiedener Treibhausgase in der Erdatmosphäre.....	3
Abbildung 2: Anstieg der globalen Mitteltemperatur	3
Abbildung 3: Strahlungsantrieb verschiedener Quellen.....	5
Abbildung 4: Möglichkeiten der CO ₂ -Abscheidung [6].....	8
Abbildung 5: Vereinfachtes Oxyfuel Prozessschema [9]	10
Abbildung 6: Prinzip des Oxycoal-AC Verfahrens [19]	11
Abbildung 7: Das Chemical Looping Verfahren.....	12
Abbildung 8: Vereinfachtes IGCC Fließschema	14
Abbildung 9: Prozessschema der MEA-Wäsche [34]	16
Abbildung 10: Vereinfachtes Fließbild des „Chilled Ammonia“ Prozesses [40, 41]	18
Abbildung 11: Das Carbonate Looping Verfahren	19
Abbildung 12: Chemisches Gleichgewicht für das System CaO, CO ₂ , CaCO ₃	20
Abbildung 13: Ionendiffusion durch eine CaCO ₃ Hüllschicht	22
Abbildung 14: Umsetzung von CaO zu CaCO ₃ über der Zeit [51]	23
Abbildung 15: Umwandlungsrate über der Temperatur	24
Abbildung 16: Verbesserung der CO ₂ -Einbindung durch Dampfzugabe [58].....	25
Abbildung 17: Verminderung der Karbonisierungsrate über der Zyklenzahl [56].....	26
Abbildung 18: Regimes in Abhängigkeit der Fluidisierungsgeschwindigkeit [69]	30
Abbildung 19: Prinzip eines Wirbelschichtreaktors	31
Abbildung 20: Phasendiagramm von CO ₂	38
Abbildung 21: Fließbild der errichteten 1 MW _{th} Carbonate Looping Anlage.....	47
Abbildung 22: Kennlinie der Kopplungsschnecke.....	49
Abbildung 23: Schnitt durch die Versuchsanlage	51
Abbildung 24: Exemplarisches Temperaturprofil für den Karbonator.....	54
Abbildung 25: Exemplarisches Druckprofil im Karbonator	55
Abbildung 26: Teilkonfiguration der 1 MW _{th} Anlage für den diskontinuierlichen Betrieb	60
Abbildung 27: Schema der diskontinuierlichen Versuchsdurchführung	61
Abbildung 28: Ein kompletter Zyklus aus Kalzinierung und Karbonisierung	62

Abbildung 29: Gemessene CO ₂ -Konzentration und Gleichgewicht während der Kalzinierung	65
Abbildung 30: Technische Zeichnung eines Reaktors (CFB 600)	65
Abbildung 31: Energiebilanz um den Reaktor (während Kalzinierung)	66
Abbildung 32: Gleichgewicht und gemessene Konzentration während einer Karbonisierung	69
Abbildung 33: Sechs Zyklen von Karbonisierung und Kalzinierung	70
Abbildung 34: Mittlere gemessene CO ₂ -Konzentrationen im Vergleich zum chemischen Gleichgewicht	71
Abbildung 35: Molare Konversion von CaO während der Karbonisierungsphasen	73
Abbildung 36: Teilkonfiguration der 1 MW _{th} Anlage für den kontinuierlichen Betrieb	74
Abbildung 37: Kopplung des Kalzinators an den Karbonator (vereinfachte Darstellung)	75
Abbildung 38: CO ₂ -Einbindung, Konzentration, Druck und Temperatur im kontinuierlichen Betrieb des Karbonators (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum A)	78
Abbildung 39: Gaskonzentrationen, Druck, Temperatur, Drehzahl der Kopplungsschnecke und Makeup im kontinuierlichen Betrieb des Kalzinators (Versuchszeitraum A)	79
Abbildung 40: CO ₂ -Einbindung, Konzentration, Druck und Temperatur im kontinuierlichen Betrieb des Karbonators (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum B.1)	82
Abbildung 41: Gaskonzentrationen, Druck, Temperatur, Drehzahl der Kopplungsschnecke und Make-up im kontinuierlichen Betrieb des Kalzinators (Versuchszeitraum B.1)	83
Abbildung 42: CO ₂ -Einbindung, Konzentration, Druck, Temperatur und Make-up im kontinuierlichen Betrieb des Karbonators (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum B.2)	84
Abbildung 43: Gaskonzentrationen, Druck, Temperatur, Drehzahl der Kopplungsschnecke und thermische Leistung im kontinuierlichen Betrieb des Kalzinators (Versuchszeitraum B.2)	85
Abbildung 44: CO ₂ -Einbindung, Konzentration, Druck, Temperatur und Make-up im kontinuierlichen Betrieb des Karbonators (Kalzinator kohlegefeuert)	87

Abbildung 45: Gaskonzentrationen, Druck, Temperatur, Drehzahl der Kopplungsschnecke und thermische Leistung im kontinuierlichen Betrieb des Kalzinators mit Kohlefeuerung	88
Abbildung 46: Schema zur Massen- und Energiebilanzierung des Prozesses	90
Abbildung 47: CO ₂ -Konzentration über der Temperatur (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum A)	95
Abbildung 48: CO ₂ -Konzentration über der Temperatur (Kalzinator kohlegefeuert)	96
Abbildung 49: CO ₂ -Abscheidung über der Raumzeit (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum B).....	97
Abbildung 50: CO ₂ -Abscheidung über der Raumzeit (Kalzinator kohlegefeuert)	97
Abbildung 51: CO ₂ -Abscheidung über der Zirkulationsrate (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum B).....	99
Abbildung 52: CO ₂ -Abscheidung über der Zirkulationsrate (Kalzinator kohlegefeuert)	100
Abbildung 53: Annäherung der CO ₂ -Abscheidung an das chemische Gleichgewicht über der Zirkulationsrate	100
Abbildung 54: Annäherung der CO ₂ -Abscheidung an das chemische Gleichgewicht über der Zirkulationsrate. Ergebnisse vom Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik aus Stuttgart [71].....	101

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gegenüberstellung der vorgestellten Post-Combustion Verfahren	28
Tabelle 2: Technische Daten verschiedener Versuchsanlagen im Überblick	33
Tabelle 3: Durchschnittliche Kosten für CO ₂ -Transport nach Entfernung	39
Tabelle 4: Zu den Reaktoren zuführende Stoffströme.....	49
Tabelle 5: Geometrische Daten der 1MW _{th} Versuchsanlage.....	50
Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Kalksteins	52
Tabelle 7: Kalkstein 1, „300-600 μm“	52
Tabelle 8: Kalkstein 2, „100-300 μm“	52
Tabelle 9: Höhenverteilung der Temperaturmessungen in der 1 MW _{th} Versuchsanlage.....	53
Tabelle 10: Höhenverteilung der Druckmessungen in der 1 MW _{th} Versuchsanlage.....	54
Tabelle 11: Messbare Gase in der 1 MW _{th} Versuchsanlage	56
Tabelle 12: Maximale ermittelte Unsicherheiten.....	58
Tabelle 13: Fluidisierungsgeschwindigkeiten von CaO und CaCO ₃	64
Tabelle 14: Während der Kalzinierung anfallende mittlere Wärmemengen.....	67
Tabelle 15: Anfallende Wärmemengen während der Karbonisierung	68
Tabelle 16: Betriebsdaten während der Karbonisierungen	72
Tabelle 17: Betriebsdaten in Versuchszeitraum A	77
Tabelle 18: Betriebsdaten in Versuchszeitraum B.....	81
Tabelle 19: Betriebsdaten bei kohlegefeuerten Kalzinatoren.....	86
Tabelle 20: Analyse der verwendeten Kohle (roh, in Prozent).....	86
Tabelle 21: Massen- und Energiebilanzierung des Prozesses	91
Tabelle 22: Gegenüberstellung der Betriebsparameter für den Propan- und Kohlebetrieb	93

Nomenklatur

Symbol	Beschreibung	Einheit
Lateinische Buchstaben		
b	Fittingparamter zur Beschreibung der CaO Konversion	-
C	Gaskonzentration	mol m^{-3}
C_e	Gaskonzentration im chemischen Gleichgewicht	mol m^{-3}
c_p	Spezifische Wärmekapazität	J (kg K)^{-1}
d	Durchmesser	m
E	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
f	Fittingparamter zur Beschreibung der CaO Konversion	-
F_0	Zugeführter Makeup-Strom	kmol/h
F_{CaO}	Molstrom CaO	mol s^{-1}
F_{CO_2}	Molstrom CO_2	mol s^{-1}
f_i	Modellfunktion zur Beschreibung des Messergebnisses in Abhängigkeit der Messwerte	variiert
f_m	Anfangswert der möglichen Umwandlung von CaO zu CaCO_3	-
F_R	Im Kreisprozess umlaufender CaO Strom	kmol/h
f_w	Grenzwert der Umwandlung von CaO zu CaCO_3 im Kreisprozess bei verschwindendem Makeup	-
F_Z	Zirkulationsrate ($F_{\text{CaO}}/F_{\text{CO}_2}$)	-
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
H_u	Unterer Heizwert	MJ kg^{-1}
k_S	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion	$\text{m}^4(\text{mol s})^{-1}$
k_x	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion	$\text{m}^3(\text{mol s})^{-1}$
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg s^{-1}
n	Anzahl der Messungen	-
N	Anzahl der durchlaufenden Zyklen von Karbonisierung und Kalzinierung	-

Symbol	Beschreibung	Einheit
n_{CaO}	Molmenge an CaO	mol
p	Druck	mbar
\dot{Q}	Wärmestrom	W
R	Universelle Gaskonstante	J (mol K)^{-1}
s	Standardabweichung	variiert
S_0	Regierende Oberfläche pro Partikelvolumen	$\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$
u	Unsicherheit des Einzelmesswerts	variiert
\bar{v}	Mittelwert der Messwerte	variiert
v_j	Einzelmesswert	variiert
X	Reagierter Anteil an CaO	-
X_{ave}	Mittlere CaO Konversion in Abhängigkeit der Parameter F_R und F_0	-
$X_{\text{C,N}}$	Konversion von CaO nach N Zyklen von Karbonisierung und Kalzinierung	-
X_{CO_2}	Anteil eingebundenen Kohlenstoffdioxids	-

Chemische Verbindungen

CaO	Kalziumoxid
CaCO ₃	Kalziumkarbonat
CaSO ₄	Kalziumsulfat / Gips
CH ₄	Methan
C _n H _m	Kohlenwasserstoffverbindungen
C _x H _y	Kohlenwasserstoffverbindungen
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
H ₂	Wasserstoff
HCL	Chlorwasserstoff
HF	Fluorwasserstoff
HCO ₃ ⁻	Hydrogenkarbonat-Ion
H ₂ O	Wasser

Symbol	Beschreibung	Einheit
H_3O^+	Protoniertes Wassermolekül	
MEA/MEA^+	Monoethanolamin / positiv geladenes Ion	
MEACOO^-	Monoethanolaminkarbonat-Ion	
Me_xO_y	Metalloxid	
$\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$	Metalloxid in reduzierter Form	
N_2	Stickstoff	
NO	Stickstoffmonoxid	
NO_x	Stickstoffoxide	
O_2^-	Sauerstoff-Ion	
OH^-	Hydroxid-Ion	
SO_2	Schwefeldioxid	
SO_x	Schwefeloxide	

Griechische Buchstaben

Δ	Differenz	-
ϵ_0	Verkleinerung des Porenvolumens	-
ϵ_{mf}	Leerraumanteil bei Lockerungsgeschwindigkeit	-
Φ	Sphärizität der Partikel	-
μ	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ρ	Dichte	kg m^{-3}
τ	Raumzeit, molares Inventar im Reaktor bezogen auf die eintretende Molmenge CO_2	h

Abkürzungen

Aus	Ausgang / Austritt
BFB	Bubbling Fluidized Bed, blasenbildende Wirbelschicht
CFB	Circulating Fluidized Bed, zirkulierende Wirbelschicht
CFB 400	Circulating Fluidized Bed, Kalzinator Durchmesser 400 mm
CFB 600	Circulating Fluidized Bed, Karbonator Durchmesser 590 mm



Symbol	Beschreibung	Einheit
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas, spanische Forschungseinrichtung	
DeNO _x	Entstickung von Rauchgasen	
DeSO _x	Rauchgasentschwefelung	
Ein	Eingang / Eintritt	
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle, Kombiprozess mit integrierter Kohlevergasung	
k.A.	keine Angabe	
Kalz	Kalzinator	
MB	Moving Bed, Festbett	
Mio.	Million	
Mrd.	Milliarde	
S.	Seite	
TUD	Technische Universität Darmstadt	
USD	US Dollar	

Inhaltsangabe

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Verfahren zur Abscheidung von CO₂ mittels Kalkstein beschrieben.

In Kapitel 1 werden die politischen Hintergründe, die Motivation CO₂ zu vermeiden und die prinzipielle Vorgehensweise während der Arbeit erläutert.

Kapitel 2 beschreibt verschiedene Möglichkeiten, um CO₂ aus den Rauchgasen fossil befeuerter Kraftwerke abzuscheiden. Es wird ein umfassender Stand der Technik des hier verwendeten Carbonate Looping Verfahrens präsentiert. Darüber hinaus erfolgt ein Vergleich des Verfahrens mit anderen Post-Combustion Verfahren zur Abscheidung von CO₂.

In Kapitel 3 werden bestehende Versuchsanlagen für das Verfahren beschrieben, die dort erzielten Versuchsergebnisse dargestellt sowie die Grenzen der Vergleichbarkeit der Anlagen untereinander aufgezeigt.

Im vierten Kapitel werden die Vorgänge, die sich an eine Abscheidung von CO₂ anschließen, beleuchtet. Dazu gehören der Transport des Gases vom Ort des Ursprungs zur Lagerstätte bzw. zum Ort der Verarbeitung. Sowohl für den Transport als auch für die Lagerung und Verwertung werden mehrere Alternativen aufgezeigt und kurz bewertet.

Die Beschreibung der verwendeten Versuchsanlage folgt in Kapitel 5. Dazu gehören Verfahrensfliießbilder, die Geometrie und die verwendete Messtechnik.

In Kapitel 6 werden die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Versuchsergebnisse beschrieben. Es wird vom diskontinuierlichen zum kontinuierlichen Betrieb der Anlage übergeleitet. Messergebnisse wie Temperaturverläufe, Druckverläufe und Gaskonzentrationen werden präsentiert und im späteren Verlauf die Einflüsse dieser Größen auf die CO₂-Abscheidung diskutiert.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse und einem Ausblick in dem mögliche Optimierungen an der Versuchsanlage, weitere Versuchsreihen und Weiterentwicklungen des Prozesses vorgeschlagen werden.

1 Einleitung

Die ambitionierten europäischen bzw. deutschen Klimaschutzziele machen es notwendig emissionsarme und gleichzeitig wirtschaftliche Technologien zur Stromerzeugung zu entwickeln. Energieträger wie Kohle, Gas und Erdöl leisten einen erheblichen Beitrag zu einer sicheren Stromerzeugung, können aber gleichzeitig ein globales Ansteigen der Temperatur, aufgrund der Emission von Treibhausgasen, verursachen. Um den Temperaturanstieg und damit die Folgen für die Umwelt zu begrenzen wurden Klimaschutzziele vereinbart, die unter anderem eine Reduktion der Treibhausgasemissionen vorsehen. Zur Verringerung dieser Emissionen sind verschiedenen Methoden wie z.B. Wirkungsgradsteigerungen an bestehenden Kraftwerken, Stromerzeugung aus regenerativen Energieträgern oder auch eine Abscheidung von CO₂, möglich.

1.1 CO₂ als Treibhausgas

Seit Beginn der Industrialisierung ist zu beobachten, dass die globale Mitteltemperatur stetig ansteigt. Als Grund hierfür wurde die Erhöhung der Konzentration verschiedener Gase in der Erdatmosphäre identifiziert. Es existiert eine Vielzahl verschiedener Treibhausgase die eine Temperaturerhöhung verursachen. Darunter fallen unter anderem Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄), Lachgas (N₂O), Wasserdampf (H₂O) und Flurchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) [1]. Den Konzentrationsanstieg dieser Gase, mit Ausnahme der Flurchlorkohlenwasserstoffe und des Wasserdampfs, zeigt Abbildung 1 [1]. Hier ist zu erkennen, dass sich die Konzentrationen von CO₂ und N₂O seit Beginn der Industrialisierung um ca. 50 % erhöht haben, wohingegen sich die Methankonzentration in der Atmosphäre mehr als verdoppelt hat.

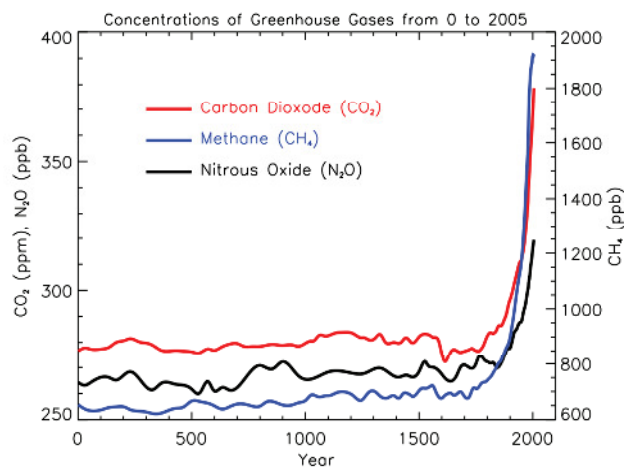


Abbildung 1: Konzentration verschiedener Treibhausgase in der Erdatmosphäre [1]

Einhergehend mit der Konzentrationserhöhung fand ein Ansteigen der globalen Mitteltemperatur statt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2 [2] dargestellt. In diesem Diagramm wird die Temperaturänderung gegenüber dem Mittelwert von 1961 - 1990 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Temperaturanstieg besonders in den letzten drei Jahrzehnten immer schneller von statten geht.

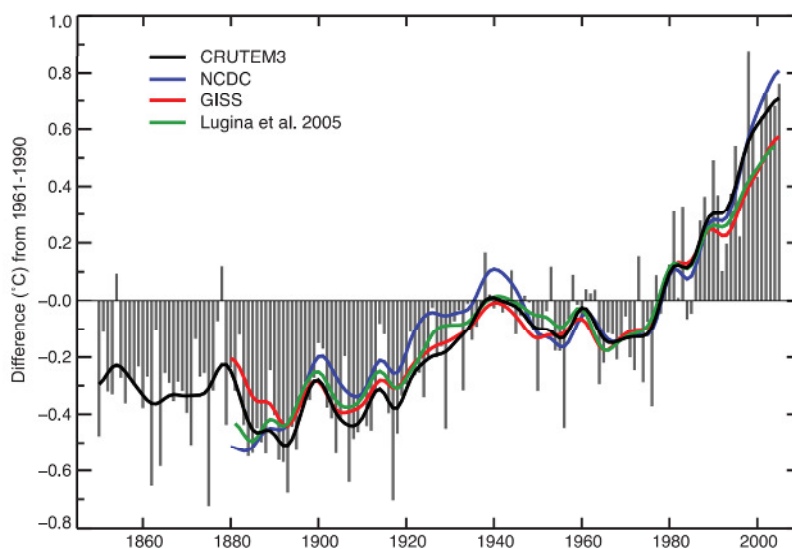


Abbildung 2: Anstieg der globalen Mitteltemperatur [2]

Die Veränderung der Gaskonzentration in der Erdatmosphäre beeinflusst die Wärmebilanz des gesamten Planeten. Die Sonne strahlt mit einer Leistung von ca. 1360 W/m^2 auf die Erde [3]. Hierbei handelt es sich um die sog. Solarkonstante. Zieht man allerdings in Betracht, dass die

Erde aufgrund ihrer Eigenrotation nicht gleichmäßig angestrahlt wird, so ergibt sich ein räumlich und zeitlich gemittelter Wert von 340 W/m^2 [3]. Während des Durchgangs durch die Atmosphäre verringert sich nach Hinzpeter [3] die Intensität weiter aufgrund von Reflexions-, Streuungs- und Absorptionseffekten auf ca. 51 % des Ausgangswertes, d.h. 173 W/m^2 . Um im thermischen Gleichgewicht zu bleiben, nimmt die Erde eine mittlere Temperatur von ca. $14 \text{ }^\circ\text{C}$ an [2] und gibt bei dieser Temperatur die eingestrahlte Wärme wieder ab. Gemäß des Wienschen Verschiebungssatzes aus Gleichung (1) [3] erreicht die Intensität der abgestrahlten Wärme bei einer Wellenlänge von etwa 10000 nm ihr Maximum.

$$\lambda = \frac{2,89779 \cdot 10^{-3}}{T_{\text{mid}}} \text{ m K} \quad (1)$$

Dieser Wellenlängenbereich liegt im Gegensatz zur eingestrahnten Energie nicht mehr im sichtbaren Bereich, er liegt im Infrarotbereich. Im infraroten Wellenlängenbereich verfügen die eingangs genannten Treibhausgase über gute Absorptionseigenschaften [1]. Sie absorbieren somit die von der Erde ausgesandte Strahlung, wodurch sich ihr Temperaturniveau erhöht und sie ebenfalls beginnen Wärme abzustrahlen. Diese Wärme wird gleichmäßig in alle Richtungen abgegeben, wodurch ein Teil der ursprünglich von der Erde abgestrahlten Wärme wieder zurückgeführt wird. Dadurch erhöht sich die auf die Erde eingestrahlte Leistung und die Temperatur steigt. Dieser Effekt wird Strahlungsantrieb (engl. radiative forcing) genannt. Entsprechend Abbildung 3 [1] liegt der anthropogen durch CO_2 Emissionen verursachte Strahlungsantrieb bei zusätzlichen $1,6 \text{ W/m}^2$ die zu einer Erhöhung der Temperatur beitragen.

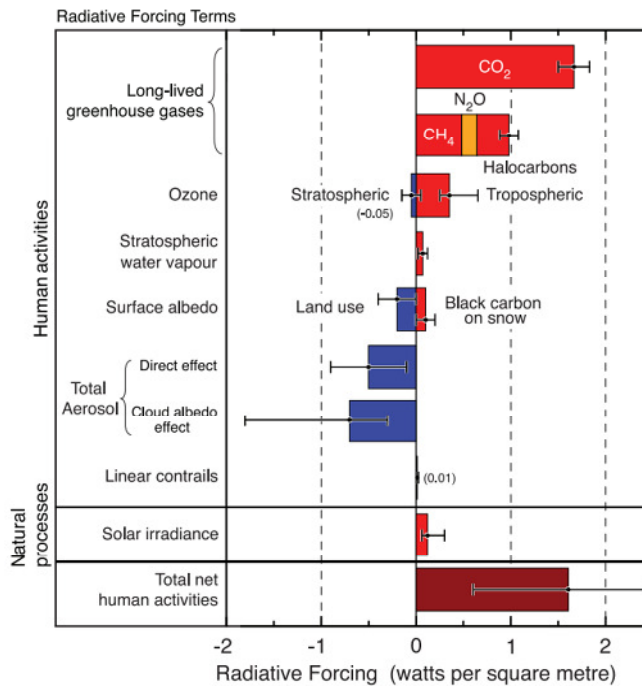


Abbildung 3: Strahlungsantrieb verschiedener Quellen [1]

Neben den temperatursteigernden Einflüssen wie beispielsweise der gesteigerten Ozonkonzentration in der Troposphäre oder erhöhten Methankonzentrationen existieren auch temperatursenkende Einflüsse wie z.B. das vermehrte Auftreten von Schwebeteilchen. Diese Teilchen reflektieren eingestrahktes Licht. Obwohl Wasserdampf das wirksamste Treibhausgas darstellt [1], kommt der CO₂-Vermeidung bei der Verringerung des Treibhauseffekts die wichtigste Rolle zu, da es mengenmäßig die größte Fraktion darstellt, die vom Menschen emittiert wird.

1.2 Motivation

Der Stromverbrauch in Deutschland wurde im Jahr 2010 zu ca. 60 % aus fossilen Energieträgern gedeckt. Etwa 20 % des Strombedarfs wurden durch Kernenergie und weitere 20 % durch regenerative Energieträger bereitgestellt [4].

Obwohl der Anteil der fossilen Energieträger an der Stromerzeugung in den nächsten Jahren weiter zurückgehen wird, werden diese weiter eine wichtige Rolle im weltweiten Energiemix spielen [5].

Aus diesem Grund werden Lösungen angestrebt die auf der Seite der fossilen Energieträger zu Einsparungen von Treibhausgasemissionen führen können, da sich hier aufgrund des hohen

Anteils an der Stromerzeugung ein großes Einsparpotential ergibt. An diese Lösungen werden mehrere Anforderungen gestellt. Ein Ziel ist eine signifikante Verringerung von Treibhausgasemissionen. Zum anderen müssen die Lösungen wirtschaftlich sein und es werden Anforderung an den energetischen Wirkungsgrad dieser Maßnahmen gestellt. Dies soll sicherstellen, dass die Emissionsminderung betriebswirtschaftlich realisiert werden kann und dass der Verbrauch an Primärenergieträgern nicht deutlich ansteigt, da diese Ressourcen endlich sind und dadurch wiederum Treibhausgase emittiert werden.

Speziell in Deutschland ist der Anteil der Stromproduktion aus Kohle besonders hoch. Ungefähr 75 % des Stroms aus fossilen Energieträgern kommt aus Braun- und Steinkohle [4].

Daraus ergibt sich eine große Anzahl bereits existierender fossil gefeuerter Kraftwerke für Deutschland. Da diese Kraftwerke meist für eine Betriebsdauer von 40 Jahren errichtet werden ist es sinnvoll nachrüstbare Technologien zu untersuchen und ggf. in solche zu investieren.

Aufgrund der Vielzahl von Anforderungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein an fossil befeuerte Kraftwerke nachrüstbares Verfahren, mit geringem Wirkungsgradverlust für das bestehende Kraftwerk, untersucht. Zudem soll der Großteil der CO₂-Emissionen des Kraftwerks vermieden werden können. Nach aktuellem Stand der Forschung kann das Carbonate-Looping Verfahren eine solche Lösung bieten.

1.3 Vorgehensweise während der Arbeit

Diese experimentelle Arbeit umfasst verschiedene Schritte zur Untersuchung des Carbonate Looping Verfahrens. Zu Beginn der Arbeit wurde aus dem bestehenden Carbonate Looping Prozess ein realisierbares Anlagenkonzept erstellt. Die Besonderheit dabei liegt in der verwendeten Anlagengröße. Weltweit erstmalig wurde eine Anlage mit einer Leistung von 1 MW thermisch, bezogen auf die Leistung des vorgeschalteten Kraftwerks, errichtet. Darüber hinaus wurde die Versuchsanlage vollständig ausgemauert ausgeführt, um Wärmeverluste über die Oberfläche weitgehend zu vermeiden. Dadurch wird ein autothermer Betrieb der Anlage ermöglicht. Dieser Betrieb stellt einen wesentlichen Schritt zur industriellen Applikation des Verfahrens dar, da bei bisher im Labormaßstab bestehenden Anlagen die auftretenden Wärmeverluste durch elektrische Begleitheizungen ausgeglichen wurden.

Zu Beginn der Arbeit wurde festgelegt welche Komponenten neben den Hauptgewerken - den Wirbelschichtreaktoren und der Brennkammer - notwendig sind. Dies umfasst beispielsweise

Systeme wie Anfahrbröner, Vorwärmer und Eintragssysteme für die verschiedenen Feststoffe. Im zweiten Schritt erfolgte das Detailengineering der einzelnen Komponenten. Nach der erfolgreichen Auslegung, Konstruktion und Montage der Versuchsanlage folgten Inbetriebsetzungsmaßnahmen für die einzelnen Gewerke. Sämtliche Maschinen und Apparate wurden zuerst einzeln bei Umgebungstemperatur, anschließend im Verbund bei Umgebungstemperatur und schließlich im Verbund bei der späteren Betriebstemperatur getestet. Mit dem Ende der Inbetriebsetzung wurden die konkreten Versuchsziele festgelegt, die Versuche geplant und durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden konkurrierende Verfahren zur CO₂-Abscheidung beschrieben und ein Vergleich mit dem untersuchten Carbonate Looping Verfahren angestellt. Der Stand des Wissens bezüglich des Carbonate Looping Verfahrens wird umfassend dargelegt. Dazu gehören beispielsweise limitierenden Faktoren für den Prozess wie z.B. das chemische Gleichgewicht, die Kinetik und die Qualität der verwendeten Sorbentien. Weiterhin werden bestehende Versuchsanlagen an anderen wissenschaftlichen Einrichtungen beschrieben und die dort erzielten Ergebnisse kurz dargestellt. Es folgt ein kurzer Überblick über die Transport- und Verwertungsmöglichkeiten von CO₂, das als Produkt der Abscheidung entsteht. Anschließend wird eine Beschreibung der errichteten Versuchsanlage, der durchgeführten Versuche und eine Darstellung der erzielten Ergebnisse gegeben.

2 Möglichkeiten zur CO₂-Abscheidung

Zur Abscheidung von CO₂ existieren technisch drei verschiedene Möglichkeiten. Dazu gehören die Abscheidung vor der Verbrennung (Pre-combustion), nach der Verbrennung (Post-combustion) und die Oxidation von Brennstoff in „reinem“ Sauerstoff (Oxyfuel). Bei den Post-combustion Verfahren wird eine Reinigungsstufe im Abgasstrang des bestehenden Kraftwerks angeordnet. Hierbei wird CO₂ vom Rauchgas abgetrennt, das CO₂ kann anschließend eingelagert bzw. weiterverwendet werden. Das verbleibende Rauchgas wird in die Atmosphäre entlassen. Im Rahmen der pre-combustion Verfahren erfolgt die Abscheidung von CO₂ durch eine Reinigungsstufe im Anschluss an eine Vergasung des Brennstoffs. Im Vergasungsschritt wird ein Synthesegasstrom reich an CO und CO₂ erzeugt. Aufgrund des erhöhten Partialdrucks von CO₂ ist eine effiziente Abtrennung möglich. In der Oxyfuel Verfahrenskategorie erfolgt die Umsetzung des Brennstoffs in reinem Sauerstoff, sodass ein Rauchgas reich an CO₂ und Wasserdampf entsteht. Das gesamte Rauchgas kann dann nach einer Aufbereitung eingelagert oder verwertet werden. Abbildung 4 gibt einen kurzen Überblick über die drei Verfahrenskategorien (angelehnt an [6]).

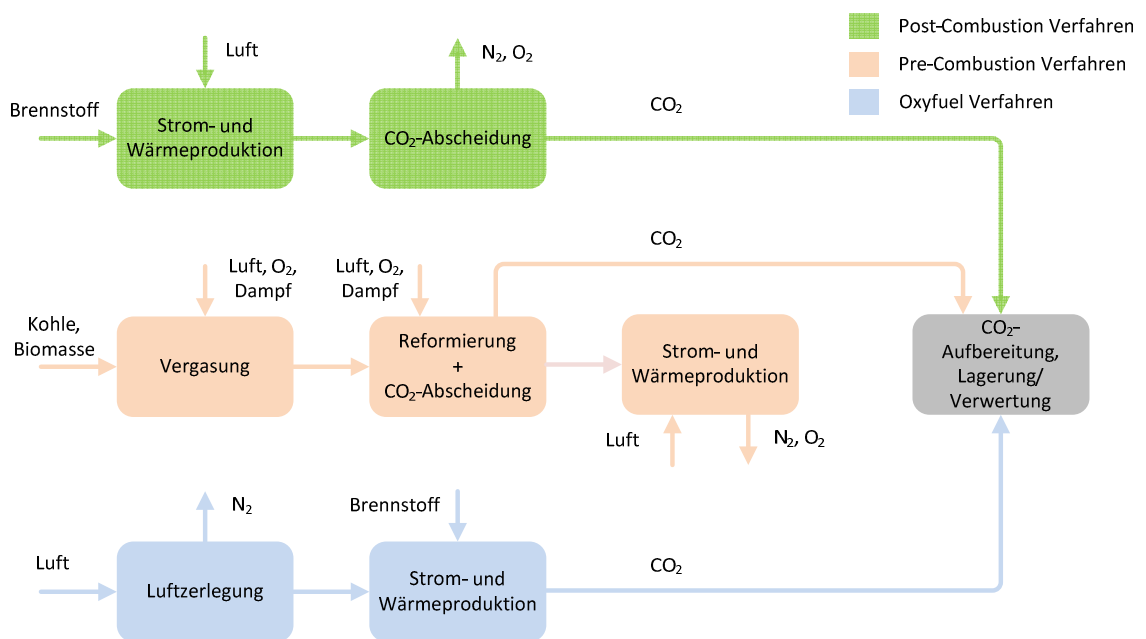


Abbildung 4: Möglichkeiten der CO₂-Abscheidung [6]

Eine wichtige Größe zur Beurteilung der existierenden Verfahren stellen die sog. CO₂-Vermeidungskosten dar. Diese beschreiben die Kosten die entstehen, um eine Tonne CO₂ mittels des entsprechenden Verfahrens abzuschneiden. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren wird eine kurze Abschätzung der entstehenden Vermeidungskosten gegeben.

2.1 Oxyfuel Verfahren zur CO₂-Abscheidung

Zu den Oxyfuel Verfahren gehört beispielsweise die Feuerung des Dampferzeugers mit Sauerstoff und rezirkuliertem Abgas. Der dafür benötigte Sauerstoff kann entweder in einer kryogenen Luftzerlegungsanlage oder mittels eines Hochtemperatur-Membranverfahrens bereitgestellt werden. Ein neuartiger Ansatz ist die wechselweise Oxidation und Reduktion eines Sauerstoffträgermaterials im Rahmen des chemical looping Verfahrens. Die Oxyfuel Verfahren werden im folgenden Kapitel näher erläutert.

2.1.1 Oxyfuel Feuerung eines Dampferzeugers

Die Oxyfuel Feuerung eines Dampferzeugers stellt die Verbrennung von Kohle in einer Atmosphäre aus Sauerstoff und CO₂ dar. Durch die Herstellung einer nahezu stickstofffreien Atmosphäre wird sichergestellt, dass als Rauchgas hauptsächlich CO₂ und Wasserdampf, mit kleinen Schadstofffraktionen wie SO_x und NO_x, produziert werden. Der Sauerstoff für die Verbrennung der Kohle wird in den meisten Fällen durch eine kryogene Luftzerlegungsanlage bereitgestellt, wobei auch andere Varianten wie z.B. Membranverfahren (vgl. Kapitel 2.1.2), denkbar sind. Der Sauerstoff mit einer Reinheit oberhalb von 95% wird anschließend mit rezirkuliertem Rauchgas vermischt und in den Dampferzeuger eingeleitet [7, 8]. Eine Rauchgasrezirkulation ist notwendig, da durch die Verbrennung von Kohle in reinem Sauerstoff Temperaturen von bis zu 3500°C entstehen würden. Durch die Rückführung werden Sauerstoffkonzentrationen in der Größenordnung von 30 Vol. % erreicht [9] und dadurch kann das Temperaturniveau auf 1700-1900°C gesenkt werden; dieser Bereich ist mit einer konventionellen Luftfeuerung vergleichbar [7]. Abbildung 5 zeigt ein vereinfachtes Fließbild des Oxyfuel-Verfahrens (verändert übernommen aus [9]). In dieser Abbildung sind alle wesentlichen Prozessschritte dargestellt. Luft wird in Sauerstoff und Stickstoff zerlegt, wobei der Sauerstoff mit Rauchgas gemischt und dem Dampferzeuger zugeführt wird. Im Dampferzeuger wird Dampf zur Verstromung und Rauchgas produziert. Das Rauchgas wird gekühlt und aufbereitet bevor sich weitere Prozessschritte anschließen können.

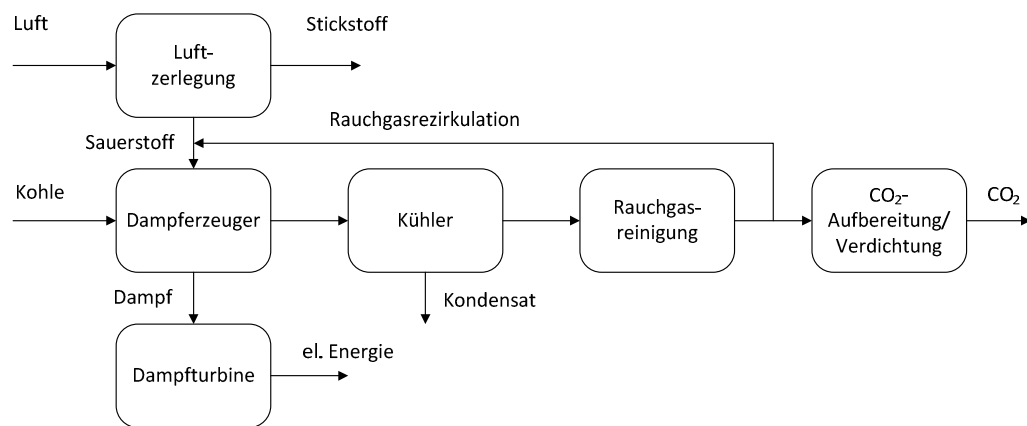


Abbildung 5: Vereinfachtes Oxyfuel Prozessschema [9]

Kohle in einer sog. Oxyfuel Atmosphäre zu verbrennen wurde erstmals im Jahr 1982 von Abraham et al. [10] vorgeschlagen. Der Hintergrund für diese Überlegungen war es einen CO_2 reichen Rauchgasstrom zu produzieren, um die Ölförderung zu verbessern (Enhanced Oil Recovery). Das Oxyfuel Verfahren ist neben der Aminwäsche das technologisch am weitesten entwickelte CO_2 -Abscheidungsverfahren. Weltweit existieren zahlreiche Labor- und Technikumsanlagen im Bereich von 0,3 – 3 MW_{th} . Die größte Versuchsanlage Deutschlands wird von Vattenfall am Industriepark Schwarze Pumpe in Brandenburg betrieben. Sie verfügt über eine thermische Leistung von 30 MW und ist seit September 2008 in Betrieb [11].

Bei der Oxyfuel-Technologie handelt es sich um eine vielversprechende Option für Kraftwerksneubauten. Der Wirkungsgradverlust eines Kraftwerks mit Oxyfuel Feuerung sinkt gegenüber einem konventionell mit Luft gefeuertem Kraftwerk um 8-12 Prozentpunkte [8, 12]. Die CO_2 Vermeidungskosten, die sich durch die höheren Investitionskosten sowie den gesteigerten Kohlebedarf ergeben, werden in der Literatur im Bereich von 20-46 €/Tonne CO_2 [12-14] bzw. 27-72 USD/Tonne CO_2 [6] angegeben.

2.1.2 Membranverfahren

Der Einsatz von Membranen zur CO_2 Abscheidung ist in mehreren Verfahrenskategorien denkbar. Membranen zeichnen sich durch eine selektive Durchlässigkeit für einzelne Stoffe, die sog. Gaspermeation [15], aus. Dadurch ergeben sich theoretische Einsatzmöglichkeiten, durch eine Abtrennung von CO_2 aus dem Rauchgas, im Bereich der Post-Combustion Verfahren. Im Bereich der nachgeschalteten Abtrennung von CO_2 spielen Membranen bisher allerdings nur eine untergeordnete Rolle [16, 17]. Größeres Potential wird in den anderen

Verfahrensbereichen gesehen, da CO₂-selektive Membranen derzeit noch Gegenstand der Forschung sind [16]. Es ist ebenfalls möglich die Technologie als Pre-combustion bzw. Oxyfuel-Verfahren einzusetzen. Innerhalb eines Pre-combustion Kraftwerks kann die Membrantechnologie dazu verwendet werden, um das entstehende Synthesegas aus CO₂ und H₂ mittels einer H₂-durchlässigen Membran abzutrennen, wobei der Wasserstoff anschließend der Gasturbine zugeführt und das CO₂ zur Einlagerung bereitgestellt werden kann [18]. Darüber hinaus könnte über eine Membrantrennung der Sauerstoff zur Kohlevergasung bereitgestellt werden. Im Rahmen der Oxyfuelverfahren kommen Membranen ebenfalls zur Sauerstoffbereitstellung zum Einsatz. Beispielhaft wäre hierbei das sogenannte Oxycoal-AC Verfahren zu nennen. Das vereinfachte Prinzip des Verfahrens ist Abbildung 6 (verändert übernommen aus [19]) dargestellt. Hierbei wird Luft unter Druck und hoher Temperatur mittels einer Membran getrennt. Der verbleibende Stickstoff wird in einer Gasturbine entspannt, dem entstehenden Sauerstoff wird rezirkuliertes Rauchgas beigemischt. Dieser Gastrom wird für eine Verbrennung von Kohle zur Dampfproduktion genutzt. Nach einer Reinigung des Rauchgases erfolgt eine Trennung. Ein Teil des Rauchgasstroms wird rezirkuliert, ein weiterer verlässt das System.

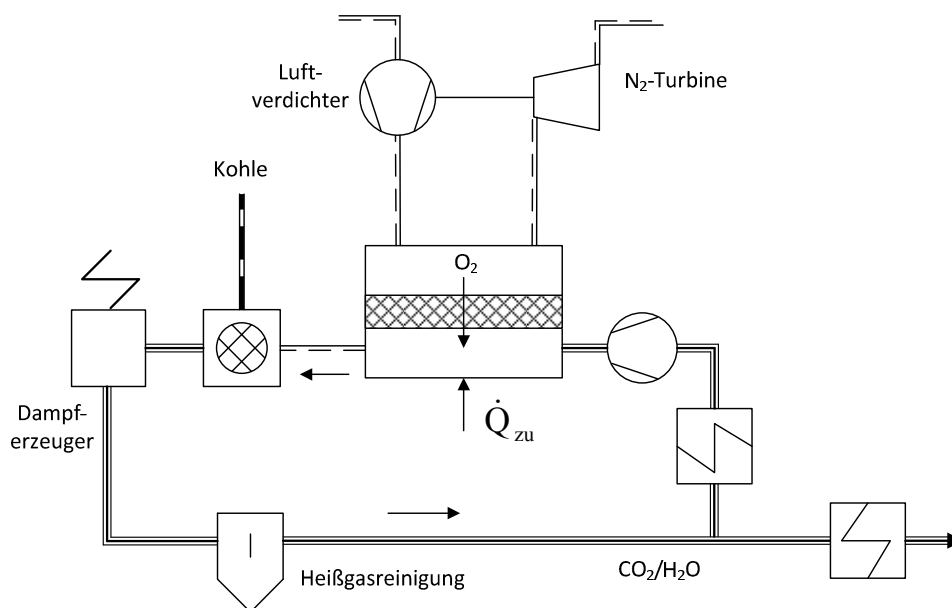


Abbildung 6: Prinzip des Oxycoal-AC Verfahrens [19]

2.1.3 Chemical Looping

Chemical Looping gehört ebenfalls zu den sogenannten Oxyfuel Verfahren. Der Sauerstoff zur Umsetzung des Brennstoffs wird hierbei im Gegensatz zum klassischen Oxyfuel nicht durch

eine kryogene Luftzerlegung bereitgestellt, sondern durch eine Oxidation und Reduktion eines Sauerstoffträgermaterials. Als Sauerstoffträger wird in den meisten Fällen ein Metalloxid verwendet [20]. Hierbei kommen verschiedene Legierungen beispielsweise aus Nickel, Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt und Wolfram in Frage [21]. Das verwendete Sauerstoffträgermaterial wird nach dem umzusetzenden Brennstoff ausgewählt [22]. Ein vereinfachtes Fließbild des Verfahrens zeigt Abbildung 7. Luft tritt in den sogenannten Luftreaktor ein und oxidiert bei Temperaturen von etwa 1050 °C den Sauerstoffträger. Das dabei entstehende Metalloxid wird in den Brennstoffreaktor überführt in dem es mit dem dort vorhandenen Brennstoff reagiert und dadurch reduziert wird. Aufgrund der dabei erfolgenden Oxidation des Brennstoffs wird CO₂ und Wasserdampf gebildet. Das reduzierte Metalloxid wird anschließend in den Luftreaktor transportiert und kann dort erneut oxidiert werden.

Im Abgas des Brennstoffreaktors können sich darüber hinaus kleine Fraktionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff befinden, die aus einer unvollständigen Umsetzung des Brennstoffs durch den Sauerstoffträger resultieren. Dadurch wird es notwendig Sauerstoff in den Abgastrakt des Reaktors einzudüsen, um diese unverbrannten Stoffe zu CO₂ und Wasser zu oxidieren [20].

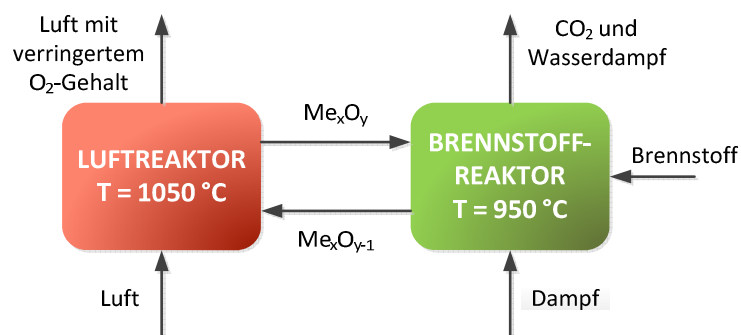
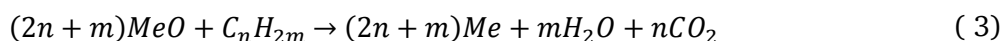


Abbildung 7: Das Chemical Looping Verfahren

Gleichung (2) beschreibt die chemische Reaktionen zur Oxidation des Sauerstoffträgers, Gleichung (3) beschreibt die Umsetzung des Brennstoffs sowie die Reduktion des Sauerstoffträgers [22].



Eine Besonderheit ergibt sich bei der Verwendung fester Brennstoffe. Hierbei muss der Brennstoff zuerst vergast werden, um ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermöglichen. Dazu existieren zwei Varianten, zum einen eine Vergasung in einem vorgeschalteten Reaktor und zum andern die Vergasung im Brennstoffreaktor. Im Allgemeinen wird die in-situ Vergasung im Brennstoffreaktor bevorzugt, da ein vorgeschalteter Reaktor zusätzliche Anlagentechnik darstellt und darüber hinaus eine Wärmequelle zur Kohlevergasung bereitgestellt werden muss [20]. Durch die Vergasung des Brennstoffs und die Umsetzung der Vergasungsprodukte in einem Reaktor entstehen neue Herausforderungen. Hier sind beispielsweise die Trennung von Kohle, Asche und Sauerstoffträger, Sicherstellung der notwendigen Verweilzeit zur Vergasung und die Vermeidung eines Kohlebypassstroms zum Luftreaktor aufzuführen [20].

Das Chemical Looping Verfahren stellt einen neuartigen Verbrennungsprozess dar, der derzeit in verschiedenen Versuchsanlagen weltweit im Technikumsmaßstab erprobt wird. Hier sind beispielsweise die Versuchsanlagen der Technischen Universität Darmstadt (1 MW_{th}) [23] und der Chalmers University of Technology (100 kW_{th}) zu nennen [24]. Der Prozess verspricht einen niedrigen Wirkungsgradverlust gegenüber einem herkömmlichen fossil befeuerten Kraftwerk [20]. Dieser Verlust resultiert größtenteils aus der Notwendigkeit Sauerstoff in den Abgastrakt des Brennstoffreaktors einzudüsen, um Unverbrannte umzusetzen sowie der notwendigen Kompression des entstehenden CO₂. Gemäß [25] sind Vermeidungskosten von 20-30 €/Tonne CO₂ im Bereich des möglichen.

2.2 Pre-combustion Verfahren

Unter die Kategorie der Pre-combustion Verfahren fallen das IGCC Verfahren mit CO₂-Abscheidung und das Membranverfahren. Die Verfahren werden in den nachstehenden Kapiteln kurz erläutert.

2.2.1 IGCC mit CO₂-Abscheidung

Beim sogenannten IGCC Prozess (integrated gasification combined cycle), handelt es sich um einen kombinierten Gas- und Dampfturbinenprozess, wobei Kohle als Brennstoff eingesetzt wird [26]. Zur Befeuerung der Gasturbine ist es notwendig die Kohle zu vergasen. Dies geschieht in einem vorgelagerten Prozessschritt unter Verwendung von Sauerstoff und Dampf als Vergasungsmittel. Der benötigte Sauerstoff wird in einer Luftzerlegungsanlage erzeugt.

Abbildung 8 zeigt ein vereinfachtes Schema des Prozesses (verändert übernommen aus [27]). Bevor das Produktgas aus der Vergasung in die Gasturbine eingeleitet wird, kann eine Abtrennung von CO₂ erfolgen.

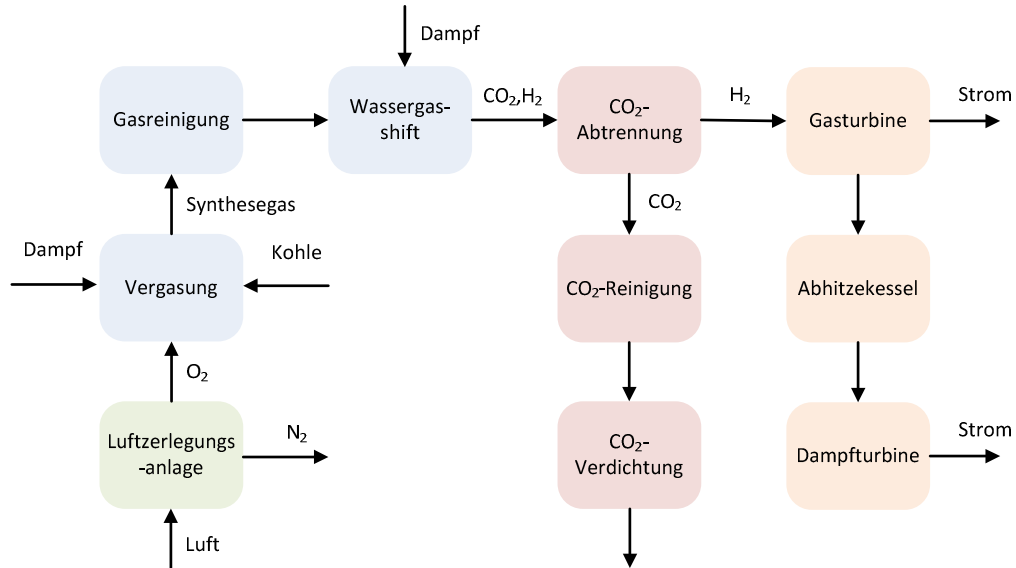
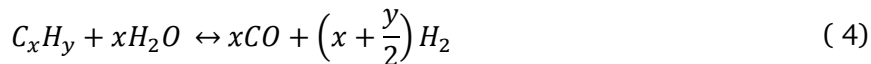


Abbildung 8: Vereinfachtes IGCC Fließschema [27]

Während der Vergasung von Kohle laufen im Wesentlichen folgende Reaktionen ab [7].



Das entstehende Produktgas besteht hauptsächlich aus H₂ und CO. In kommerziellen Anlagen werden Zusammensetzungen von ca. 39 % CO und 29 % H₂ erreicht [28]. Die Vergasungsreaktion wird dabei druckaufgeladen, bei Drücken zwischen 20 und 35 bar [29-31], betrieben. Um das CO im Produktgas zu CO₂ umzusetzen wird die sogenannte Wassergas-Shiftreaktion eingesetzt [7]:



Im Anschluss an Reaktion (6) kann eine CO₂-Abtrennung erfolgen. Aufgrund der hohen CO₂ Konzentration (ca. 40 %-Vol. [31]) und des geringeren Volumenstroms ist es günstig die Abscheidung vor der Verbrennung durchzuführen. Hierfür werden beispielsweise in [29] folgende Möglichkeiten betrachtet:

-
- a) Aminwäscheverfahren
 - b) Membranverfahren
 - c) Physikalische Sorption durch Methanol oder Selexol

Im Rahmen des IGCC Prozesses werden besonders der Aminwäsche und der physikalischen Sorption Beachtung geschenkt, da Membranverfahren bisher nicht zur Marktreife geführt werden konnten [29].

Das IGCC Verfahren mit CO₂ Abscheidung stellt einen neuartigen Prozess zur Verstromung von festen Brennstoffen dar. Gemäß [32] ergeben sich elektrische Nettowirkungsgrade inkl. CO₂ Abscheidung und Verdichtung auf 145 bar von 33-39%. Dadurch belaufen sich die CO₂-Vermeidungskosten nach [31] im Rahmen von 27-32 Euro/Tonne CO₂.

2.2.2 Membranverfahren

Für eine Beschreibung des Membranverfahrens zur CO₂-Abscheidung als pre-combustion Verfahren wird auf Kapitel 2.1.2 verwiesen. Hier werden sämtliche Anwendungsmöglichkeiten des Membranverfahrens detailliert aufgezeigt.

2.3 Post-combustion Verfahren zur CO₂-Abscheidung

In diesem Kapitel werden das Carbonate Looping und die konkurrierenden Verfahren beschrieben. Dazu gehören die Aminwäsche und das Chilled Ammonia Verfahren.

2.3.1 Aminwäsche

Bei der Aminwäsche (auch MEA-Wäsche genannt) handelt es sich um ein sog. post-combustion Verfahren. Dieser Prozess wird bereits seit ca. 40 Jahren zur CO₂-Abscheidung eingesetzt, wobei zu Beginn die technische Produktion des Gases und nicht die Vermeidung als Treibhausgas im Vordergrund stand [33]. Die Aminwäsche stellt ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren, das CO₂ beispielsweise aus dem Rauchgas eines Kraftwerks abtrennen kann, dar. Als Sorbens kommt das sog. Monoethanolamin (MEA) zum Einsatz, das zumeist in wässriger Lösung mit Konzentrationen um 30 % MEA verwendet wird. Bei höheren Konzentrationen ist das Sorbens stark korrosiv [34]. Da es sich um ein nicht selektives Sorbens handelt, das auch NO_x und SO_x absorbiert, werden hohe Anforderungen an die

Rauchgasqualität gestellt. Die Konzentration der genannten Gase sollte unter 10 ppm liegen, da MEA mit diesen Gasen hochschmelzende Salze bildet, die sich sonst im Prozess ansammeln [33].

Um das Verfahren realisieren zu können sind zwei Kolonnen notwendig. In die Absorptionskolonne wird Rauchgas aus z.B. einem vorgeschalteten Kraftwerk eingeleitet. Zwischen dem MEA Prozess und dem Vorschaltkraftwerk wird häufig eine weitere Rauchgasreinigungsstufe zur Verringerung des SO_x und NO_x Gehalts angeordnet. [6] Ein Verfahrensschema zeigt Abbildung 9 (verändert übernommen aus [34]).

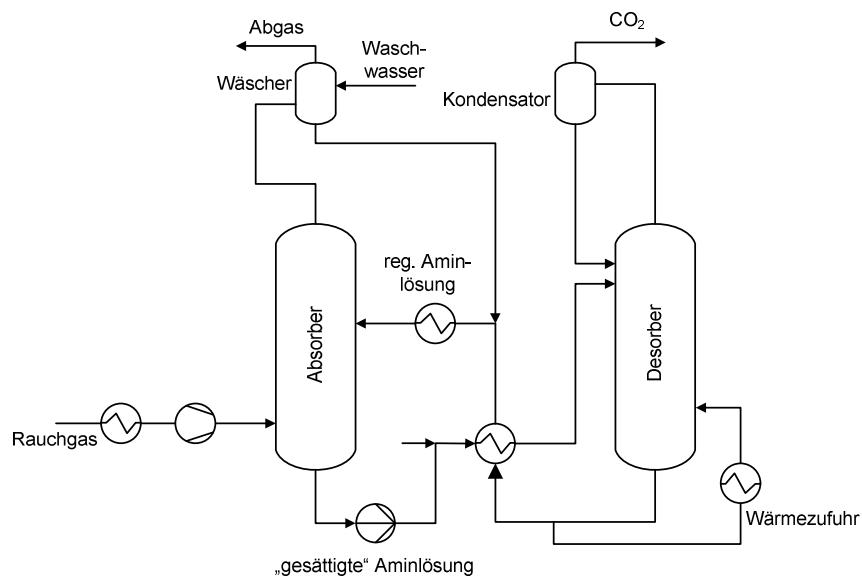
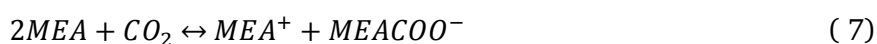


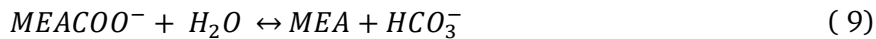
Abbildung 9: Prozessschema der MEA-Wäsche [34]

In der Absorptionskolonne wird CO₂ aus dem eingeleiteten Rauchgas eingebunden. Die an CO₂ gesättigte Aminlösung wird anschließend in die sog. Desorptionskolonne überführt. Dort wird das CO₂ unter Wärmezufuhr aus dem Sorbens gelöst und nach einer Abkühlung, zum auskondensieren von Wasser, für weitere Prozessschritte zur Verfügung gestellt. Das im Desorber regenerierte Sorbens wird anschließend zurück in die Absorptionskolonne überführt, um erneut CO₂ einbinden zu können.

Für den Absorptionsprozess von einer Tonne CO₂ werden ca. 20 m³ Aminlösung im System [34] benötigt, dieser Vorgang wird durch folgende chemische Reaktion beschrieben [34, 35]:



Die nachstehenden Gleichungen beschreiben die Regeneration des Amins [34, 35]:



Die Einbindereaktion von CO₂ läuft bei Temperaturen von ca. 55 °C ab, wohingegen sich für die Regeneration des Sorbens 120 °C als günstig erwiesen haben [36]. Besonders bei der Regeneration ist auf eine genaue Temperaturführung zu achten, da das Sorbens sich ab ca. 200 °C zersetzt [36].

Durch die Aminwäsche lassen sich hohe CO₂-Einbinderaten erzielen, wobei in der Literatur meistens von einer 90 %-igen Einbinderate ausgegangen wird [33]. Die MEA-Wäsche stellt ein nachrüstbares Verfahren zur CO₂-Abscheidung dar. Durch den hohen Energiebedarf zur Regeneration des Sorbens von ca. 3 GJ/Tonne CO₂ [37] entstehen bei der Nachrüstung an ein bestehendes Kraftwerk Wirkungsgradeinbußen von ca. 7-8 Prozentpunkten (ohne Kompression von CO₂) [38]. Aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus zur Regeneration des Sorbents können kaum wirksame Wärmerückgewinnungsmaßnahmen durchgeführt werden. Daraus resultieren CO₂ Vermeidungskosten von ca. 39 €/Tonne, wobei sich diese durch eine geeignete Prozessführung auf bis zu 33 €/Tonne reduzieren lassen könnten (Druckerhöhung im Absorber auf 2,4 bar, Konzentration von 40 % MEA in der Sorptionslösung) [37]. Der IPCC Bericht zum Thema Carbon Capture and Storage aus dem Jahr 2005 beziffert die CO₂ Vermeidungskosten bei Verwendung der Aminwäsche auf 30-57 USD/Tonne CO₂ [6].

2.3.2 Chilled Ammonia Verfahren

Der sogenannte Chilled Ammonia Prozess stellt ein nachrüstbares post-combustion Verfahren zur CO₂-Abscheidung dar. Das Verfahren ist durch die Firma Alstom Power Inc. patentiert und wurde erstmals durch Eli Gal in [39] beschrieben. Entsprechend der Namensgebung erfolgt die CO₂ Sorption bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 0-10 °C in einem System aus Ammoniak, CO₂ und Wasser [39]. Neben CO₂ eignet sich der Prozess auch dazu eine Vielzahl weiterer Schadstoffe wie beispielsweise SO₂, SO₃, HCl, HF und Feinstaub aus dem Rauchgas einer Verbrennung zu entfernen [39]. Abbildung 10 (verändert übernommen aus [40, 41]) zeigt den prinzipiellen Aufbau des Verfahrens. Hierbei wird CO₂ im Druckbereich von drei bis ca. 140 bar abgeschieden [39].

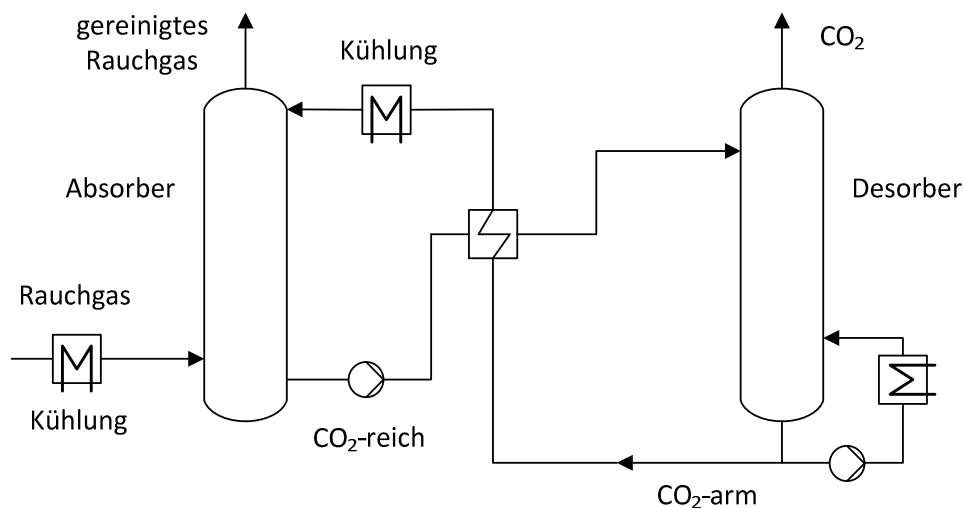


Abbildung 10: Vereinfachtes Fließbild des „Chilled Ammonia“ Prozesses [40, 41]

Bevor das Rauchgas in den Absorber eintritt, wird es auf die Prozesstemperatur von 0-10 °C abgekühlt. Dabei kondensiert die im Rauchgas enthaltene Feuchte und große Teile der im Rauchgas enthaltenen Schadstoffe und feinen Stäube werden dabei ausgewaschen [39]. In der Absorberkolonne erfolgt die Einbindung des CO₂. Hierbei werden verschiedene Ammoniumsalze gebildet, die zwischen den Reaktionsbehältern in einer wässrigen Suspension transportiert werden. Im Desorber erfolgt die CO₂ Freisetzung bei Temperaturen zwischen 50 °C und 200 °C. Um den Verdampfungsverlust von NH₃ möglichst gering zu halten findet die Desorption bei erhöhten Drücken bis zu 140 bar statt [40]. Auf die Darstellung des sehr komplexen Reaktionsmechanismus wird an dieser Stelle verzichtet, er findet sich beispielsweise in [40, 42].

Das Verfahren befindet sich noch in einem frühen Entwicklungsstadium. Momentan existieren verschiedene Testanlagen im Labor- und Technikumsmaßstab, wobei derzeit noch zwei Anlagen in Schweden (Karlshamm) und in den USA (Mountaineer) in Betrieb sind [43]. Anlagen im Demonstrationsmaßstab (>200 MW_e) sind für das Jahr 2015 in Planung [43]. Durch den im Vergleich zur Aminwäsche geringeren Wärmebedarf zur Regeneration des Sorbens von 1,5 MJ / kg CO₂ [44] und das erhöhte Druckniveau des Prozesses und die damit verbundene Reduktion der CO₂-Verdichterarbeit fällt die Wirkungsgradeinbuße bei Nachrüstung an ein bestehendes Kraftwerk geringer aus. Wird CO₂ durch den Chilled Ammonia Prozess abgeschieden, so finden sich in der Literatur Wirkungsgradverluste von ca. 6 % - 11% inkl. der Kompression von CO₂ [44-46]. Dadurch entstehen Kosten für die Abscheidung zwischen 11 und 23 Euro pro Tonne CO₂ [44, 47].

2.3.3 Carbonate Looping

Das Carbonate Looping Verfahren stellt einen Ansatz zur Abscheidung von CO_2 im Anschluss an ein konventionell befeuertes Kraftwerk dar. Damit lässt es sich in die Post Combustion Verfahren eingruppiert. Es basiert auf der reversiblen Bildung von Kalziumkarbonat aus Kalziumoxid und CO_2 im Temperaturbereich zwischen $650 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Verwendung dieser Reaktion zur Abscheidung von CO_2 aus Kraftwerksrauchgasen wurde erstmals von Shimizu et al. im Jahr 1999 vorgeschlagen [48]. Hierbei wird CO_2 in einem ersten Reaktor, dem Karbonator, bei Temperaturen von ca. $650 \text{ }^\circ\text{C}$ eingebunden. Das dadurch entstehende CaCO_3 wird in einen zweiten Reaktor, den sog. Kalzinator, überführt und bei einer Temperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder in CO_2 und CaO zersetzt [48, 49]. Die Temperaturerhöhung wird durch eine Verbrennung von Kohle, Biomasse oder Brenngas erreicht, wobei diese Verbrennung in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff und CO_2 stattfinden muss, da dem Kalzinatorabgas ansonsten Stickstoff beigemischt würde. Durch diese Oxyfuel Feuerung im Kalzinator besteht das Rauchgas dieses Reaktors zum Großteil aus CO_2 und Wasser und kann dementsprechend nach einer Aufbereitung komprimiert und eingelagert werden [48]. Um einen Kreisprozess zu etablieren wird das im Kalzinator gebildete CaO in den Karbonator transportiert, um dort wiederum CO_2 einbinden zu können. Als Reaktionsbehälter werden in den meisten Fällen Wirbelschichten verwendet. In [50] werden drei verschiedene Anlagen aus Deutschland, Spanien und Kanada miteinander verglichen in denen entweder zirkulierende oder blasenbildende Wirbelschichten zum Einsatz kommen. Wirbelschichten bieten sich aufgrund der Flexibilität hinsichtlich des eingesetzten Brennstoffs, des stabilen Betriebsverhaltens, der hohen reaktiven Oberflächen, der verwendeten Partikel und der gleichmäßigen Temperaturverteilung als geeignete Reaktorform an [49].

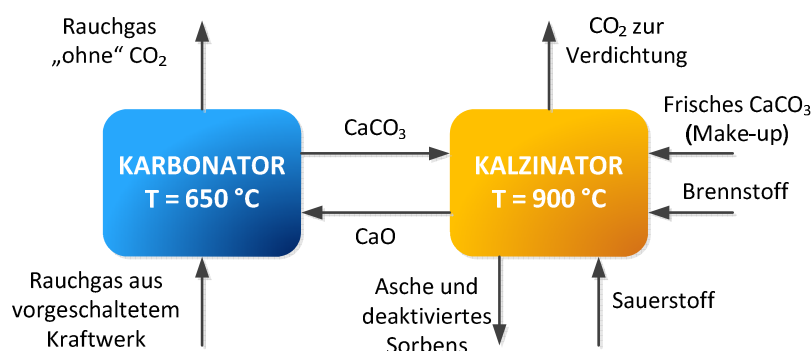
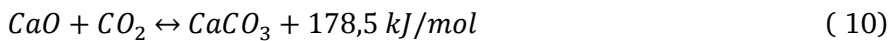


Abbildung 11: Das Carbonate Looping Verfahren

Die Bildung von Kalziumkarbonat läuft nach folgender chemischer Reaktion ab [51].



Die Bildung von CaCO_3 nach Gleichung (10) ist hierbei exotherm, wobei die Freisetzung von CO_2 , die sog. Kalzinierung, eine endotherme Reaktion darstellt [48]. Ob die Hin- oder Rückreaktion von Gleichung (10) dominiert ist ein Frage des chemischen Gleichgewichts und damit abhängig von Druck und Temperatur. Das chemische Gleichgewicht wurde beispielsweise durch Baker im Jahr 1962 bestimmt und wird durch die in der Literatur häufig verwendete Gleichung (11) beschrieben [52]. Gleichung (11) gilt für den Druck von 1,013 bar (1 atm), Abbildung 12 zeigt die graphische Darstellung der Gleichung und damit des chemischen Gleichgewichts.

$$\log p_{\text{CO}_2, \text{GGW}} = 7,079 - \frac{38000}{4,574 T} \quad (11)$$

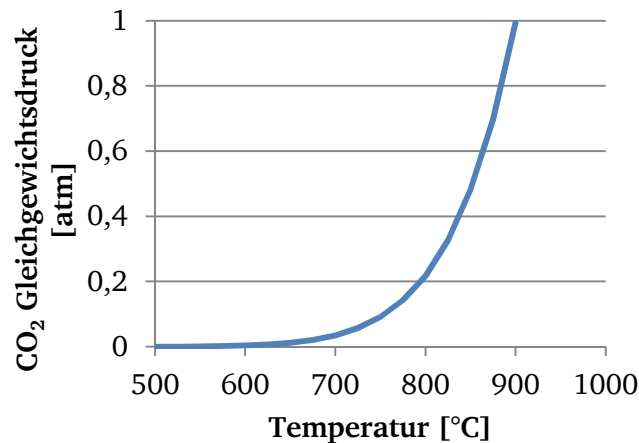


Abbildung 12: Chemisches Gleichgewicht für das System CaO , CO_2 , CaCO_3 nach [52]

Die Gleichgewichtslage gibt vor welche Mengen an CO_2 maximal eingebunden werden können. Dies soll an einem einfachen Beispiel verdeutlicht werden. Nach Gleichung (11) liegt das chemische Gleichgewicht für eine Temperatur von 650 °C bei 0,012 atm, wird eine CO_2 Eintrittskonzentration von 15 % Vol. (0,15 atm) wie in [53] angenommen, so ergibt sich der maximal einzubindende CO_2 Anteil gemäß Gleichung (12) zu 92 %.

$$X_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{p_{\text{CO}_2, \text{GGW}}}{p_{\text{CO}_2, \text{ein}}} = 1 - \frac{0,012 \text{ atm}}{0,15 \text{ atm}} = 0,92 = 92 \% \quad (12)$$

Für die Kalzinierungsreaktion gibt das chemische Gleichgewicht die Mindesttemperatur an, bei der die Freisetzung von CO_2 erfolgen kann. Aufgrund der im Kalzinator vorliegenden Oxyfuelfeuerung ist es zur Temperaturkontrolle (vgl. Kapitel 2.1.1) notwendig Rauchgas zu

rezirkulieren. Durch die im Reaktor vorliegende Verbrennung sowie die Rezirkulation des Rauchgases ergeben sich bereits ohne Kalzinierungsreaktion erhöhte CO_2 Konzentrationen im Reaktor. Um eine möglichst vollständige Reaktion zu gewährleisten ist es demnach erforderlich, die Reaktortemperatur auf über $900\text{ }^\circ\text{C}$ zu erhöhen, da hier der Gleichgewichtspartialdruck bei etwa 1 atm liegt.

Eine weitere Limitierung für den Prozess ergibt sich durch die Reaktionsgeschwindigkeit. Untersuchungen dazu wurden beispielsweise von Bhatia und Perlmutter im Jahr 1983 in [51] durchgeführt. Hierfür wurde die Hinreaktion aus Gleichung (10) im Temperaturbereich von $400 - 725\text{ }^\circ\text{C}$, in einer Atmosphäre aus Stickstoff mit $10-42\%$ beigemischtem CO_2 , untersucht. Es wurde festgestellt, dass für die Kinetik der Reaktion zwei Mechanismen relevant sind. Zu Beginn der Karbonisierungsreaktion ist das Verhalten chemisch gesteuert und folgt weitgehend einem temperaturabhängigen Arrhenius Ansatz. Im Verlauf der Reaktion bildet sich um die im System vorhandenen CaO Partikel jedoch eine Hüllschicht aus CaCO_3 , die den direkten Zugang zum Sorbens verhindert. Mit steigender Ausprägung dieser Hüllschicht wird die Reaktionskinetik zunehmend von Diffusionsvorgängen gesteuert [51]. Abbildung 13 veranschaulicht die Vorgänge die sich dabei abspielen. Oberhalb der Tammann Temperatur^a (ca. $625\text{ }^\circ\text{C}$ für CaCO_3) [51] beginnt die innere Diffusion [54], d.h. in diesem Fall, dass CO_3^{2-} Ionen in das Kristallinnere wandern und O^{2-} Ionen in die CaCO_3 Grenzschicht diffundieren, um die elektrische Neutralität des Partikels zu gewährleisten. Durch das Wandern der CO_3^{2-} Ionen zum Kristallmittelpunkt wächst die CaCO_3 Hüllschicht, wobei in den äußeren Schichten aus CO_2 und O^{2-} neue Karbonationen gebildet werden können [51]. Gemäß Mess et al. [55] findet der Übergang vom chemisch gesteuerten Mechanismus zum diffusionsgesteuerten ab einer CaCO_3 Schichtdicke in der Größenordnung von $1\text{ }\mu\text{m}$ statt.

^a Bei der Tammann Temperatur setzt die innere Diffusion in Kristallen ein. Sie liegt etwa bei der halben Schmelztemperatur. Ab dieser Temperatur können sich zwei Kristalle durchdringen ohne dass eine Schmelze vorliegt.

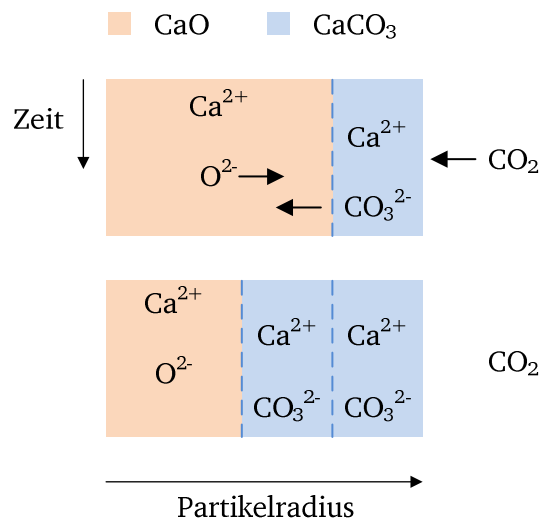


Abbildung 13: Ionendiffusion durch eine CaCO₃ Hüllschicht

Nach aktuellem Stand der Forschung werden die Reaktoren zur CO₂ Einbindung in Bezug auf die Verweilzeit so ausgelegt, dass nur die schnelle chemische Einbindereaktion zum Tragen kommt. Auf eine Auslegung, die die langsamere Einbindung während des diffusionsgesteuerten Mechanismus in Betracht zieht wird zumeist aus wirtschaftlichen Gründen verzichtet [56].

Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 14 [51] dargestellt. Es zeigt sich, dass mit beginnender CO₂ Zugabe (Zeitpunkt 0), die Umsetzung von CaO zu CaCO₃ für einige Zeit im kinetisch kontrollierten Bereich nahezu linear ansteigt und nach etwa 0,2 bis 0,6 Minuten in den diffusiv gesteuerten Bereich übergeht. Hier läuft die Reaktion deutlich langsamer ab. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im kinetisch kontrollierten Bereich von 585 °C bis 655 °C ansteigt, um dann wieder aufgrund des ungünstiger werdenden chemischen Gleichgewichts leicht abzufallen.

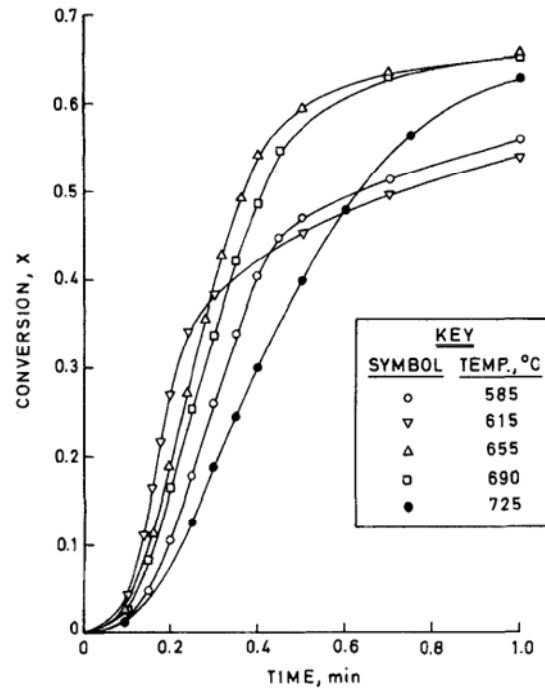


Abbildung 14: Umsetzung von CaO zu CaCO₃ über der Zeit [51]

Gleichung (13) [51] beschreibt das Verhalten während der kinetisch kontrollierten Phase. Die Werte für die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_x (vgl. Gleichung (14) [51]) hängen von der verfügbaren Oberfläche (S_0), der Geschwindigkeitskonstante für die Oberflächenreaktion (k_s) (vgl. Gleichung (15) [57]) und der Verkleinerung des Porenvolumens (ϵ_0) während der Reaktion ab. Zusätzlich dazu ist die Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion beispielsweise von der Temperatur, der Vorbehandlung des CaO und der Anzahl an Karbonisierungen und Kalzinierungen abhängig. Konkrete Werte für die entsprechenden Konstanten können [51] und [57] entnommen werden.

$$\frac{dX}{dt} = k_x(1 - X)^{\frac{2}{3}}(C - Ce) \quad (13)$$

$$k_x = \frac{k_s S_0}{(1 - \epsilon_0)} \quad (14)$$

$$k_s = 1,67 \cdot 10^{-3} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (15)$$

Kombiniert man die Gleichungen (11), (13), (14) und (15) miteinander und trägt die Umwandlungsrate über der Temperatur auf, so ergibt sich Abbildung 15. Es ist zu erkennen,

dass die maximale Umwandlungsrate bei 670-680 °C liegt. Oberhalb der Temperatur von 680 °C sinkt die Umwandlungsrate, da das chemische Gleichgewicht bei höheren Konzentrationen liegt und damit der Term $(C-C_e)$ kleiner wird. Bei Temperaturen unterhalb von 670 °C sinkt die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion k_s und damit auch die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_x . Die Umwandlungsrate wurde auf den Wert bei 650 °C bezogen. Auf die Darstellung der exakten Rate wird verzichtet, da Parameter wie beispielsweise S_0 , ϵ_0 oder auch die CO_2 -Konzentration je nach Prozessführung und verwendetem Kalkstein stark variieren.

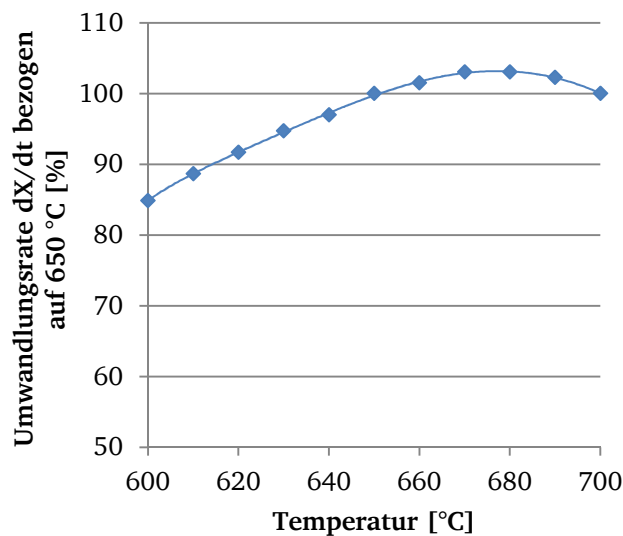


Abbildung 15: Umwandlungsrate über der Temperatur

Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich nach [58] durch die Zugabe von Dampf zum Karbonisierungsprozess. Besonders bei stark versinterten Sorbentien und niedrigen Karbonisierungstemperaturen lässt sich eine Verbesserung aufgrund der Verbesserung von Diffusionsvorgängen feststellen [58].

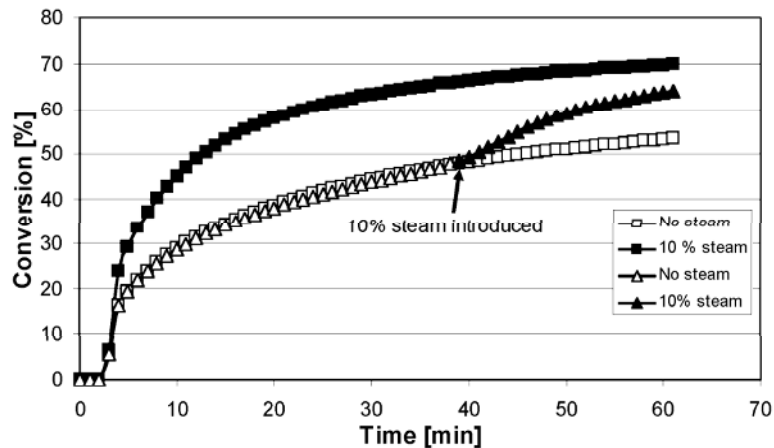


Abbildung 16: Verbesserung der CO₂-Einbindung durch Dampfzugabe [58]

Abbildung 16 zeigt die Verbesserung der CO₂ Aufnahme durch das Sorbents in Folge einer Dampfzugabe. Die Versuche wurden mit einer Calciumaluminatverbindung, die in 2 mm großen Kugeln vorlag, durchgeführt. Diese wurden mit einer Atmosphäre bestehend aus 20 % CO₂, 10 % Dampf und 70 % Stickstoff beaufschlagt. Zum Vergleich wurden Karbonisierungsversuche ohne Dampfzugabe durchgeführt (20 % CO₂, 80 % N₂). Es ist zu erkennen, dass gegen Ende des Experiments eine Konversion von 70 % des vorhandenen Sorbens mit Dampfzugabe, einer Konversion von 50 % ohne Dampfzugabe gegenübersteht. Selbst bei einer nach 40 Minuten erfolgten Dampfzugabe lässt sich unmittelbar eine Verbesserung der CO₂-Einbindung erzielen [58].

Um diese Erkenntnisse für die Auslegung und den Betrieb von Carbonate Looping Anlagen nutzbar zu machen untersuchte Abanades et al. in [56, 59] die maximal zu CaCO₃ umsetzbare CaO Menge zum Ende des schnellen Reaktionsregimes und verglich die Ergebnisse mit weiteren Autoren. Es zeigte sich, dass die umsetzbare Menge über der Zyklenzahl, d.h. Zyklen von Karbonisierung und Kalzinierung, exponentiell abklingt, um nach einiger Zeit in eine stabile Sättigung überzugehen. Die Ursache hierfür liegt in der Versinterung von Porenstrukturen bei erhöhten Temperaturen, wodurch sich die reaktionsfähige Oberfläche verkleinert [56]. Diesen Sachverhalt zeigt Abbildung 17 [56].

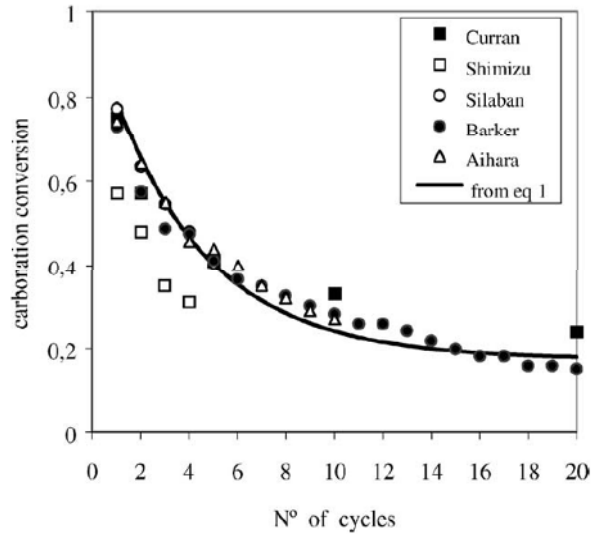


Abbildung 17: Verminderung der Karbonisierungsrate über der Zyklenzahl [56]

Der in Abbildung 17 angedeutete Fit wird dabei durch Gleichung (16) beschrieben, wobei f und b Kalksteinspezifische Konstanten darstellen und N die Zyklenzahl ist.

$$X_{C,N} = f^{N+1} + b \quad (16)$$

Da es sich hierbei jedoch um einen kontinuierlichen Prozess handelt wurde durch Abanades die mittlere Zyklenzahl des Sorbens ermittelt, die sich aufgrund des zugeführten Makeups (F_0) und des abgezogenen, deaktivierten Materialstroms sowie des umlaufenden Massenstroms ergibt. Daraus ergibt sich Gleichung (17), die die maximale Karbonisierungsrate beschreibt [49]. Bei f_m und f_w handelt es sich um materialabhängige Konstanten, die in [49] mit $f_m=0,77$ und $f_w=0,17$ angegeben werden. Die Konstante f_w stellt hierbei den Grenzwert dar, gegen den sich die Funktion bewegt wenn der Strom an Makeup (F_0) verschwindet. Bei den in [60] durchgeführten Simulationen ergaben sich Werte zwischen 18 und 25 % für X_{ave} .

$$X_{ave} = \frac{f_m(1-f_w)F_0}{F_0 + F_R(1-f_m)} + f_w \quad (17)$$

Da dieser Wert beschreibt welcher Anteil des im Reaktor vorhandenen CaO an der CO_2 Einbindung teilnehmen kann, hat er einen unmittelbaren Einfluss auf die zwischen beiden Reaktoren zirkulierten Massenströme. Steigt der aktive Anteil kann der Massenstrom reduziert werden, sinkt er so muss der Massenstrom erhöht werden, sofern eine konstante CO_2 Einbindung vorausgesetzt wird. Alternativ könnte der Strom an frischem Kalkstein, der dem System zugeführt wird, erhöht werden, um X_{ave} zu vergrößern. Betrachtet man darüber

hinaus die Einbindung von Schwefel nach Gleichung (18) der ggf. im Brennstoff beinhaltet ist, so verringert sich die maximale Karbonisierungsrate zusätzlich.



In [61] wird die Vermutung geäußert, dass deutlich mehr als ein Mol CaO durch die Einbindung von einem Mol SO₂ deaktiviert werden könne. Aufgrund der unterschiedlichen Porenvolumen von 46 cm³/mol für CaSO₄ und 37 cm³/mol für CaCO₃ könnte sich an der Partikeloberfläche eine für CaCO₃ undurchlässige CaSO₄ Deckschicht bilden. Dadurch bliebe ein Teil des vorhandenen und theoretisch reaktionsfähigen CaO im inneren des Partikels eingeschlossen und könne nicht an der Reaktion teilnehmen [61]. Die SO₂-Einbindung ist im Temperaturbereich von 650-900 °C irreversibel, dadurch sammelt sich immer mehr CaSO₄ im System an, wodurch weniger CO₂ eingebunden werden kann [62]. Die optimale Temperatur zur SO₂-Einbindung liegt bei 850-900 °C, dies entspricht den Bedingungen im Kalzinator [62]. Darüber hinaus verändert eine wiederholte Einbindung und Freisetzung von CO₂ die morphologischen Eigenschaften des Kalks. Durch diese Veränderung wird eine Einbindung von SO₂ zusätzlich begünstigt [62]. Aufgrund dieser nachteiligen Effekte schlagen Manovic et al. in [62] vor, aus dem Prozess entnommenes, deaktiviertes Material zur Einbindung von SO₂ in einem dem Kalzinator vorgeschalteten Prozessschritt zu verwenden.

Das verwendete Sorbens nimmt wie Gleichung (17) zeigt eine wichtige Rolle in Bezug auf die Prozessführung ein. Je nach Qualität des verwendeten Materials ändert sich der Makeupstrom bzw. der umlaufende Massenstrom der wiederum einen direkten Einfluss auf die Größe der Reaktionsbehälter und der verbindenden Elemente hat. Neben der chemischen Reaktionsfähigkeit des Materials muss ebenfalls die Festigkeit des Sorbens als wesentlicher mechanischer Parameter betrachtet werden. Ist die Festigkeit der vorhandenen Partikel zu gering, werden sie zügig abgerieben und können bei Unterschreitung eines Grenzdurchmessers nicht mehr im System gehalten werden [63].

Bei der Nachrüstung des Carbonate Looping Verfahrens an ein bestehendes Kraftwerk verringert sich der elektrische Nettowirkungsgrad. Die entstehenden Verluste bewegen sich im Bereich von 2,5 – 3,5 Prozentpunkten [64, 65]. Dabei entstehen abhängig von den angenommenen Investitions- und Brennstoffkosten CO₂-Vermeidungskosten zwischen 8 und 37 € pro Tonne CO₂ [66-68].

2.3.4 Vergleich der Post-Combustion Verfahren

Die folgende Tabelle gibt einen kurzen Überblick über die bestehenden Post-Combustion Verfahren zur CO₂ Abscheidung. Hierin werden die wesentlichen Punkte aus den Kapiteln 2.3.1 - 2.3.3 zusammengefasst.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der vorgestellten Post-Combustion Verfahren

	Carbonate Looping	MEA	Chilled Ammonia
Sorbens	Kalkstein	Monoethanolamin	Ammoniak
Druck [bar]	1	1-3	3-140
Temperatur [°C]	600-950	50-120	0-200
Wirkungsgradverlust inkl. Kompression[%]	6,5-7,5	11-12	6-11
Vermeidungskosten [€/Tonne CO₂]	8-37	25-45	11-23
Vorteile	Gut verfügbares Sorbens, zusätzliche Stromproduktion, SO ₂ -Einbindung kann in-situ erfolgen, niedrige Vermeidungskosten	Gilt als erprobtes Verfahren	Potentiell effizientestes Verfahren mit den geringsten Kosten, Einbindung weiterer Schadstoffe ggf. Entfall DeSO _x , DeNO _x
Nachteile	Kontinuierliche Zugabe von Kalkstein erforderlich, dadurch aufwendiges Feststoffhandling	Sorbens gesundheitsgefährdend, trotz fortgeschrittenem Entwicklungsstand höhere Kosten	Sehr früher Entwicklungsstand, Sorbens gesundheitsgefährdend, geringe Sorptions-temperaturen

3 Entwicklungsstand des Carbonate Looping Verfahrens

In diesem Kapitel werden Ergebnisse aufgezeigt die an anderen Forschungseinrichtungen ermittelt wurden. Dazu erfolgt zuerst eine Beschreibung der entsprechenden Versuchsanlagen und die Grenzen der Vergleichbarkeit aufgrund unterschiedlicher Konfigurationen und Betriebsweisen werden aufgezeigt. Da die überwiegende Mehrheit der Versuchsanlagen als Wirbelschichtreaktoren aufgebaut ist, wird zu eine kurze Beschreibung der Technologie gegeben.

3.1 Strömungsformen in Wirbelschichten

Eine Gas-Feststoff Wirbelschicht, wie sie für die Durchführung des Carbonate Looping Verfahrens verwendet wird, ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Schüttung eines Feststoffs entgegen der Richtung der Gravitation mit Gas durchströmt wird. Die Schüttung gilt an dem Punkt als fluidisiert, sobald sich die Gravitationskraft und die Summe aus Auftriebskraft und Strömungswiderstandkraft neutralisieren. An diesem Punkt weist die Schüttung flüssigkeitsähnliche Merkmale auf. Die dazugehörige Geschwindigkeit heißt Lockerungsgeschwindigkeit. Eine weitere Erhöhung der Geschwindigkeit führt zu einer Vergrößerung des Schüttvolumens (Vergrößerung des Feststoffbetts) und ab einer Grenzggeschwindigkeit, die von der Beschaffenheit des Gases und der Partikel abhängt, zu einem Austrag der Partikel. Diese Grenzggeschwindigkeit nennt sich Lockerungsgeschwindigkeit [69].

Der Vorgang der Bettexpansion bis hin zum Partikelaustrag ist in Abbildung 18 dargestellt. Von den Fällen a – h steigt jeweils die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Reaktor. Dabei lassen sich verschiedene Strömungsregimes charakterisieren. Punkt a beschreibt das sog. Festbett, die Strömungsgeschwindigkeit liegt unterhalb der Lockerungsgeschwindigkeit. Wird diese Geschwindigkeit erreicht, so ergibt sich die stationäre Wirbelschicht, dieser Fall ist unter Abschnitt b und c dargestellt. Mit steigender Geschwindigkeit bildet sich die blasenbildende Wirbelschicht (d), wobei größer werdende Blasen zu einer Pfropfenströmung und der sog. stoßenden Wirbelschicht führen (e, f). Abschnitt g beschreibt die turbulente Wirbelschicht, eine weitere Steigerung der Gasgeschwindigkeit führt zum pneumatischen Transport (h) der Partikel [69].

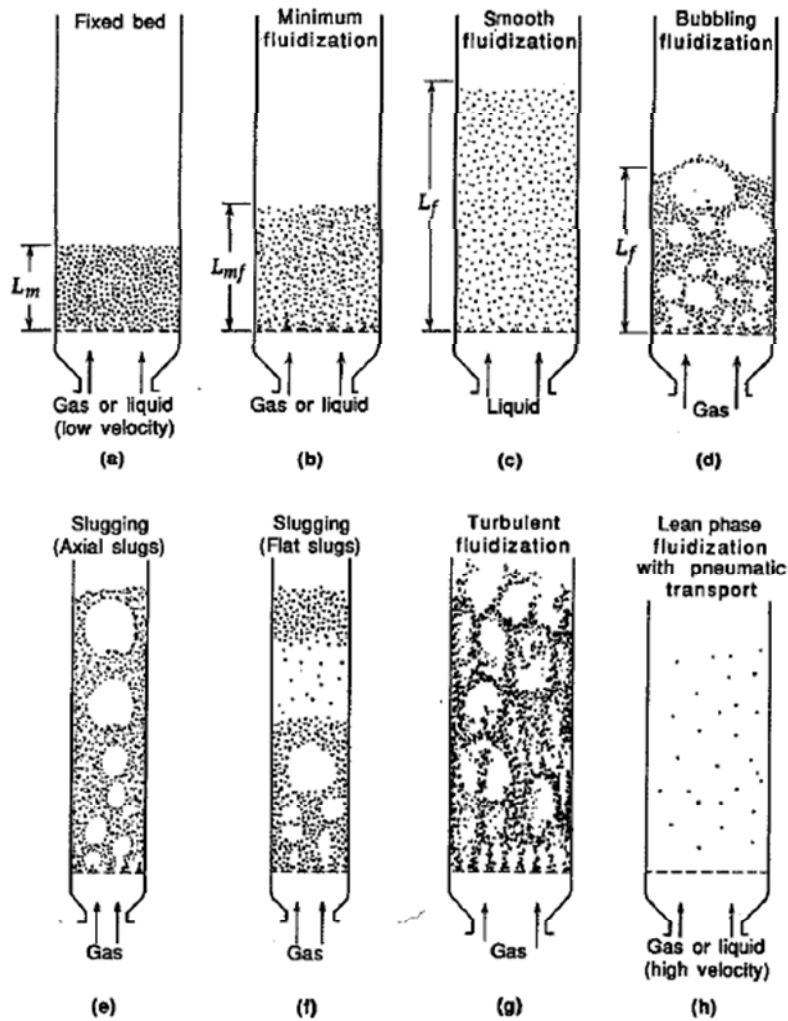


Abbildung 18: Regimes in Abhängigkeit der Fluidisierungsgeschwindigkeit [69]

Im Rahmen dieser Arbeit kommen zirkulierende Wirbelschichtreaktoren zum Einsatz, deswegen soll dieses Prinzip mit Hilfe von Abbildung 19 näher erläutert werden. Im Wirbelschichtreaktor befindet sich ein pulverförmiger Feststoff, der durch eine Zugabe von Gas fluidisiert wird. Mit steigender Gasgeschwindigkeit wird der Feststoff aus dem Reaktor ausgetragen und gelangt in den Zyklon. Dort erfolgt eine Trennung von Gas- und Feststoffstrom, wobei der Feststoff zur Umlaufschleuse geleitet wird und das Gas das System über den Abgastrakt verlässt. Über die Umlaufschleuse kann durch eine Zugabe von Gas (hier Luft) Feststoff in den Wirbelschichtreaktor rezirkuliert werden.

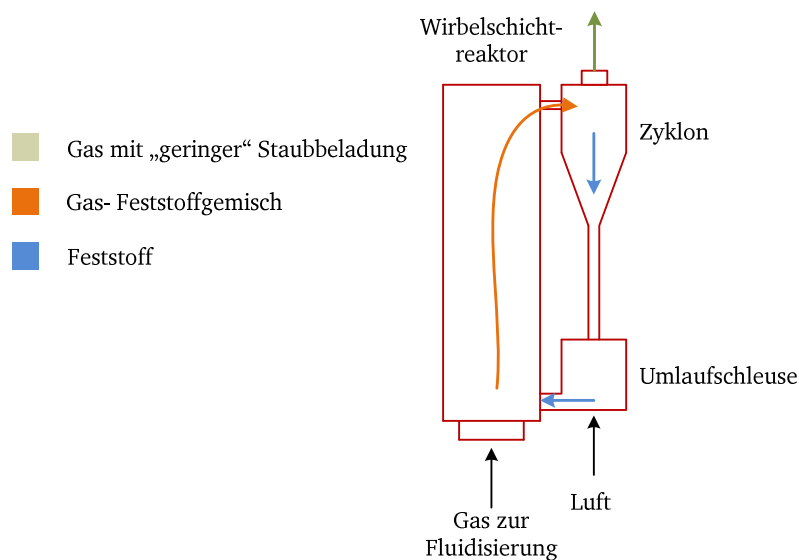


Abbildung 19: Prinzip eines Wirbelschichtreaktors

3.2 Beschreibung der bisher vorhandenen Versuchsanlagen

In diesem Kapitel werden mehrere Versuchsanlagen betrachtet. Eine dieser Anlagen wird in Ottawa, Kanada von CANMET Energy Technology Centre betrieben. Sie besteht aus einem stationären Wirbelschichtreaktor, der als Karbonator eingesetzt wird, und einem zirkulierenden Wirbelschichtreaktor, der als Kalzinator betrieben wird. Beide dieser Reaktoren haben einen Innendurchmesser von 100 mm. Die Höhe des Kalzinators beträgt 4,5 m, die Höhe des Karbonators 2 m. Jeder der Reaktoren ist mit einer elektrischen Heizung mit einer Leistung von 13,5 kW_{el} ausgestattet. Die Anlage arbeitet diskontinuierlich, das Bettmaterial wird wechselweise karbonisiert und kalziniert. [50, 70]

Zusätzlich dazu werden zwei Anlagen aus Stuttgart zum Vergleich heran gezogen. Die Anlage IFK 1 mit 10 kW thermischer Leistung besteht aus einem Kalzinator mit 12,4 m Höhe und einem Durchmesser von 7 cm. Beim Kalzinator handelt es sich um einen zirkulierenden Wirbelschichtreaktor. Der Karbonator hingegen ist als stationäre Wirbelschicht ausgeführt. Der Durchmesser beträgt 11,4 cm. Beide Reaktoren sowie die verbindenden Elemente sind elektrisch beheizt. Die Besonderheit dieser Anlage besteht in der Steuerung des Feststofftransports von Kalzinator zum Karbonator, wobei über einen Spieß mit einem Kegerverschluss der benötigte Feststoffmassenstrom eingestellt werden kann. Die Umlaufrate in dieser Anlage kann über ein Quarzglassegment in einem der Fallrohre bestimmt werden. Dazu wird die Fluidisierung abgeschaltet und der Anstieg des Feststoffs über der Zeit bestimmt [71].

Die zweite Anlage aus Stuttgart IFK 2 verfügt über eine thermische Leistung von 200 kW. Sie besteht aus drei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren. Der Kalzinator ist 10 m hoch mit einem Durchmesser von 21 cm. Für den Karbonator stehen zwei Alternativen zur Verfügung. Zum einen ein Reaktor mit einer Höhe von 10 m und einem Durchmesser von 22 cm. Der Feststofftransport von Karbonator zu Kalzinator wird in diesem Fall über ein Kegelventil (Spieß) eingestellt. Zum anderen existiert ein Karbonator mit einer Höhe von 6 m und einem Durchmesser von 33 cm. In diesem Fall wird der Feststoffmassenstrom über ein L-Ventil gesteuert. Die Wirbelschichtreaktoren sind vollständig ausgemauert, um Wärmeverluste zu vermeiden, die Verbindungselemente sind aus einem warmfesten Edelstahl hergestellt worden, um die Flexibilität der Anlage zu gewährleisten [72].

Eine weitere Versuchsanlage wird in Spanien vom CSIC betrieben. Die thermische Leistung beträgt 30 kW und sie besteht aus zwei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren. Beide Reaktoren verfügen über einen Durchmesser von 0,1 m und unterscheiden sich nur geringfügig in der Höhe. Die Höhe des Karbonators beträgt 6,5 m, die des Kalzinators 6 m. Sämtlicher Feststoff, der von einem der Reaktoren ausgetragen wird, wird unmittelbar in den anderen Reaktor überführt, wobei zwischen beiden Reaktoren Umlaufschleusen angeordnet sind. Unmittelbar unterhalb dieser Umlaufschleusen existiert ein Feststoffbypass zur Probenahme und zur Bestimmung des Feststoffumlaufs. Für begrenzte Zeit wird der gesamte Feststoff in einen Behälter mit definiertem Volumen eingeleitet und die Zeit bestimmt, um diesen zu füllen. Daraus kann ein Massenstrom berechnet werden [73].

Die Versuchsanlage der Endesa unter wissenschaftlicher Betreuung des CSIC befindet sich bei Oviedo im Norden Spaniens, am Kraftwerksstandort La Pereda. Diese Anlage besteht ebenfalls aus zwei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren, die Höhe ist mit 15 m angegeben. Sie verfügt über eine thermische Leistung von 1,7 MW und ist vollständig ausgemauert. Zur CO₂-Abscheidung wird ein reales Rauchgas entnommen, das durch die großtechnische Wirbelschichtfeuerung am Standort produziert wird [74].

Eine detaillierte Beschreibung der in Darmstadt verwendeten Anlage erfolgte in Kapitel 5. Es werden nur kurz einige Besonderheiten hervorgehoben. Die Anlage ist vollständig ausgemauert, verfügt über eine kohlenstaubgefeuerte Brennkammer zur Erzeugung von Rauchgas und der zwischen Karbonator und Kalzinator ausgetauschte Massenstrom kann kontinuierlich durch Verwendung eines Hochtemperaturschneckenförderers bestimmt werden. Zusammen mit der Anlage in Oviedo ist sie die einzige Anlage weltweit im Maßstab oberhalb von einem Megawatt thermischer Leistung.

Tabelle 2 fasst die technischen Daten noch einmal zusammen und ermöglicht dadurch einen direkten Vergleich der verschiedenen Versuchsanlagen.

Tabelle 2: Technische Daten verschiedener Versuchsanlagen im Überblick

	IFK 1	CANMET	CSIC	IFK 2	Endesa	TUD
Durchmesser Karbonator [m]	0,11	0,1	0,1	0,22 oder 0,33	k.A.	0,59
Durchmesser Karbonator [m]	0,07	0,1	0,1	0,21	k.A.	0,4
Höhe Karbonator [m]	k.A.	2	6,5	10 oder 6	15	8,7
Höhe Kalzinator [m]	12,4	4,5	6	10	15	11,4
Leistung [kW_{th}]	10	27	30	200	1700	1000
Betriebsart Karbonator	BFB	MB oder BFB	CFB	CFB	CFB	CFB
Betriebsart Kalzinator	CFB	BFB oder CFB	CFB	CFB	CFB	CFB
Besonderheit	Spieß	Diskont. Betrieb	-	Spieß, Reaktoren gemauert	Leistung, vollständig gemauert	Leistung, vollständig gemauert, Hochtemp.- förderschnecke

3.3 Grenzen der Vergleichbarkeit

Aufgrund der unterschiedlichen Ausführungen der Versuchsanlagen gestaltet sich der Vergleich schwierig. Die Reaktoren unterscheiden sich im Durchmesser, in der Höhe, der Ausführung (CFB oder BFB) und auch für den Materialtransport zwischen den Reaktoren wurden unterschiedliche Lösungen gefunden. Neben den geometrischen Daten variieren zusätzlich die Betriebsdaten der Anlagen z.T. beträchtlich. So sind beispielsweise die Temperaturen in den Reaktoren voneinander verschieden, andere Kalksteinsorten wurden

verwendet und die Brennstoffe zur Regeneration des Kalksteins variieren von Erdgas über Propan bis hin zu Kohle. Diese Brennstoffe werden in verschiedenartigen Atmosphären wie z.B. in Luft, Luft mit Sauerstoffanreicherung oder in einer Oxyfuel Atmosphäre verbrannt.

3.4 In anderen Versuchsanlagen gewonnene Ergebnisse

Aufgrund der im Kapitel 3.3 beschriebenen Unterschiede in der Anlagenkonfiguration und der Betriebsart sowie der sich damit ändernden Anzahl an Variablen wird auf einen direkten Vergleich verzichtet. Es soll vielmehr gezeigt werden, dass es möglich ist das Carbonate Looping Verfahren in einer Vielzahl verschiedener Anlagen erfolgreich durchzuführen. Darüber hinaus sind in diesem frühen Entwicklungsstadium bereits einige Entwicklungen hinsichtlich wachsender Anlagengrößen erkennbar.

Die Anlage von CANMET in Kanada ermöglicht im Rahmen ihres diskontinuierlichen Betriebs hohe CO₂ Einbinderaten. Die CO₂ Konzentration des zugeführten Gases lag in [70] bei ca. 8 %-Vol. Die Temperatur bei der die Karbonisierung begonnen wurde war 500 – 600 °C. Die Temperatur stieg bedingt durch die Reaktion auf bis zu 700 °C an. Es wurden verschiedene Gaszusammensetzungen zum Karbonator geführt, besonders der Effekt einer Befeuchtung des zugeführten CO₂-Stroms wurde untersucht. Es lässt sich festhalten, dass ein Wasseranteil von 17 %-Vol. zu einer Verbesserung der Sorbensnutzung von 16,1 % auf 29,7 % führt, d.h. fast die doppelte Menge an Kalkstein kann karbonisiert werden. Im Kalzinator lässt sich ein gegenteiliger Effekt feststellen. Bei einer Feuerung in einer Oxyfuel Atmosphäre im Vergleich zu mit Sauerstoff angereicherter Luft sinkt die Nutzung des Kalksteins im Karbonator von 36,5 % auf 33,4 % [70]. Solange ausreichend Sorbens im Karbonator zur Verfügung steht lassen sich Einbinderaten oberhalb von 90 % erzielen, dies entspricht CO₂-Ausgangskonzentrationen deutlich unterhalb von 1 %-Vol. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass im Rahmen dieser Versuche allerdings nur drei Zyklen aus Karbonisierung und Kalzinierung durchgeführt wurden, mit steigender Zyklenzahl ist eine Verschlechterung zu erwarten.

Im Gegensatz zur Anlage aus Kanada ermöglicht das System aus stationärem Karbonator und zirkulierendem Kalzinator in Stuttgart (IFK 1) einen kontinuierlichen Betrieb. In [71] wird ein synthetisches Rauchgas mit einer Konzentration von 15 %-Vol. CO₂ genutzt, um den Karbonator zu fluidisieren. Die Karbonatortemperatur bewegt sich zwischen 630 °C und 700 °C. Der umlaufende Molstrom an CaO wurde im Bezug auf die in den Karbonator eintretende CO₂ Molmenge (F_{CaO}/F_{CO_2}) zwischen 4 und 18 variiert. Die Temperatur der

Kalzinierung wurde auf 850 °C beschränkt, um ein mögliches Sintern der Partikel zu vermeiden. Dies wurde durch eine Feuerung mit Luft im Kalzinator ermöglicht. Es konnten CO₂-Einbinderaten zwischen 50 % und über 90 % in Abhängigkeit der gewählten Prozessparameter erzielt werden. So ergab sich bei einer Raumzeit von 0,32 h eine CO₂-Abscheidung von 80 % bei einem umlaufenden Molverhältnis (CaO/CO₂) von 12, bei einer Raumzeit von 0,47 h konnten 80 % CO₂-Abscheidung bereits bei einem Molverhältnis von 8 erzielt werden.

Die zweite Anlage in Stuttgart (IFK 2) mit einer Leistung von 200 kW_{th} besteht ebenfalls aus zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren. In [72] wurden Experimente zur CO₂-Abscheidung mit feuchtem Rauchgas durchgeführt. Dazu wurde der Karbonator mit einem synthetischen Rauchgas mit 14 %-Vol. CO₂ und 8 %-Vol. Wasser beaufschlagt. Die Temperatur im Karbonator bewegte sich zwischen 600 °C und 650 °C, die Temperatur im Kalzinator zwischen 900 °C und 950 °C. Die CO₂-Konzentration konnte im Karbonator von 14 % Vol. auf etwa 1,5 % Vol. verringert werden, was einer Abscheidung von etwa 90 % entspricht. In Abhängigkeit der Karbonatortemperatur wurde die CO₂-Abscheidung für feuchtes und trockenes Rauchgas untersucht. Besonders bei Temperaturen zwischen 600 °C und 630 °C kann durch eine Anfeuchtung des Rauchgases eine Verbesserung in der CO₂-Abscheidung von 80 % auf bis zu 95 % erreicht werden.

Die Anlage des CSIC mit 30 kW thermischer Leistung wurde in [73] ebenfalls zur Untersuchung des Carbonate Looping Verfahrens genutzt. Der Karbonator wurde in diesem Experiment mit einem synthetischen Rauchgas mit 20 %-Vol. CO₂ beaufschlagt. Die Temperatur im Karbonator bewegte sich zwischen 600 °C und 700 °C. Der Kalzinator wurde zwischen 800 °C und 900 °C mit einer Luftatmosphäre betrieben. Mit frischem Kalk zu Beginn des Experiments konnten Einbinderaten zwischen 70 % und 85 % erzielt werden. Mit zunehmender Dauer und Deaktivierung des Kalks bis zu seiner stationären Restaufnahmefähigkeit für CO₂ von 7 % - 12 % konnten noch 40 % - 70 % des eintretenden CO₂ abgeschieden werden.

Das CSIC betreibt darüber hinaus die Anlage in La Pereda. Bei Versuchen mit einem Rauchgas mit CO₂-Konzentrationen zwischen 12 % und 14 %-Vol. stellten sich bei Karbonatortemperaturen zwischen 670 °C und 710 °C Abscheideraten zwischen 70 % und 90 % ein [75]. Die CO₂ Ausgangskonzentration am Karbonator lag bei etwa 1 %-Vol.

CO₂-Abscheidung durch das Carbonate Looping Verfahren scheint durch eine Vielzahl verschiedener Anlagengeometrien und Betriebsarten möglich zu sein. Als relevant für die CO₂-

Abscheidung zeigen sich besonders die Karbonatortemperatur, die Anzahl der durchlaufenen Zyklen des Sorbens und die Feuchte des Rauchgases, das in den Karbonator eintritt. Bei Anlagen die dem Labormaßstab entwachsen (IFK 2, Endesa, TUD) zeigt sich die Tendenz die Apparate nicht aus Hochtemperaturstahl, sondern vollständig ausgemauert auszuführen. Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass mit steigender Anlagengröße nur noch zirkulierende Wirbelschichtreaktoren zum Einsatz kommen.

4 CO₂ als Produkt der Abscheidung

Durch die CO₂-Abscheidung an einem Großkraftwerksprozess fallen bedeutende Mengen an CO₂ an. Diese müssen abtransportiert und anschließend sicher eingelagert oder weiter verarbeitet werden. Die Möglichkeiten dazu werden im folgenden Kapitel dargestellt.

4.1 Transport von CO₂

Der Transport von Gasen über weite Strecken ist weltweit bereits vielfach erprobt worden. Besonders im Bereich des Transports von Erdgas existieren weitreichende Kenntnisse [76].

Im Bereich der CO₂-Verdichtung und dem Pipelinetransport existieren speziell in den USA Erfahrungswerte. Dort wird CO₂ bereits seit mehreren Jahren zur Verbesserung der Erdölförderung (vgl. Kapitel 4.2.4) eingesetzt [76].

CO₂ wird gemäß [76] entweder im flüssigen oder im überkritischen Zustand transportiert. In den meisten Fällen kommt der überkritische Transport zum Einsatz, da aufgrund des höheren Drucks weniger Kavitation in Pumpen und Kompressoren zu erwarten ist [77]. Dazu ist nach Abbildung 20 [76] eine Verdichtung auf mindestens 73,8 bar notwendig. In der Anwendung kommen allerdings höhere Kompressionsdrücke zum Einsatz. Der Enddruck hängt dabei von der Art des Transports und der späteren Speicherung bzw. Verwendung ab und bewegt sich zwischen 100 bar und 200 bar [78].

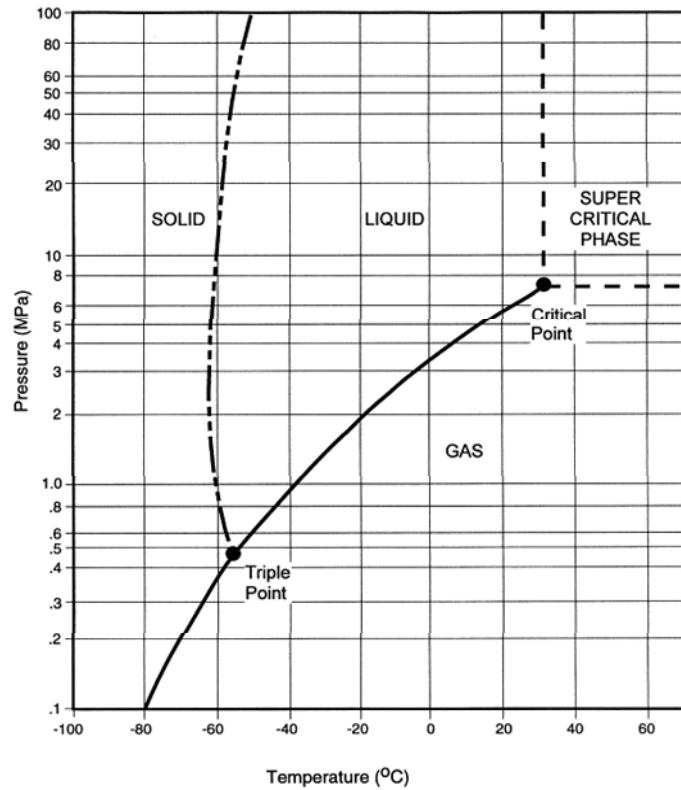


Abbildung 20: Phasendiagramm von CO₂ [76]

Für die Verdichtung eines Abgasstroms ergeben sich neben den Anforderungen an den Enddruck auch Ansprüche an die Reinheit des Gases. Besonders die Verbrennungsprodukte Wasser, SO_x und NO_x müssen gezielt entfernt werden, da ansonsten Korrosionsprobleme, infolge von Kondensationsvorgängen und der Bildung von sauren Lösungen, auftreten können [79]. Darüber hinaus können diese Spezies zu Reaktionen mit dem Hüllmaterial der späteren Lagerstätte führen, wodurch die sichere Verwahrung gefährdet wird [80].

Eine weitere Spezies die besonderer Beachtung bedarf ist Sauerstoff. Die Konzentration von Sauerstoff muss vor dem Transport auf bis zu 10 ppm reduziert werden [80]. Die Gründe dafür sind vielfältig, Sauerstoff ermöglicht Korrosionsvorgänge und begünstigt Reaktionen mit dem Hüllmaterial in der Lagerstätte. Außerdem könnte bei einer Verwendung des CO₂ zur Verbesserung der Ölförderung der Sauerstoff zu Verbrennungsreaktionen mit den geförderten Kohlenwasserstoffen führen [80].

4.1.1 Pipelinetransport

Bei der Klassifizierung von Pipelines wird in der Regel nach onshore und offshore Pipelines unterschieden. Einige Anforderungen die an onshore Pipelines gestellt werden sind beispielsweise [6]:

- Überbrückung von großen Distanzen (bis zu > 1000 km)
- Überwindung unterschiedlicher Terrains (Höhenprofil, Verlegung unterirdisch / oberirdisch)
- Widerstand gegen wechselnde Außentemperaturen und Wetterbedingungen
- Widerstand gegen seismische Aktivitäten
- Vermeidung eines Gasaustritts

Darüber hinaus ergeben sich für offshore Pipelines die Notwendigkeit für eine Korrosionsbeständigkeit gegen Salzwasser und ein erhöhter Umgebungsdruck bei einer Verlegung unter Wasser. Aufgrund dieser stark variierenden Auslegungsbedingungen unterscheiden sich die Kosten für die Errichtung und den Bau einer Pipeline zum Teil deutlich. So werden in [6] die Kosten pro Kilometer verlegter Pipeline mit 100.000 USD bis 1.600.000 USD beziffert. Als spezifische Kosten für den Transport von CO₂ über eine Strecke von 250 km werden 0,5 USD/t CO₂ – 8 USD/t CO₂ genannt. Tabelle 3 [77] gibt einen Überblick über die Kosten für den CO₂-Transport aufgeschlüsselt nach der Entfernung zwischen CO₂-Quelle und Speicher- bzw. Verwertungsort.

Tabelle 3: Durchschnittliche Kosten für CO₂-Transport nach Entfernung

Entfernung [km]	Durchschnittliche Kosten [€/t CO ₂]
<50	1
50-200	3
200-500	5
500-2000	10
>2000	30

4.1.2 Transport durch Frachtschiffe

Erfahrungen im Transport von verflüssigten Gasen bestehen besonders im Bereich von Erdgas. Typische Frachtschiffgrößen liegen hier bei Ladevolumina von 10.000 m³ - 40.000 m³ [81]. Bei den in [81] vorgeschlagenen Transportbedingungen von ca. -55 °C und einem Druck von 7-9 bar entspricht dies einer transportierten Masse von etwa 8 kt - 32 kt CO₂. Für Entfernungen von 250 km bis 2000 km ergeben sich gemäß [6] spezifische Kosten von 8 USD/t CO₂ - 18 USD/t CO₂.

4.1.3 Sonstige Transportmöglichkeiten

Als weitere Transportmöglichkeiten sind der Transport mittels LKW, mit Zügen, Binnenschiffen und in Form von Trockeneis zu nennen. Aufgrund der geringen Zuladung von LKW im Bereich von 10-40 Tonnen ist diese Variante für den Abtransport von CO₂ aus Kraftwerksprozessen ungeeignet. Der Transport in Form von Trockeneis scheint aufgrund der hohen Dichte des CO₂ auf den ersten Blick eine attraktive Variante zu sein. Allerdings ist die für den Transport benötigte Energiemenge aufgrund der aufwändigen Trockeneisherstellung, um fast 300 % größer als beim Pipelinetransport. Aufgrund dieser Tatsache spielt diese Möglichkeit nur eine Rolle sofern Trockeneis als Produkt benötigt wird [77]. Binnenschiffe und Züge weisen zwar im Vergleich zu LKW eine deutlich vergrößerte Ladekapazität auf (Züge bis 3000 t), allerdings sind diese Mengen im Vergleich zu den durch Kraftwerken emittierten Mengen deutlich zu klein. Diese Varianten eignen sich lediglich für Demonstrationszwecke oder als temporäre Lösung beispielsweise während eines Pipelinebaus [77].

4.2 Verwertung von CO₂

CO₂ kann in verschiedenen Zweigen der chemischen bzw. verfahrenstechnischen Industrie verwendet werden. Es dient der Lebensmittelindustrie als Rohstoff oder kommt beispielsweise bei der Herstellung von Harnstoff zum Einsatz. Weitere Möglichkeiten sind die Verbesserung der Erdöl- bzw. Erdgasförderung durch einbringen von CO₂ in die Bohrlöcher und eine Umwandlung von CO₂ in Methan, verbunden mit einer Einspeisung in das bestehende Erdgasnetz. Einige Verwertungsmöglichkeiten sollen im Folgenden vorgestellt werden. Es sei angemerkt, dass es weitere Möglichkeiten zur Verwertung von CO₂ gibt, beispielsweise als

Kühlmittel oder als Füllung von Feuerlöschern. Diese Möglichkeiten werden im Kapitel CO₂ als Industriegas zusammengefasst.

4.2.1 Verwertung in der chemischen Industrie

CO₂ dient in der chemischen Industrie für verschiedene Prozesse als Rohstoff. Die mengenmäßig bedeutendsten darunter sind [82]:

- Harnstoffproduktion (107 Mio. Tonnen CO₂ pro Jahr)
- Methanolproduktion (2 Mio. Tonnen CO₂ pro Jahr)

Weiterhin gibt es noch eine Reihe weitere Prozesse wie beispielsweise die Herstellung zyklischer Karbonate und von Salicilsäure die mit einem Jahresumsatz von einigen Zehntausend Tonnen CO₂ allerdings eine untergeordnete Rolle spielen [82]. Insgesamt können weltweit in der chemischen Industrie ca. 178 Mio. Tonnen CO₂ jährlich verwertet werden [82]. Angesichts eines globalen jährlichen Ausstoßes von 28 Mrd. Tonnen CO₂ im Jahr 2007 [82] ist der in der chemischen Industrie verwertbare Anteil von 0,6 % als gering einzuschätzen.

4.2.2 CO₂ zur Kraftstofferzeugung

CO₂ kann unter Zuhilfenahme von zusätzlicher Energie in verschiedene Kraftstoffe umgewandelt werden. Dies erscheint besonders dann sinnvoll, wenn diese zusätzliche Energie aus regenerativen Quellen wie beispielsweise Wind- oder Solarkraftwerken stammt. Das CO₂ ermöglicht es dadurch Energie aus stark schwankenden Quellen einzuspeichern. Es existieren verschiedene Möglichkeiten Kraftstoffe aus CO₂ herzustellen [83]:

- Herstellung von Synthesegas (CO, H₂) mit anschließender Fischer-Tropsch-Synthese
- Erzeugung von Methanol aus Synthesegas
- Direkte Produktion von Dimethylether
- Herstellung von Dimethylcarbonat aus Methanol und CO₂

Dimethylcarbonat und Methanol dienen dabei als Ersatz für gängige Ottokraftstoffe, wobei Dimethylether in Dieselfahrzeugen zum Einsatz kommen kann [83]. In [82] wird das Verwertungspotential von CO₂ zur Kraftstofferzeugung auf mindestens 1780 Mio. Tonnen

jährlich geschätzt, d.h. 6 % des anthropogen verursachten CO₂ können theoretisch weiterverarbeitet werden.

4.2.3 Methanisierung von CO₂

Über die Methanisierungsreaktion kann CO₂ in Verbindung mit H₂ zu Methan umgewandelt werden. Aufgrund des in Deutschland vorhandenen Erdgasnetzes steht ein Speicher mit einer Kapazität von 200 TWh zur Verfügung [84]. Bei einem angenommenen Heizwert von 35 MJ/kg entspricht das einem Speichervermögen von 20.600 Mio. Nm³ Erdgas. Gemäß Gleichung (19) [85] ergibt sich daraus ein Speichervermögen für bis zu 20.600 Mio. Nm³ CO₂, sofern nur synthetisches Erdgas eingespeist würde.



Daraus resultiert eine zu speichernde CO₂-Masse von etwa 40 Mio. Tonnen. Die deutsche Energiewirtschaft hat im Jahr 2010 ca. 350 Mio. Tonnen CO₂ emittiert [86]. Dies hat zur Folge, dass ein Anteil von bis zu 11 % im Erdgasnetz, in Form von synthetischem Erdgas, gespeichert werden kann. Um dies zu gewährleisten müssten allerdings ca. 7,3 Mio. Tonnen Wasserstoff, beispielsweise aus regenerativen Energiequellen, erzeugt werden.

4.2.4 Verbesserung der Erdöl- bzw. Erdgasförderung

Durch ein Einpressen von CO₂ kann die Ausbeute von Erdöl bzw. Erdgas aus Bohrlöchern verbessert werden. Die Förderung von Erdöl verläuft beispielsweise in den folgenden drei Stufen [87, 88]:

- Primäre Förderung
- Sekundäre Förderung
- Tertiäre Förderung

Die primäre Förderung findet allein aufgrund des in der Lagerstätte vorherrschenden Druckes statt. Bei der sekundären Förderung erfolgt eine Druckerhöhung in der Förderstätte durch ein Einleiten von Wasser. Durch die tertiäre Förderung, die sich an die primäre und sekundäre Förderung anschließt, wird durch die Einleitung verschiedener Gase oder Chemikalien die Oberflächenspannung und die Viskosität des Erdöls verringert. In Abhängigkeit der Tiefe und der Beschaffenheit des Bohrlochs kommen verschiedene Polymere, Stickstoff oder CO₂ zum

Einsatz. Durch die tertiäre Ölförderung lässt sich die Ausbeute der Förderstätte um 5-20 % verbessern [87].

Besonders in den USA besteht bereits eine breite Expertise im Bereich der Verbesserung der Erdölförderung durch CO₂-Injektion. Bis zum Jahr 2009 wurden in 13.000 Bohrlöcher bereits 600 Mio. Tonnen CO₂ gepresst und damit 245.000 Barrel Öl täglich gefördert [89].

In [90] wird das Potential der verbesserten Erdölförderung folgendermaßen abgeschätzt:

- Bis zu 320 Mrd. Tonnen CO₂ können dadurch gespeichert werden.
- Das Speichervolumen reicht aus, um 4300 Kohlekraftwerke mit einer Leistung von 1 GW für 40 Jahre zu betreiben.
- Dadurch können weitere 470 Mrd. – 1070 Mrd. Barrel Erdöl gefördert werden.

4.2.5 CO₂ als Industriegas

Unter der Kategorie Industriegas werden sämtliche weiteren Nutzungsmöglichkeiten von CO₂ zusammengefasst. Dazu zählen beispielsweise die Nutzung als Kühlmittel in Form von Trockeneis, die Befüllung von Feuerlöschern oder das Versetzen von Getränken mit Kohlensäure. Derzeit werden ca. 20 Mio. Tonnen CO₂ pro Jahr für diese Anwendungen benötigt [83].

4.2.6 Produktion von Mikroalgen

Aufgrund des schnellen Wachstums können einige Mikroalgen als wirksamer CO₂-Speicher verwendet werden. Im Rahmen der Photosynthese produzieren diese bei Sonneneinstrahlung aus CO₂ Sauerstoff. Die Algen können danach als Biomasse verstromt oder über verschiedene Prozesse in Biogas bzw. Biokraftstoffe umgewandelt werden. Die Produktion von Mikroalgen in CO₂-Atmosphären ist momentan noch Stand der Forschung, es können derzeit Mengen von 80-100 g Biomasse pro m² Reaktorfläche erzielt werden [82].

4.3 Lagerung von CO₂

Neben der Nutzbarmachung von CO₂ ist die Einlagerung in unterschiedliche geologische Formationen ein möglicher Entsorgungsweg. Erfahrung besteht in diesem Bereich

insbesondere in Verbindung mit der Verbesserung der Erdöl- und Erdgasförderung. So existieren Demonstrationsprojekte in Norwegen (Sleipner Field), in Algerien (In-Salah) und in Kanada (Weyburn). In Kanada beläuft sich die gespeicherte Menge auf 1-2 Mio. Tonnen CO₂ jährlich, in Norwegen und Algerien konnten bis zum Jahr 2005 jährlich etwa 1 Mio. Tonnen CO₂ eingespeichert werden [6]. Dabei wird angenommen, dass 99 % des eingebrachten CO₂ für mehr als 1000 Jahre sicher gespeichert werden. Es ist davon auszugehen, dass sich die Sicherheit der Speicherung mit der Speicherdauer erhöht, da CO₂ Lösungen mit dem umgebenden Wasser und chemische Reaktionen mit den umliegenden Gesteinen eingeht [6]. Gemäß [6] beläuft sich das weltweite Speichervermögen in den verschiedenen Formationen auf mindestens 1675 Gt CO₂, wobei der Autor anmerkt, dass auch verschiedene Studien existieren, die das Speichermögen um den Faktor zehn größer angeben, da die Obergrenze sehr schwierig bestimmbar sei.

4.3.1 Speicherung in stillgelegten Kohlebergwerken

CO₂ kann beispielsweise in stillgelegten Kohlebergwerken eingespeichert werden. In einigen sehr tief liegenden und wirtschaftlich nicht abbaubaren Kohleflözen kommen große Mengen an sog. Flözgas vor. Dieses Gas besteht zu großen Teilen aus Methan, das in der Kohle gespeichert ist. Wird CO₂ in ein Kohleflöz gepresst, so diffundiert es langsam in die Kohle und verdrängt das Methan. Eine Tonne kann dabei bis zu 25 Nm³ an Gas aufnehmen. Das aus der Kohle verdrängte Methan kann anschließend gefördert werden [6].

Das bisher bedeutendste Forschungsprojekt auf diesem Gebiet ist das Allison Pilotprojekt in New Mexico. Während der Laufzeit von sechs Jahren konnten dort 370.000 Tonnen an CO₂ eingeleitet werden. In dieser Zeit wurden 93.000 Tonnen Methan gefördert, wobei ca. 25.000 auf die CO₂-Injektion zurückzuführen sind. Die etwa 70.000 Tonnen CO₂ die durch die Verbrennung des Methans entstehen, reduzieren die eingespeicherte Menge auf einen Nettowert von ca. 300.000 Tonnen CO₂ [91]. Das Allison Projekt ist für 75 % der weltweiten Methanföderung aus Kohleflözen verantwortlich. Das dort gewonnene Methan hat einen Anteil von 5 % an der gesamten Fördermenge der USA [92].

Die Mengenangaben für die weltweite Speicherkapazität in Kohlebergwerken bzw. Flözen variieren sehr stark. In [6] wird ein Bereich von 3 Gt CO₂ bis 200 Gt CO₂ für die verfügbare Aufnahmefähigkeit angegeben.

4.3.2 Lagerung in salinen Aquiferen

Bei salinen Aquiferen handelt es sich um salzwasserführende Gesteinsschichten. Diese Gesteinsschichten sind porös. CO₂ wird in diese Gesteinsschichten eingebracht und in verschiedenen Phasen gespeichert. Ein Teil bleibt gasförmig, ein Teil wird im Wasser gelöst und ein weiterer Teil mineralisiert mit den umliegenden Gesteinsschichten. Um das CO₂ sicher speichern zu können bedarf es einer gasundurchlässigen Deckschicht oberhalb des Aquifers. Das Speichervermögen saliner Aquifere beläuft sich auf mindestens 1000 Gt CO₂ weltweit [6].

4.3.3 Lagerung in abgebauten Erdöl-/Erdgasfeldern

Die Speicherung von CO₂ in ausgebeuteten Erdöl- bzw. Erdgasfeldern bietet eine Reihe von Vorteilen. Zum einen wurde durch die dauerhafte Lagerung der dort vorhandenen Ressourcen über tausende von Jahren die inhärente Sicherheit bewiesen. Darüber hinaus wurden diese Formationen im Zuge des Erdöl-/Erdgasabbaus bereits umfassend charakterisiert. Zusätzlich existieren Modelle, die die Bewegung der Kohlenwasserstoffe in diesen Feldern beschreiben, die auf CO₂ übertragen werden können. Das Speichervermögen wird auf 675 Gt CO₂ bis 900 Gt CO₂ weltweit beziffert [6].

4.3.4 Speicherung in Ozeanen

Aufgrund der steigenden CO₂-Konzentration in der Atmosphäre nehmen die Ozeane große Mengen an CO₂ auf. In den letzten 200 Jahren wurden bereits 500 Gt CO₂ der anthropogen emittierten 1300 Gt CO₂ aufgenommen [6]. CO₂ könnte in Tiefen größer als 3 km in sog. CO₂ Seen unterhalb der Wasseroberfläche gespeichert werden. Dort würde es mehrere hundert Jahre dauern bis sich das CO₂ mit dem umgebenden Meerwasser vermischt. Die Auswirkungen auf die Flora und Fauna des Meeres sind bisher nicht vollständig geklärt [6].

5 Experimentelle Untersuchungen im 1 MW_{th} Maßstab

Zur Untersuchung des Carbonate Looping Verfahrens wurde eine Versuchsanlage im Maßstab von 1 MW_{th} errichtet. Die Leistung von 1 MW_{th} bezieht sich auf die Feuerungsleistung eines vorgeschalteten Kraftwerks. D.h. das Rauchgas, das bei einer Verbrennung von Kohle mit einer Leistung von 1 MW_{th} entsteht, wird in die Anlage eingeleitet. Mit Beginn der Planung handelte es sich um die weltweit größte Versuchsanlage zur Erprobung des Carbonate Looping Verfahrens. Mit dieser Anlage sollte erstmals der autotherme Betrieb des Verfahrens im Technikumsmaßstab nachgewiesen werden. Bisher bestehende Anlagen mussten entstehende Wärmeverluste stets durch eine elektrische Begleitheizung ausgleichen. Weiterhin neigen kleinere Anlagen aufgrund ihres geringeren Durchmessers zur Ausprägung andere Strömungsregimes. Die Untersuchung des Verfahrens stellt einen wichtigen Schritt zur großtechnischen Applikation des Verfahrens dar.

Nachdem die planerischen Arbeiten abgeschlossen waren, startete der Aufbau im Jahr 2009 und dauerte bis zum Jahr 2012 an. Begleitend zu den Aufbaumaßnahmen erfolgten Inbetriebnahmeschritte und erste Versuchsreihen sobald die benötigten Teilgewerke fertiggestellt waren. Im folgenden Kapitel wird die verwendete Anlagentechnik mit ihren Hauptkomponenten und der installierten Messtechnik vorgestellt.

5.1 Beschreibung der verwendeten Anlagentechnik

Die Versuchsanlage besteht aus drei Hauptkomponenten: Zwei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren die als Karbonator und Kalzinator agieren und einer Brennkammer die das zu reinigende Rauchgas erzeugt und somit das vorgeschaltete Kraftwerk simuliert. Die Konfiguration ist in Abbildung 21 dargestellt.

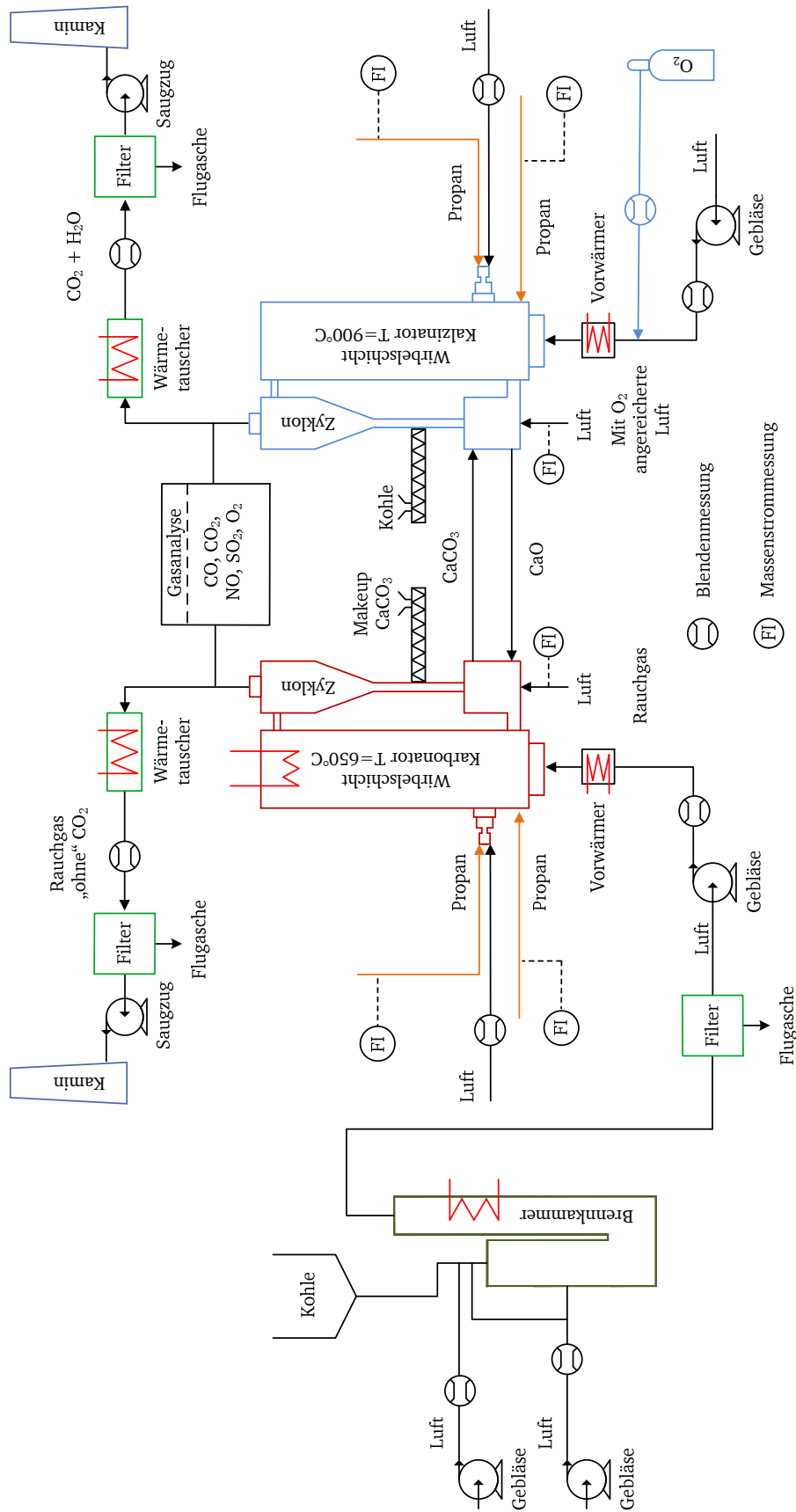


Abbildung 21: Fließbild der errichteten 1 MW_{th} Carbonate Looping Anlage

Die Kohlebrennkammer ist in der Lage Kohle mit einer Leistung von bis zu 1 MW thermischer Leistung zu verbrennen. Das dabei entstehenden Rauchgas wird nach einer Entstaubung durch einen Schlauchfilter von einem Gebläse angesaugt und in den Karbonator gedrückt. Es besteht die Möglichkeit das eintretende Gas durch einen elektrischen Vorwärmer auf bis zu 350 °C vorzuwärmen. Nach der CO₂-Abscheidung im Karbonator strömt das Gas über einen Zyklon zur Abscheidung von Feststoffpartikeln, einen Wärmetauscher zur Abkühlung auf ca. 200 °C und einen Schlauchfilter. Ein Saugzuggebläse hält den Abgastrakt kontinuierlich im Unterdruck (-1 mbar nach Zyklon). Über einen Kamin verlässt das Karbonatorabgas das System. Zur Abkühlung der Rauchgase, zur Abführung der Wärme in der Brennkammer und zum Wärmeentzug im Karbonator steht ein Kühlsystem mit einem Druck von 16 bar, einer Vorlauftemperatur von 110 °C und einer maximalen Rücklauftemperatur von 160 °C zur Verfügung. Die Wärme wird über einen im Außenbereich aufgestellten konvektiven Wärmeübertrager abgegeben, der in der Lage ist bis zu 2,2 MW an Wärme an die Umgebung abzuführen. Im Karbonator erfolgt der Wärmeentzug durch fünf verfahrbare Kühllanzen, die an der Oberseite des Reaktors eingebracht werden können, ihre maximale Eindringtiefe beträgt acht Meter. Das Einbringen der Kühllanzen ist während der exothermen CO₂-Einbindungsreaktion notwendig, um die Temperatur im Reaktor auf 650 °C zu regeln. Durch das vertikale Einführen beeinflussen die Lanzen die Temperaturverteilung im Reaktor, dementsprechend ist die Temperatur im oberen Bereich geringer als im unteren.

Der Kalzinator wird in einem Oxyfuel Modus betrieben. Er kann durch eine Zugabe von Luft, CO₂, O₂ und Dampf fluidisiert werden. Diese Gase können in verschiedenen Mischungsverhältnissen zur Verfügung gestellt werden. Während der in Kapitel 6 betrachteten Versuchskampagne kam beispielsweise mit Sauerstoff angereicherte Luft zum Einsatz. Im Anschluss an den Kalzinator befindet sich eine Abgasstrecke die mit der des Karbonators vergleichbar ist.

Darüber hinaus verfügen jeweils beide Wirbelschichtreaktoren über einen propanbetriebenen Anfahrbrenner und eine Propanlanze, die zum erstmaligen Aufheizen der Reaktoren benötigt werden. Die Leistung eines Brenners und einer Lanze beträgt jeweils 470 kW_{th}, d.h. es können bis zu 940 kW thermischer Leistung durch Propan in jeden Reaktor eingebracht werden.

Schließlich besteht noch die Möglichkeit verschiedene Feststoffe in die Reaktoren zu dosieren. Es existiert ein gravimetrisches Dosiersystem für Kalkstein, sodass wahlweise in einen der beiden Reaktoren bis zu 300 kg/h eingebracht werden können. Zur Kohledosierung wird ebenfalls ein gravimetrisches System verwendet, wodurch es möglich wird bis zu 150 kg/h Steinkohle in den Kalzinator einzudosieren. Die Kohle wird vor der Zufuhr zum Reaktor

aufgemahlen, sodass 99% des Kohlestaubs einen Durchmesser unterhalb von $90\ \mu\text{m}$ haben. Weitere $150\ \text{kg/h}$ Kohle können in die vorgeschaltete Brennkammer eingebracht werden.

Ein weiteres zentrales Element stellt ein Hochtemperaturschneckenförderer zwischen den beiden Reaktoren dar. Dieser zieht aus der Umlaufschleuse des Karbonators Feststoff ab und fördert ihn direkt in den Kalzinator. Durch die Veränderung der Drehzahl über einen Frequenzumrichter kann damit die zwischen den beiden Reaktoren ausgetauschte Menge an Feststoff eingestellt werden. Der Massenstrom ist zwischen ein und zehn Tonnen pro Stunde regelbar. Dieser Wert wurde vorab in Form einer Kennlinie für CaCO_3 ermittelt (Abbildung 22).

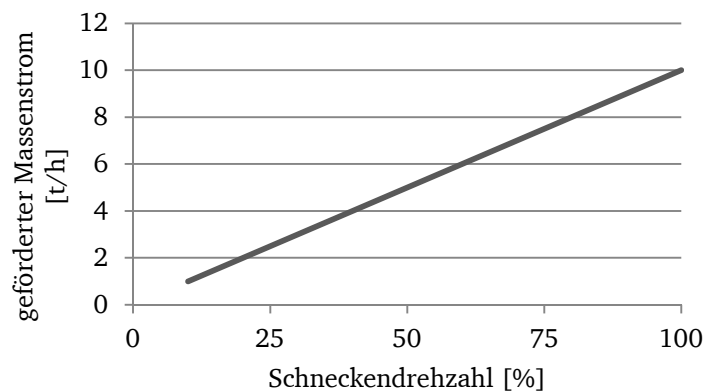


Abbildung 22: Kennlinie der Kopplungsschnecke

Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Stoffströme die den Reaktoren zugeführt werden können.

Tabelle 4: Zu den Reaktoren zuführbare Stoffströme

Stoffstrom (maximal)		Karbonator	Kalzinator
Luft über Düsenboden	Nm^3/h	1200	750
Brennerluft	Nm^3/h	350	350
CO_2	Nm^3/h	180	180
O_2	Nm^3/h	-	220
Dampf	kg/h	-	150
Propan	kg/h	37	37
Kalkstein	kg/h	300	300
Kohle	kg/h	-	150

Da die Versuche begleitend zur Errichtung der Anlage durchgeführt wurden existieren verschiedene Teilkonfigurationen. Die Teilkonfigurationen werden in Kapitel 6 in Zusammenhang mit den durchgeführten Versuchen erläutert.

Die Tabelle 5 zeigt einige geometrische Daten der verwendeten Wirbelschichtreaktoren.

Tabelle 5: Geometrische Daten der 1MW_{th} Versuchsanlage

	Karbonator (CFB 600)	Kalzinator (CFB 400)
Innendurchmesser	0,59 m	0,4 m
Außendurchmesser	1,3 m	1,0 m
Höhe	8,66 m	11,35 m

Abbildung 23 zeigt einen Schnitt durch die Versuchsanlage. Auf der linken Seite der Abbildung ist der Karbonator zu sehen, rechts der Kalzinator. Zusätzlich dazu sind die verbindenden Elemente wie die Kopplungsschnecke und die Umlaufschleusen dargestellt. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass die gesamte Anlage mit einer Feuerfestauskleidung versehen wurde, um Wärmeverluste zu minimieren. Lediglich die Kopplungsschnecke ist nicht ausgekleidet, diese ist wassergekühlt.

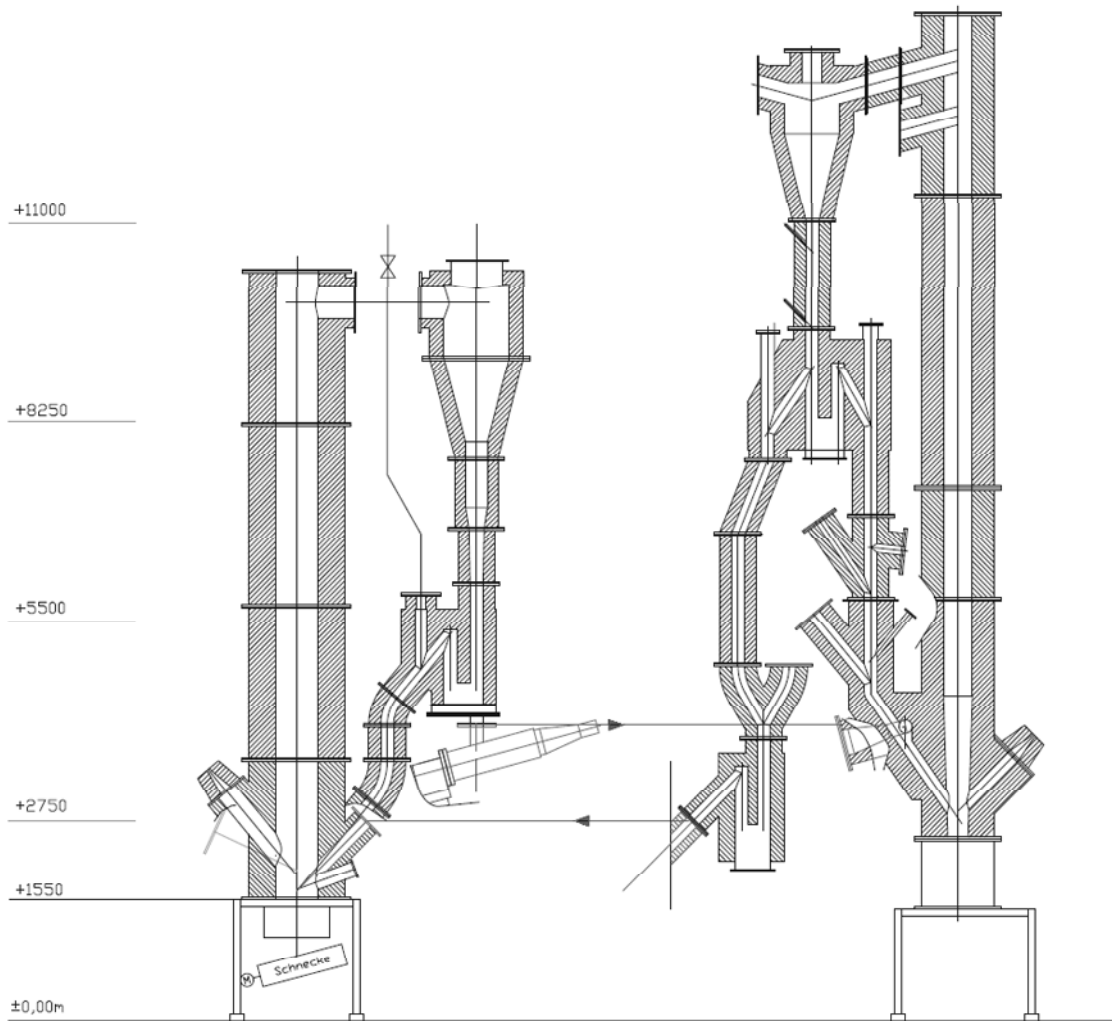


Abbildung 23: Schnitt durch die Versuchsanlage

Mit Hilfe von Abbildung 23 lässt sich der Feststoffumlauf zwischen den Reaktoren nachvollziehen. Abgas tritt in den Karbonator ein und trägt den darin befindlichen Feststoff aus dem Reaktor aus. Im nachfolgenden Zyklon findet die Trennung von Gas und Feststoff statt. Das Gas verlässt über das Tauchrohr und den nachgelagerten Abgastrakt das System, der Feststoff wird in die unterhalb des Zyklons angeordnete Umlaufschleuse eingebracht. Von dort aus kann ein Teil des Feststoffs rezirkuliert werden und der restliche Teil wird durch die Kopplungsschnecke in den Kalzinator eingetragen. Im Kalzinator erfolgt eine Fluidisierung durch ein Gemisch von Sauerstoff und Luft, das den Feststoff austrägt und zum Zyklon fördert. Von diesem Zyklon aus gelangt der Feststoff in eine erste Umlaufschleuse. Diese verfügt über zwei Abzweige, ein Ein- und Ausschalten der Fluidisierung in diesen Zweigen ermöglicht eine Aufteilung des Feststoffstroms zwischen Karbonator und Kalzinator. Der zum

Karbonator abgezweigte Strom wird über eine weitere Umlaufschleuse geführt, um einen Druckabschluss zwischen dem Karbonator und dem Kalzinatorzyklon zu gewährleisten. Dadurch wird eine Durchströmung des Kalzinatorzyklons, durch den konischen Bereich, entgegen der beabsichtigten Strömungsrichtung, vermieden.

5.2 Während der Versuche verwendeter Kalkstein

Bei dem verwendeten Sorbens handelt es sich um einen natürlichen Kalkstein der von der Firma Rheinkalk zur Verfügung gestellt wurde. Der Kalkstein wird im Bergbau gewonnen, anschließend mechanisch gereinigt und abgesiebt. Tabelle 6 zeigt die chemische Zusammensetzung des Kalksteins. Die chemische Analyse wurde von der Firma Rheinkalk durchgeführt.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Kalksteins

	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Anteil [%]	98	1,3	0,5	0,1	0,1

Während der Versuche kamen unterschiedliche Korngrößen zum Einsatz, es existieren zwei verschiedene Verteilungen. Während der diskontinuierlichen und der ersten Versuchskampagne kam Kalkstein 1 zum Einsatz, in allen darauffolgenden Kampagnen Kalkstein 2.

Tabelle 7: Kalkstein 1, „300-600 μm“

Größe [μm]	<200	200-315	315-500	500-630	630-710	>710
Anteil [%]	7,5	12,3	46,5	30,3	2,7	0,7

Tabelle 8: Kalkstein 2, „100-300 μm“

Größe [μm]	<63	63-125	125-200	200-300	300-355	>355
Anteil [%]	4,7	26,9	30,7	25,3	9,5	2,9

5.3 Verwendete Messtechnik im 1 MW_{th} Maßstab

Im folgenden Kapitel wird die verwendete Messtechnik in der 1 MW_{th} Versuchsanlage vorgestellt.

5.3.1 Messung der Volumenströme

In der Versuchsanlage kommen drei verschiedene Messprinzipien zur Massen- bzw. Volumenstrommessung zum Einsatz:

- Die Messung einer Druckdifferenz über einer definierten Querschnittsverengung beispielsweise an einer Blende oder einer Venturidüse
- Ein thermisches Verfahren an einem Massendurchflussregler
- Die Messung des Strömungswiderstands durch einen vertikal durchströmten Schwebekörperdurchflussmesser

Aufgrund der Vielzahl der Messstellen wird an dieser Stelle auf einer Zuordnung der Messstellen zu den einzelnen Prinzipien verzichtet und an entsprechender Stelle in Kapitel 6 erwähnt welches Messprinzip zum Einsatz kommt.

5.3.2 Messung der Temperatur

Die Temperaturmessung erfolgt in Gasströmungen durch Thermoelemente vom Typ N. Dabei werden sämtliche Ein- und Ausgangstemperaturen an den Reaktoren gemessen sowie die Temperaturdifferenzen über den Wärmetauschern. Zusätzlich dazu ist vor jedem Filter eine Messung zu finden, um Temperaturen außerhalb des Betriebsbereichs der Schlauchfilter zu vermeiden. Aufgrund der Größe der Wirbelschichtreaktoren sind entlang der Höhe mehrere Temperaturmessungen installiert, um die Verteilung entlang der Höhe erkennen zu können. Tabelle 9 gibt Aufschluss über den Ort der Messungen, die Messung im Luftkasten stellt die Eingangstemperatur dar.

Tabelle 9: Höhenverteilung der Temperaturmessungen in der 1 MW_{th} Versuchsanlage

	Karbonator (CFB 600)	Kalzinator (CFB 400)
Temperaturmessungen (Reaktorhöhe)	Eine im Luftkasten 0.25 m; 1.14 m; 5.1 m; 7.23 m	Eine im Luftkasten 0.28 m; 1.78 m; 7.04 m; 9.73 m

Abbildung 24 zeigt ein typisches Temperaturprofil für den Karbonator. Am untersten Punkt ist die Temperatur mit 664 °C etwa 7-8°C geringer als im mittleren Bereich. Dafür gibt es zwei Ursachen. Zum einen wird das verhältnismäßig kalte Rauchgas (ca. 350 °C) in den Reaktor eingeleitet und zum zweiten befindet sich auf dieser Höhe der Materialrücklauf aus der Umlaufschleuse, die sich aufgrund ihrer Anordnung unterhalb des Zyklons der Temperatur

am Reaktorausgang annähert (vgl. Abbildung 19). Mit steigender Reaktorhöhe sinkt die Temperatur weiter, da die Kühllanzen zur Wärmeabfuhr von oben in den Reaktor eindringen.

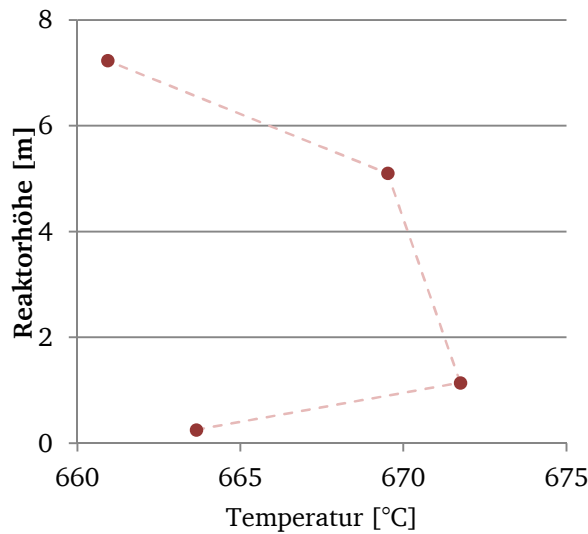


Abbildung 24: Exemplarisches Temperaturprofil für den Karbonator

5.3.3 Messung des Drucks

Die Druckmessungen erfolgen mit Differenzdrucksensoren, die nach dem Membranverfahren den Relativdruck zur Umgebung messen. Drücke werden in allen eintretenden Gasströmen sowie im Abgasstrang gemessen. Im Abgasstrang erfüllen die Druckmessungen eine Sicherheitsfunktion, da hier konstant ein leichter Unterdruck eingestellt wird, um eine Leckage zu vermeiden. Von besonderer Bedeutung sind die Druckmessungen in den Reaktoren, da diese Aufschluss darüber geben welche Feststoffmenge sich derzeit im Reaktor befindet. Tabelle 10 zeigt die Höhenverteilung der Drucksensoren in den Reaktoren. Zusätzlich dazu sind die Fallrohre unterhalb der Zyklone mit mehreren Druckmessungen ausgestattet, da diese Messungen den qualitativen Schluss zulassen, ob die Rohre mit Feststoff gefüllt sind.

Tabelle 10: Höhenverteilung der Druckmessungen in der 1 MW_{th} Versuchsanlage

	Karbonator (CFB 600)	Kalzinator (CFB 400)
Druckmessungen (Reaktorhöhe)	Eine im Luftkasten 0.14 m; 0.61 m; 2.13 m; 4.76 m; 8.08 m	Eine im Luftkasten 0.15 m; 0.85 m; 2.15 m; 4.59 m, 5.8 m; 10.11 m

Abbildung 25 zeigt ein exemplarisches Druckprofil entlang der Reaktorhöhe. Der Druck sinkt mit steigender Höhe, da sich im oberen Bereich weniger Feststoff befindet.

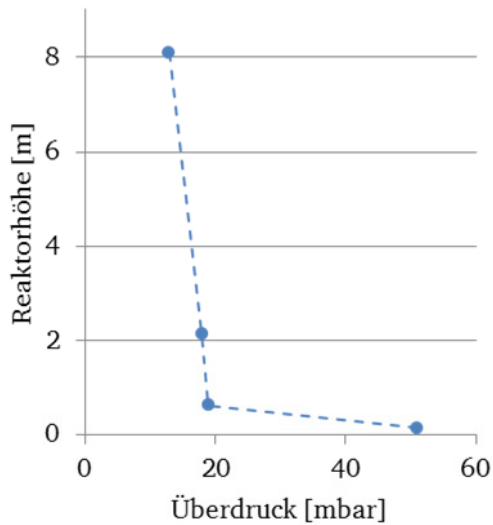


Abbildung 25: Exemplarisches Druckprofil im Karbonator

5.3.4 Messung der Gaszusammensetzung

Die Gaszusammensetzung wird jeweils im Abgastrakt der Wirbelschichtreaktoren unmittelbar nach dem Zyklon bestimmt. Zusätzlich dazu erfolgt eine Gasanalyse am Eintritt des Karbonators. Tabelle 11 gibt einen Überblick über die messbaren Gase inkl. des entsprechenden Messbereichs. Für einige Gase sind verschiedene Messbereiche vorhanden, diese sind jeweils einzeln in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 11: Messbare Gase in der 1 MW_{th} Versuchsanlage

Gas inkl. Messbereich	Karbonator ein	Karbonator aus	Kalzinator
CO [Vol. %]	0-1; 0-5	0-1; 0-5	0-5; 0-20
CO ₂ [Vol. %]	0-20; 0-100	0-20; 0-30	0-20; 0-100
NO [ppm]	0-250; 0-1000	0-250; 0-1000	0-250; 0-1000
SO ₂ [Vol. %]	0-1; 0-5	0-0,1; 0-0,4	0-1; 0-5
O ₂ [Vol. %]	0-5; 0-15; 0-25; 0-100	0-5; 0-15; 0-25; 0-100	0-5; 0-25
H ₂ [Vol. %]	-	-	0-20
CH ₄ [Vol. %]	-	-	0-2; 0-5
Rel. Feuchte [%]	-	-	0-100

Die Messung der Komponenten CO, CO₂, NO, SO₂ und CH₄ erfolgt über einen Infrarot Analysator der Firma ABB vom Typ Uras 26. Der Sauerstoffgehalt wird paramagnetisch durch einen Magnox 206, der Wasserstoffanteil durch eine Wärmeleitfähigkeitsmessung durch einen Caldos 27 bestimmt. Zur Bestimmung der relativen Feuchte wird ein kapazitives Messverfahren verwendet.

5.4 Abschätzung der Messungenauigkeit

In der vorhandenen Versuchsanlage sind zahlreiche Messsysteme installiert, um physikalische Größen wie Drücke, Temperaturen, Volumenströme oder Gaskonzentrationen zu messen. Einige dieser Messgrößen, wie beispielsweise Drücke oder Temperaturen werden direkt gemessen, d.h. das Messmittel liefert unmittelbar einen Wert für die entsprechende Größe. Bei anderen Größen wie dem Volumenstrom handelt es sich um indirekte Messungen, hier wird beispielsweise aus der Druckdifferenz an einer definierten Engstelle zusammen mit der vorliegenden Temperatur der Volumenstrom berechnet. Jedes dieser Messmittel verfügt über eine sogenannte Ungenauigkeit die häufig in Form eines relativen Fehlers angegeben wird. Dadurch ergibt sich, dass sämtliche Messwerte innerhalb dieses angegebenen Fehlers um den wahren Wert schwanken. Besonders bei indirekten Messungen müssen die Messungenauigkeiten sämtlicher Messmittel berücksichtigt werden. Hierfür existieren zwei Möglichkeiten:

- Addition der Messungenauigkeiten
- Annahme normalverteilter Messungenauigkeiten

Die Addition der Messgenauigkeiten stellt ein sehr konservatives Vorgehen dar, da bei einer Vielzahl von Einzelmessungen aus statistischen Gründen nicht jeder Messfehler das Ergebnis in die gleiche Richtung verändern wird. Aus diesem Grund wird in DIN 1319-3 [93] vorgeschlagen eine Normalverteilung des Messfehlers um den wahren Wert anzunehmen, d.h. die gleiche Anzahl der Messergebnisse liegt oberhalb und unterhalb des wahren Werts. Dadurch ergibt sich folgende Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (v_j - \bar{v})^2} \quad (20)$$

Die Standardabweichung s berechnet sich in diesem Fall aus der Anzahl der Messwerte n , dem einzelnen Messwert v_j sowie dem Mittelwert der Messwerte \bar{v} . Aus dieser Standardabweichung geht gemäß [93] folgende Unsicherheit des Einzelwertes hervor:

$$u(x_1) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (21)$$

Für eine indirekte Messung mit der Modellfunktion f^b muss eine Fortpflanzungsrechnung der Ungenauigkeiten durchgeführt werden. Hierfür muss die Modellfunktion nach der jeweiligen Messgröße differenziert und mit der entsprechenden Ungenauigkeit multipliziert werden. Dadurch kann die durch jede einzelne Messgröße verursachte Unsicherheit ermittelt werden. Diese ermittelten Unsicherheiten werden anschließend addiert. Da die Unsicherheiten voneinander unabhängig sind, wird durch ein quadrieren das Vorzeichen eliminiert um auszuschließen, dass sich die ermittelten Unsicherheiten gegenseitig aufheben. Einen Überblick über das Verfahren gibt Gleichung (22).

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (22)$$

Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten die Unsicherheiten für einzelne Messwerte berechnet werden. Da sich die Unsicherheiten für jeden Versuch unterscheiden, sich zeitlich verändern und von der Art der Mittelwertbildung abhängen, wird in Tabelle 12 ein Überblick über die maximal zu erwartenden Unsicherheiten gegeben (größte ermittelte Werte).

^b Die Modellfunktion f beschreibt die mathematische Abhängigkeit der zu ermittelnden Größe von den Messwerten. Ein Beispiel für diese Modellfunktion f ist die Berechnungsvorschrift für den Volumenstrom in Abhängigkeit von Temperatur und Druck an einer Messblende.

Tabelle 12: Maximale ermittelte Unsicherheiten

	Karbonator [rel. Fehler %]	Kalzinator [rel. Fehler %]
	Wert kleiner oder gleich	Wert kleiner oder gleich
Volumenstrom Primärluft	1	1
Volumenstrom Brennerluft	1	1
Volumenstrom Abgas	4	4
Volumenstrom CO₂	1	-
CO₂-Abscheidung	5	-

6 Versuchsdurchführung im 1 MW_{th} Maßstab

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Versuchsphasen durchgeführt. Sie lassen sich im Wesentlichen in Untersuchungen im diskontinuierlichen Betrieb und Untersuchungen im kontinuierlichen Betrieb unterscheiden. Auf die Ergebnisse der einzelnen Phasen wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

6.1 CO₂-Einbindung von Kalk im diskontinuierlichen Betrieb

Für den diskontinuierlichen Anlagenbetrieb wurde die Anlage in der in Abbildung 26 dargestellten Konfiguration betrieben. Der spätere Karbonator (CFB 600) wurde eingesetzt, um wechselweise CO₂ einzubinden und nach einer Temperaturerhöhung wieder freizusetzen. Hierfür standen der Anfahrbrüner, eine Lanze zur Einbringung von Propan, eine Mischstrecke für CO₂ und Luft sowie die Gasanalyse und der gesamte Abgastrakt des Reaktors zur Verfügung.

Es handelte sich hierbei um einen Teil der Inbetriebnahme des Systems. Das Ziel dieser Versuche bestand neben einem Test der Mess- und Anlagentechnik darin, die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse hinsichtlich der Verringerung der Abnahmefähigkeit von Kalkstein (vgl. Kapitel 2.3.3) zu validieren. Im Unterschied zu den bisher durchgeführten Versuchen ist die Dimension der Anlage deutlich vergrößert. Experimentelle Daten liegen zum Zeitpunkt dieser Arbeit nur für Anlagen mit einer thermischen Leistung im Bereich weniger kW und Durchmessern unterhalb von 100 mm vor, wie beispielsweise in [53] beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anlagengröße mit einer thermischen Leistung bis zu 1 MW und einem Durchmesser von 0,59 m betrachtet.

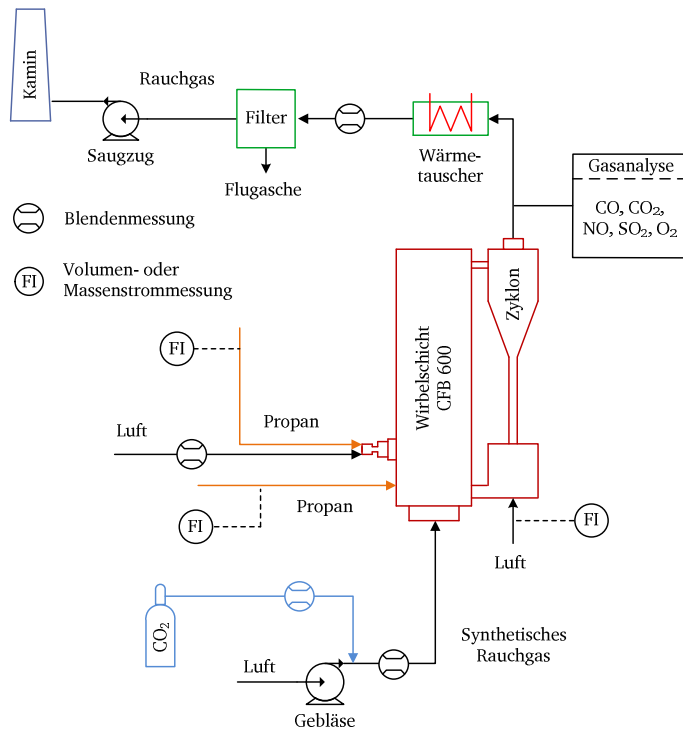


Abbildung 26: Teilkonfiguration der 1 MW_{th} Anlage für den diskontinuierlichen Betrieb

Der Reaktor wurde wechselweise zum Kalzinieren und Karbonisieren des Feststoffs verwendet und dabei verschiedene Messgrößen wie Temperatur, Druck und Gaskonzentrationen am Ausgang des Reaktors beobachtet. Die Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden zum Teil bereits in [23] veröffentlicht. Zu Beginn des Experiments wurde der Reaktor mit einer Feststoffmenge von etwa 275 kg Kalkstein beladen und aufgeheizt. Für diese Versuche wurde Kalkstein 1 aus Kapitel 5.2 in Tabelle 7 verwendet. Die mittlere Korngröße lag bei 430 μm . Da es sich bei der Initilladung um Kalkstein handelte, musste erst kalziniert werden bevor CO_2 eingebunden werden konnte. Als CO_2 Quelle zur späteren Einbindung wurde ein synthetisches Rauchgas verwendet, d.h. es wurde Luft in den Reaktor eingeleitet und CO_2 beigemischt. Die Prozessschritte zur Durchführung des Versuchs lauten im Einzelnen:

1. Karbonisierung bei 650 – 700 °C
2. Aufheizen auf 800 °C
3. Kalzinierung bei 750 – 800 °C
4. Abkühlen auf 700 °C
5. Neustart mit Schritt 1

Abbildung 27 stellt die notwendigen Schritte noch einmal in graphischer Form dar.

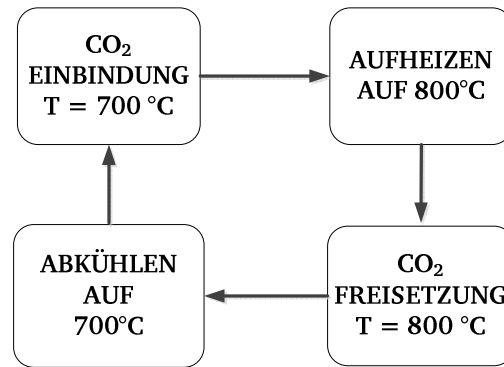


Abbildung 27: Schema der diskontinuierlichen Versuchsdurchführung

Phase 1 – Karbonisierung von CaO:

Im Ausgangszustand hat der Reaktor eine Temperatur von 650 – 700 °C. Als Bettmaterial liegt kalziniertes Material vor, d.h. ausschließlich CaO befindet sich im Reaktor. Zu Beginn des Experiments wird eine Mischung aus Luft und CO₂ in den Reaktor eingeleitet. Dadurch beginnt die exotherme CO₂ Einbindung und es kommt zu einem Temperaturanstieg im Reaktor. Zum Zeitpunkt dieses Experiments stand die direkte Reaktorkühlung durch die Kühllanlagen noch nicht zur Verfügung. Da die Reaktion reversibel ist, stellt sich ein Gleichgewicht ein, denn mit steigender Temperatur wird aufgrund des chemischen Gleichgewichts (vgl. Abbildung 12) immer weniger CO₂ eingebunden und dementsprechend weniger Wärme frei. Gleichzeitig bleibt die Wärmeabfuhr durch die zu- und abgeführten Gasströme konstant. Während der Einbindung von CO₂ steigt gleichzeitig der Bettdruck an, da CO₂ durch die Reaktion mit dem Bettmaterial in eine feste Phase übergeht, wodurch das Gewicht des Bettmaterials ansteigt.

Phase 2 – Aufheizen auf 800°C:

Um die Kalzinierung zu ermöglichen muss der Reaktor auf 800 °C aufgeheizt werden. Da der Reaktor vollständig ausgemauert ist, sollte die Temperaturerhöhung nicht mehr als 50 K pro Stunde betragen, um Schäden an der Mauerung zu vermeiden. Die Temperaturerhöhung wird durch eine Zufeuerung von Propan über den Anfahrbröner realisiert.

Phase 3 – Kalzinierung von CaCO₃:

Die Kalzinierung von CaCO₃ stellt eine endotherme Reaktion dar. D.h. es muss kontinuierlich die Reaktionswärme zur Verfügung gestellt werden, da sonst die Temperatur absinkt und die Reaktion zum Erliegen kommt. Die Wärmebereitstellung erfolgt über eine Zufeuerung durch den Anfahrbröner, wodurch sich eine konstante CO₂-Emission feststellen lässt, auch ohne

dass die Kalzinierung einsetzt. Durch die Feuerung mit dem Propanbrenner stellt sich eine CO_2 -Konzentration unterhalb von 10 % Vol. ein, wodurch die Kalzinierung bei knapp über 750 °C bereits beginnen kann, da hier das chemische Gleichgewicht im Bereich von 9 %-Vol. CO_2 liegt. Bei 800 °C ist das chemische Gleichgewicht etwa bei 22 %-Vol. CO_2 vorzufinden. Mit dem Einsetzen der Kalzinierung steigt die CO_2 -Konzentration sehr schnell, gegen Ende der Reaktion sinkt sie langsam auf das konstante Niveau der Brenneremissionen ab. Aufgrund der Freisetzung von CO_2 aus dem Bettmaterial und der damit einhergehenden Verringerung des Feststoffgewichts sinkt der Druck in der Wirbelschicht während der Kalzinierung ab.

Phase 4 – Abkühlen auf 700 °C:

Nach der vollständigen Kalzinierung beginnt der Abkühlvorgang des Reaktors. Die Brennerleistung wird reduziert, solange bis ein Temperaturniveau von ca. 650 °C erreicht ist. Im Anschluss daran wird erneut CO_2 zur Fluidisierungsluft gemischt, um CO_2 einbinden zu können und Phase 1 wird gestartet.

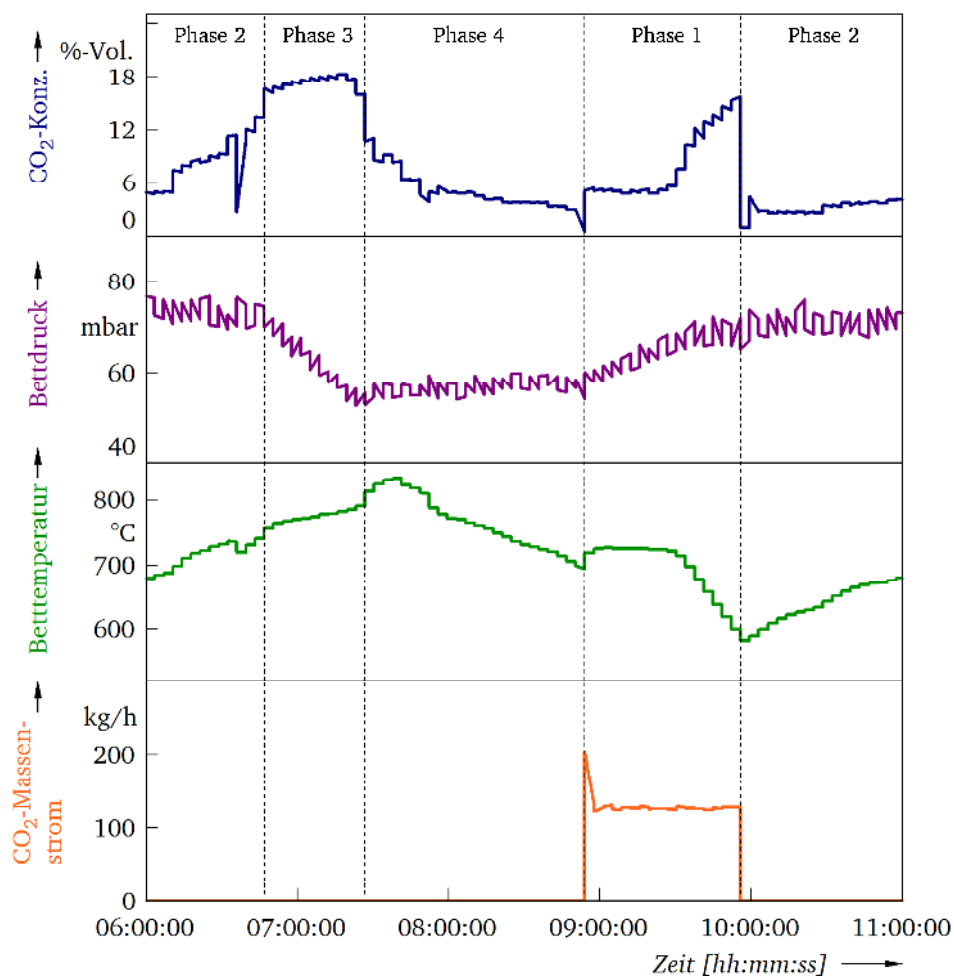


Abbildung 28: Ein kompletter Zyklus aus Kalzinierung und Karbonisierung

Abbildung 28 zeigt die bereits angesprochenen vier Phasen des Versuchs. Es wird ein Zeitraum von etwa fünf Stunden betrachtet. Der Versuch beginnt mit der Aufheizung des Reaktors, um die Kalzinierung des Bettmaterials einleiten zu können. Aufgetragen sind CO₂-Konzentration, Bettdruck, Betttemperatur und der CO₂-Massenstrom zum Reaktor. Erwartungsgemäß steigt während des Aufheizvorgangs die Temperatur und die CO₂-Konzentration im Abgas steigt leicht, da kontinuierlich die Brennerleistung erhöht wird, der Bettdruck bleibt unverändert. In der CO₂-Konzentration ist ein Ausschlag nach unten zu erkennen, dies stellt eine kurze Fehlfunktion des Anfahrbrenners dar. Im Bereich von 750 – 800 °C setzt die Kalzinierung des Bettmaterials ein. Dadurch fällt der Temperaturanstieg immer geringer aus, da mit steigender Temperatur mehr Bettmaterial kalziniert werden kann und dementsprechend mehr Wärme benötigt wird, um die endotherme Reaktion aufrecht zu erhalten. In dieser Phase sinkt der Bettdruck von ca. 75 mbar auf 55 mbar. Dies entspricht nach Gleichung (23) einer Verringerung des Bettmaterials von 56 kg, die in Form von CO₂ freigesetzt werden konnten.

$$\Delta p = \frac{mg}{A} \quad (23)$$

Dieser Wert dient allerdings nur als Abschätzung, da durch die Druckmessungen nur die Feststoffmenge oberhalb der Druckmessung berechnet werden kann. Da sich der Feststoff während der Kalzinierung von CaCO₃ in CaO mit anderen Fluidisierungseigenschaften wandelt, könnten sich die Feststoffmengen unterhalb der Druckmessung verändern. Aufgrund der geringeren Dichte von CaO ergeben sich geringere Lockerungs- und Austragungsgeschwindigkeiten im Vergleich zu CaCO₃. Einen Überblick über die geänderten Geschwindigkeiten gibt Tabelle 13 (jeweils beispielhaft für Partikel mit einem Durchmesser von 150 μm, bei Temperaturen von 650 °C). Die Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} berechnet sich gemäß [69] nach Gleichung (24), die Austragungsgeschwindigkeit u_t kann aus dem Gleichungssystem (25 – 27) berechnet werden [69].

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (24)$$

$$d_p^* = d_p \left(\frac{\rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right)^{1/3} \quad (25)$$

$$u^* = u_t \left(\frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_s - \rho_g)g} \right)^{1/3} \quad (26)$$

$$u^* = \left(\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744\Phi}{(d_p^*)^{1/2}} \right)^{-1} \quad (27)$$

Tabelle 13: Fluidisierungsgeschwindigkeiten von CaO und CaCO₃

	Lockerungsgeschwindigkeit [cm/s]	Austragungsgeschwindigkeit [m/s]
CaO	0,5	0,3
CaCO ₃	0,8	0,4

Die verwendete Druckmessung befindet sich gemäß Tabelle 10 in einer Höhe von 14 cm oberhalb des Düsenbodens, zusammen mit dem Durchmesser des Reaktors von 0,59 m ergibt sich daraus ein Volumen von 0,04 m³. In einer losen Schüttung (Dichte 1000 kg/m³) könnten hier bis zu 40 kg gespeichert sein.

6.1.1 Eine exemplarische Kalzinierungsreaktion

Eine numerische Integration über den in Abbildung 28 dargestellten Zeitrahmen über das Produkt aus Gaskonzentration, Dichte und Abgasvolumenstrom ergibt gemäß Gleichung (28) eine freigesetzte CO₂ Menge von 38 kg.

$$\int_{Start,Kalz}^{Ende,Kalz} \rho_{CO_2} c_{CO_2} \dot{V}_{Abgas} dt \approx \sum_{Start,Kalz}^{Ende,Kalz} \rho_{CO_2,i} c_{CO_2,i} \dot{V}_{Abgas,i} \Delta t \quad (28)$$

Die CO₂-Konzentration liegt mit 15-18 % Vol. nahe am chemischen Gleichgewicht, detaillierten Aufschluss darüber gibt Abbildung 29.

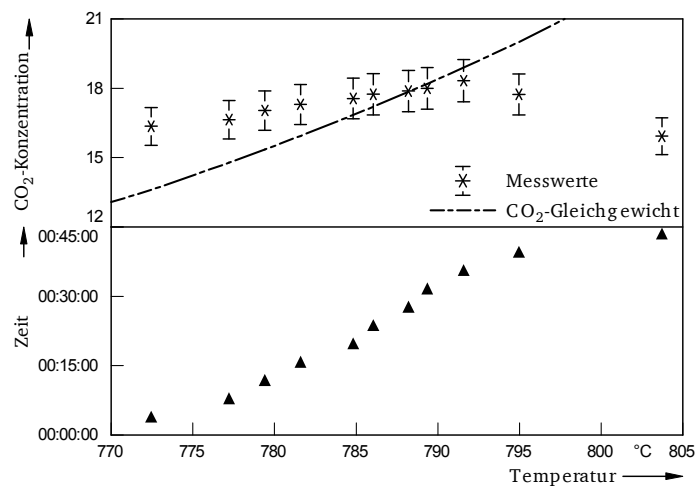


Abbildung 29: Gemessene CO₂-Konzentration und Gleichgewicht während der Kalzinierung

In Abbildung 29 ist ein Vergleich der gemessenen CO₂-Konzentrationen mit dem chemischen Gleichgewicht dargestellt. Bei der Konzentrationsmessung wurde analog zu dem in Kapitel 5.4 ermittelten Wert ein relativer Messfehler von fünf Prozent angenommen. Trotz des angesetzten Messfehlers ist zu erkennen, dass die gemessenen CO₂-Konzentrationen teilweise oberhalb des chemischen Gleichgewichts liegen. Die Ursache hierfür liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in der Anordnung des Anfahrbrenners begründet. Wie Abbildung 30 zeigt, ist der Brenner (Stutzen auf der linken Seite) unmittelbar am Wirbelschichtreaktor angebracht, wodurch die Flamme direkt in das Bett hineinragt. Dadurch kommt es im Bereich der Flamme vermutlich zu höheren Temperaturen als denen die durch das Thermoelement gemessen werden. Dementsprechend verschiebt sich das chemische Gleichgewicht zu höheren Konzentrationen.

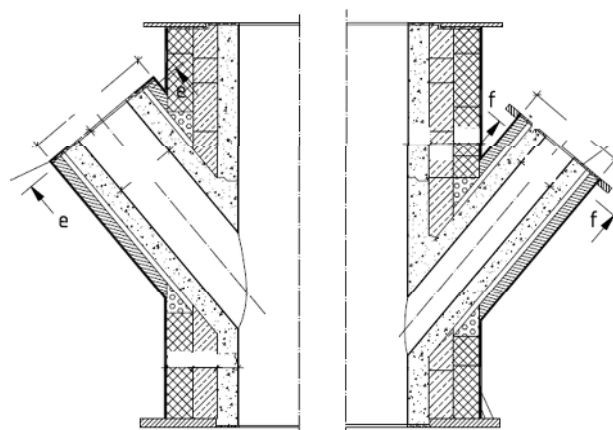


Abbildung 30: Technische Zeichnung eines Reaktors (CFB 600)

Neben der CO₂-Konzentrationen ist in Abbildung 29 auch noch der Zusammenhang von Versuchszeit und Temperatur aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass hier ein stetig steigender Zusammenhang besteht, d.h. während der Kalzinierung ist die Temperatur immer weiter angestiegen. Gegen Ende des betrachteten Zeitraums sinkt die gemessene CO₂-Konzentration unter die Gleichgewichtskonzentration. Dies ist auf die diskontinuierliche Versuchsdurchführung zurückzuführen, gegen Ende steht immer weniger CaCO₃ zur Verfügung, das tatsächlich kalziniert werden kann.

Als weitere Kontrollmöglichkeit zur Berechnung der entstandenen CO₂ Menge eignet sich eine Energiebilanz um den Reaktor. Abbildung 31 zeigt die zu betrachtenden Wärme- und Stoffströme, daraus geht unmittelbar die zur Verfügung stehende Wärmemenge für die Kalzinierung hervor.

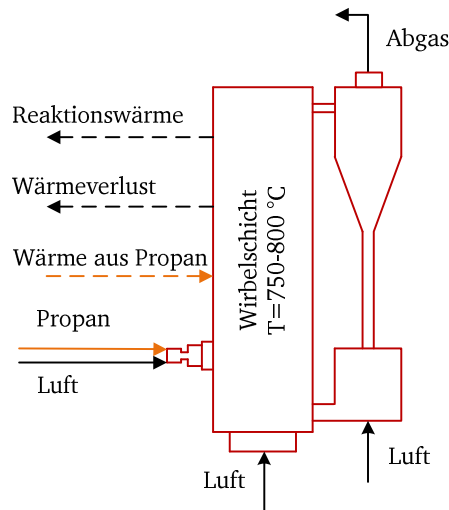


Abbildung 31: Energiebilanz um den Reaktor (während Kalzinierung)

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{Kalz} = & \sum \dot{m}_{i,ein} c_{p,ein} (T_{ein} - T_0) - \sum \dot{m}_{i,aus} c_{p,aus} (T_{aus} - T_0) \\ & + \dot{m}_{Propan} H_u - \dot{Q}_{Verlust} \end{aligned} \quad (29)$$

Der Wärmeverlust wird nach der Norm VDI 2055 [94] über den Verlust der Außenwand abgeschätzt. Dafür sind die Formeln (30) und (31) notwendig. Als Temperatur der Außenwand des Reaktormantels zur Umgebung wird 40 K angenommen. Dieser Wert deckt sich zum einen mit dem Auslegungsfall und zum anderen mit den Beobachtungen während des Betriebs der Anlage.

$$\dot{Q}_{\text{Verlust}} = \alpha_{\text{außen}} A_{\text{außen}} \Delta T \quad (30)$$

$$\alpha_{\text{außen}} = B + 0,09\Delta T \quad (31)$$

Tabelle 14 gibt einen kurzen Überblick über die berechneten Wärmemengen. Als Bezugstemperatur (T_0) wurde die Eintrittstemperatur der Gase gewählt.

Tabelle 14: Während der Kalzinierung anfallende mittlere Wärmemengen

	Wärme [kW]
Gasströme, eintretend	0
Gasströme, austretend	-90
Propanverbrennung	159
Wärmeverlust	-13
Kalzinierung	56

Wird hier eine numerische Integration (analog zu Gleichung (28)) über die für die Kalzinierung zur Verfügung stehende Wärmemenge durchgeführt, so kann diese dazu verwendet werden, um mit der notwendigen Reaktionswärme von 178,5 kJ/mol (vgl. Gleichung (10)) die dadurch entstehende Molmenge CO_2 zu berechnen. Aus der Molmenge ergibt sich über die Molmasse gemäß Gleichung (32) von 44 kg/kmol CO_2 unmittelbar die freigewordene Masse.

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{Q_{\text{Kalz}}}{\Delta H} M_{\text{CO}_2} \quad (32)$$

Über die Wärmebilanz lässt sich die ausgetriebene CO_2 Menge während der Kalzinierung zu 36 kg berechnen. Dieses Verfahren zeigt eine gute Übereinstimmung zu der Berechnung über die Gaskonzentration, die Unterschiede liegen innerhalb von 5%. Es sei angemerkt, dass die Grenzen der Kalzinierung nicht so scharf sind wie in diesem Kapitel dargestellt. Es kommt bereits zu einer Freisetzung während der Aufheizphase und zur einer weiteren Freisetzung während der Abklingphase, d.h. die hier angestellten Betrachtungen unterschätzen die gesamte freigesetzte CO_2 -Menge.

6.1.2 Eine exemplarische Karbonisierungsreaktion

In diesem Kapitel soll die Karbonisierungsphase aus Abbildung 28 betrachtet werden. Es ist zu erkennen, dass es ca. eine Stunde dauert bis der vorhandene Feststoff vollständig mit CO_2

gesättigt ist und die Ausgangskonzentration auf den am Reaktoreintritt aufgegebenen Wert von 17 %-Vol. ansteigt. Während dieses Zeitfensters steigt der Druck von etwa 60 auf 72 mbar, da CO₂ in das Bettmaterial eingebunden wird und somit analog zu den Ausführungen in Kapitel 6.1.1 das Gewicht und damit der Druckverlust steigt. Während der ersten halben Stunde der Karbonisierung bleibt die Temperatur sehr stabil auf einem Niveau von 700 °C. In diesem Fall hat sich ein Gleichgewicht von Wärmezufuhr- und Wärmeabfuhr aus der exothermen Reaktion und der Erwärmung der Gasströme eingestellt. In der zweiten Hälfte des betrachteten Zeitfensters sinkt die Temperatur ab, da eine kontinuierlich kleiner werdende Menge an reaktionsfähigen CaO zur Verfügung steht und immer weniger Wärme freigesetzt wird. Stellt man ähnliche Betrachtungen wie in Kapitel 6.1.1 an, so ergibt sich bezüglich der Bilanzierung der Wärmemengen das in Tabelle 15 dargestellte Ergebnis.

Tabelle 15: Anfallende Wärmemengen während der Karbonisierung

	Wärme [kW]
Gasströme, eintretend	0
Gasströme, austretend	-68
Wärmeverlust	-12
Karbonisierung	80

Aus diesen 80 kW die durch die exotherme Reaktion freigesetzt werden, ergibt sich ein mittlerer reagierender Molstrom von ca. 1,7 kmol/h CO₂. Zusammen mit der Versuchsdauer von etwas oberhalb von einer Stunde ergibt sich aus dieser Berechnung eine CO₂-Menge von 77 kg die eingebunden wird. Die Integration über die Gaskonzentrationen (analog zu Gleichung (28)) ergibt einen Wert von 69,5 kg. Damit liegen die Abweichungen im Bereich von 10 %. Die gesamte zugeführte CO₂-Menge beläuft sich hierbei auf 131 kg. Dementsprechend ist die CO₂-Einbindung bei 53-59 %. Beschränkt man diese Betrachtung auf die erste Hälfte des Versuchs in dem noch eine ausreichend hohe Menge an Sorbens zur Verfügung stand, so liegt die Einbinderate bei etwa 70 %. Dies entspricht etwa einer CO₂-Konzentration von 4,7 %-Vol. am Ausgang des Reaktors. Um die Qualität dieser Ergebnisse beurteilen zu können, soll in Abbildung 32 auf das chemische Gleichgewicht in diesem Zusammenhang eingegangen werden.

Abbildung 32 zeigt, dass CO₂-Konzentrationen in der Nähe des chemischen Gleichgewichts gemessen werden konnten. Die durchgehende Linie stellt den Verlauf des chemischen

Gleichgewichts dar, die Kreuze die entsprechenden gemessenen CO_2 -Konzentrationen. Vereinzelt liegen die Werte unterhalb des chemischen Gleichgewichts, hier muss eine Messungenauigkeit unterstellt werden. Die Fehler für die Messwerte unterhalb des Gleichgewichts liegen innerhalb eines Bandes von einem relativen Fehler von 5 %. Lediglich der letzte Wert oberhalb von $726\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt eine Abweichung von 7 %. Betriebliche Erfahrungen haben gezeigt, dass sich in der Absaugung der Gasanalyse große Mengen von Staub ansammeln. Es ist denkbar, dass hier noch eine Nachreaktion bei geringerer Temperatur mit dem abgesaugten Gas stattfindet, wodurch Werte unterhalb des Gleichgewichts gemessen werden können.

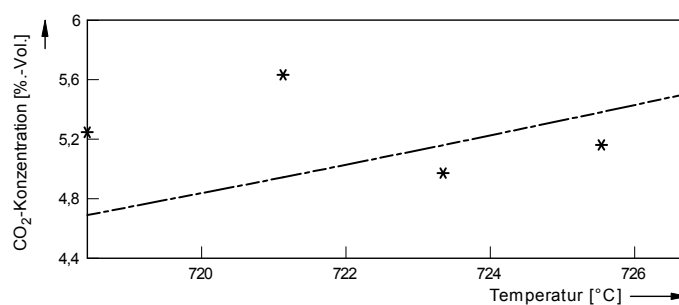


Abbildung 32: Gleichgewicht und gemessene Konzentration während einer Karbonisierung

6.1.3 Verlauf über mehrere Zyklen von Karbonisierung und Kalzinierung

Abbildung 33 gibt einen Überblick über den vollständigen Versuchszeitraum von 24 Stunden. Wie bereits in der Übersicht für einen einzelnen Zyklus sind CO_2 -Konzentration, Bettdruck, Betttemperatur und der CO_2 -Massenstrom zum Reaktor aufgetragen. In diesem Zeitfenster konnten sechs Karbonisierungen und Kalzinierungen durchgeführt werden. Während jeder Karbonisierungsphase wurde der gleiche Massenstrom von etwa 120 kg/h zugeführt, in den übrigen Phasen fand keine CO_2 -Zugabe statt. Die Temperatur variiert im betrachteten Zeitrahmen zwischen 550 und $850\text{ }^\circ\text{C}$, je nach Phase des Experiments. Zusätzlich kommt hinzu, dass sich im Vergleich der einzelnen Karbonisierungs- und Kalzinierungsreaktionen untereinander die Temperaturen leicht ändern, da zu der Zeit dieses Versuchs noch keine Möglichkeit zur Temperaturregelung (Wärmetauscher in der Wirbelschicht) zur Verfügung stand. Der Bettdruck unterliegt Schwankungen im Bereich von 40 - 90 mbar Überdruck. Phasen steigenden Bettdrucks stellen Karbonisierungsvorgänge dar, Phasen sinkenden Bettdrucks Kalzinierungsvorgänge. Insgesamt ist eine sinkende Tendenz des Bettdrucks festzustellen.

Dies liegt an der gewählten, diskontinuierlichen Betriebsweise. Aus dem Reaktor gehen kontinuierlich kleine Mengen an Feststoff verloren. Dafür gibt es mehrere Ursachen:

1. Durch die Bewegung der Partikel bei hohen Temperaturen entsteht ein mechanischer Abrieb.
2. Während der Kalzinierung werden die Partikel auseinander gesprengt [95].
3. Partikel fallen durch die Gaszufuhr in den Luftkasten des Reaktors.

Die beiden ersten Punkte tragen zu einer Verkleinerung der Partikelgröße bei. Die immer kleiner werdenden Partikel können schon bei geringen Gasgeschwindigkeiten aus dem Reaktor ausgetragen werden.

Wie auch die Temperatur ändert sich die CO₂-Konzentration während des gesamten Versuchs deutlich, sie bewegt sich im Bereich von 3-25 %-Vol. Ungefähr sechs Stunden lang wurde in diesem Versuch CO₂ eingebunden, weitere sechs Stunden CO₂ freigesetzt und die übrigen 12 Stunden wurden darauf verwendet die entsprechenden Temperaturbereiche anzufahren (Aufheiz- und Abkühlvorgänge).

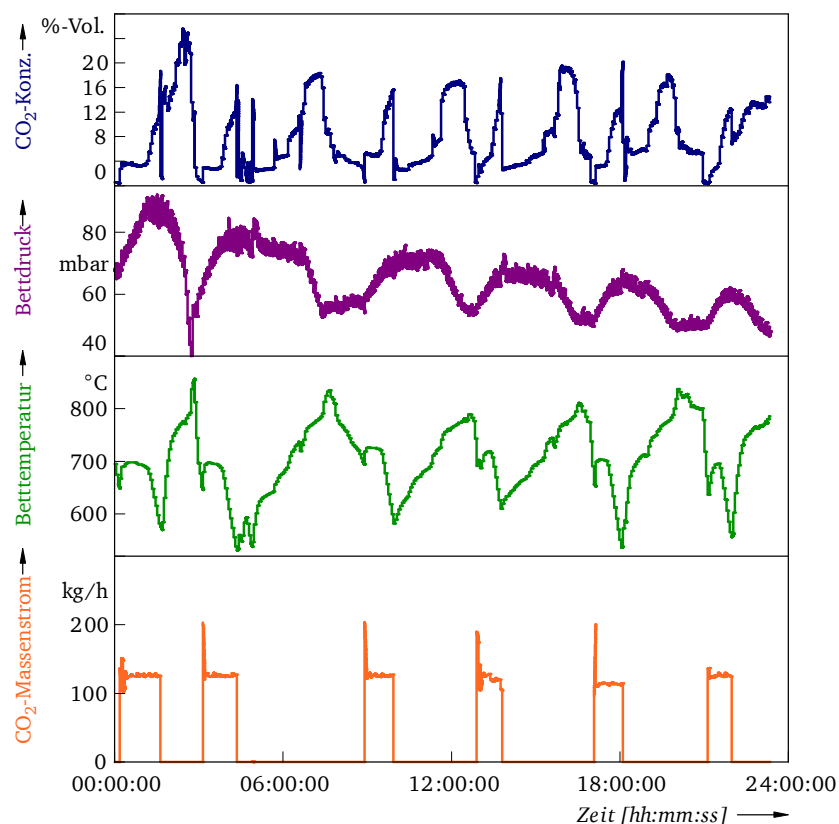


Abbildung 33: Sechs Zyklen von Karbonisierung und Kalzinierung

An diese Beobachtungen soll sich wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln ein Vergleich der erreichten CO_2 -Konzentration im Abgasstrang mit dem chemischen Gleichgewicht anschließen. Diese Gegenüberstellung ist in Abbildung 34 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich während der sechs Karbonisierungsphasen die Temperatur jeweils um einige Grad unterschieden hat, wodurch sich zum Teil deutliche Auswirkungen auf das chemische Gleichgewicht ergeben. Es sei angemerkt, dass hier Mittelwerte für etwa die erste Hälfte des jeweiligen Karbonisierungsvorgangs berechnet wurden, solange die Temperatur noch weitestgehend konstant blieb. In der zweiten Hälfte der Karbonisierung reichte die Wärmefreisetzung aus der exothermen Reaktion nicht mehr aus, um die Temperatur zu halten, es kam teilweise zu einem deutlichen absinken der Temperatur. Insgesamt lässt sich feststellen, dass Werte knapp oberhalb des chemischen Gleichgewichts erreicht werden konnten. Daraus lässt sich schließen, dass der Prozess im betrachteten Temperaturbereich nicht durch die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern hauptsächlich durch die Lage des chemischen Gleichgewichts und die Verfügbarkeit von Sorbentien limitiert wird.

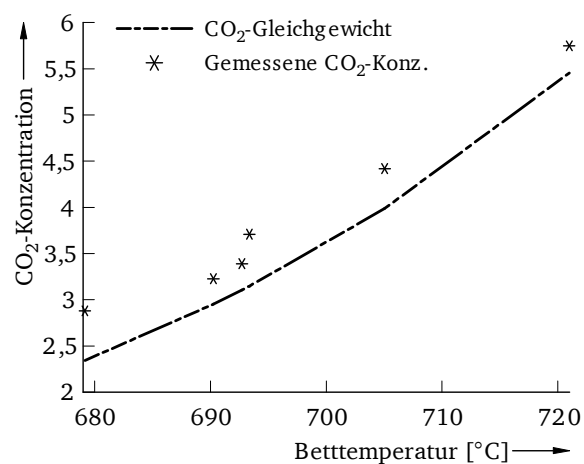


Abbildung 34: Mittlere gemessene CO_2 -Konzentrationen im Vergleich zum chemischen Gleichgewicht

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die wesentlichen Prozessdaten während der einzelnen Karbonisierungsphasen. Die zugeführte Luft- und CO_2 -Menge, Temperatur und der Druck im Reaktor sind als Messwerte dargestellt. Darüber hinaus sind berechnete Größen wie die CO_2 -Einbinderate, die eingebundene Menge an CO_2 und die Geschwindigkeit im Reaktor zu sehen. Es handelt sich jeweils um Mittelwerte über den in der Tabelle 16 aufgeführten Zeitraum. Über alle sechs Karbonisierungen lässt sich ein Druckabfall von 81 auf ca. 57 kg feststellen. Dies entspricht einem Materialverlust von 67 kg. Um diesen Verlust zu minimieren wurde während des gesamten Versuchszeitraums langsam die Geschwindigkeit von 1,5 m/s auf

1,2 m/s abgesenkt. Die eingebundene Menge an CO₂ sinkt kontinuierlich bis zur fünften Karbonisierung von 112 kg auf 56 kg. Dieses Verhalten war zu erwarten, da sich aufgrund der diskontinuierlichen Betriebsweise kontinuierlich das Inventar verringert und zusätzlich dazu eine Deaktivierung des verbleibenden Materials stattfindet (vgl. Kapitel 2.3.3). Während der sechsten Karbonisierung kommt es zu einem Anstieg der eingebundenen Menge an CO₂. Vergleicht man die Betriebsdaten während dieser Phase mit denen des restlichen Experiments, so ist dieser Anstieg nicht zu erklären. Es findet keine signifikante Änderung in Temperatur, Druck oder der Geschwindigkeit im Reaktor statt. Aus diesem Grund handelt es sich wahrscheinlich um einen Ausreißer in den Messungen. Die benötigte Zeit zur vollständigen Karbonisierung des Bettmaterials sinkt erwartungsgemäß während des gesamten Versuchs von etwa 90 Minuten auf 50 Minuten ab, aufgrund der immer geringer werdenden Menge an reaktionsfähigem Bettmaterial.

Tabelle 16: Betriebsdaten während der Karbonisierungen

Karbonisierung	1	2	3	4	5	6
Luft zum Reaktor [Nm³/h]	409	405	321	347	316	311
Geschwindigkeit [m/s]	1,5	1,5	1,3	1,3	1,2	1,2
Bettdruck [mbar]	81	74	65	62	60	57
Temperatur [°C]	674	656	697	687	652	652
CO₂-Zufuhr [kg/h]	126	128	128	125	116	126
CO₂-Einbindung [%]	62	58	52	57	53	64
CO₂ eingebunden [kg]	112	89	69	64	56	68
Zeit [h]	1,5	1,2	1,0	0,9	0,9	0,8

Abbildung 35 zeigt den an der Einbindung von CO₂ teilnehmenden, aktiven Anteil von CaO. Dieser ist über der Zyklenzahl aufgetragen. Er verringert sich dabei von etwa 63 % auf ca. 43 %. Qualitativ ähnelt dieser Verlauf dem in Kapitel 2.3.3 Abbildung 17 vorgestellten Verhalten, das in [56] in kleinerem Maßstab ermittelt werden konnte.

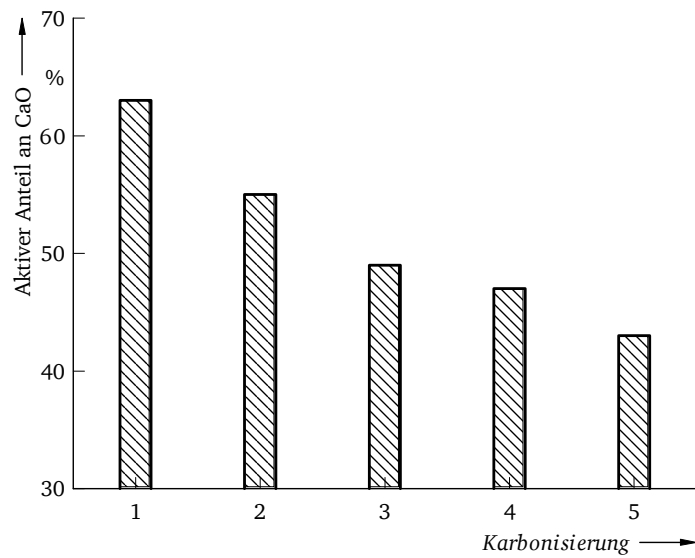


Abbildung 35: Molare Konversion von CaO während der Karbonisierungsphasen

6.2 CO₂-Einbindung von Kalk im kontinuierlichen Betrieb

Zur Untersuchung des kontinuierlichen Betriebs wurde die Konfiguration aus Abbildung 36 verwendet. Diese besteht aus beiden Wirbelschichtreaktoren ohne die vorgeschaltete Brennkammer. Das zu reinigende Abgas wurde hierbei wie auch im diskontinuierlichen Betrieb durch eine Mischung aus Luft und CO₂ ersetzt.

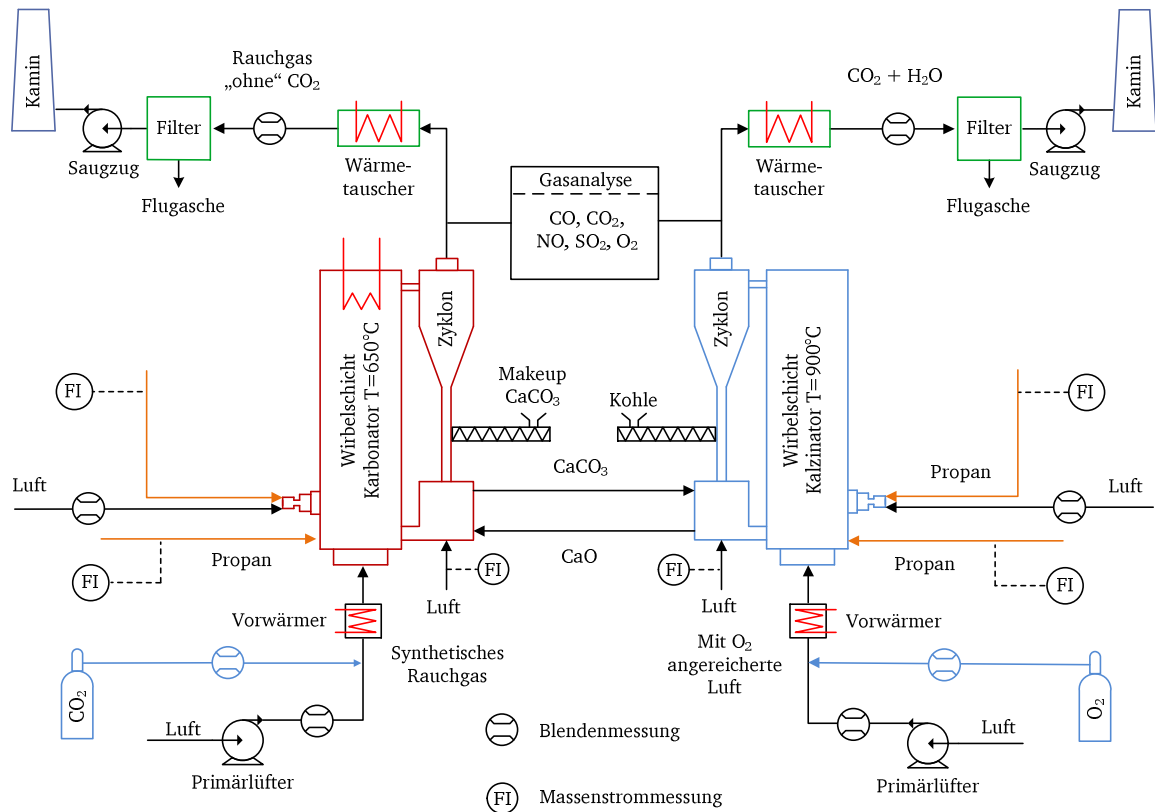


Abbildung 36: Teilkonfiguration der 1 MW_{th} Anlage für den kontinuierlichen Betrieb

Im Vergleich zum diskontinuierlichen Betrieb wurde die Konfiguration um einen zweiten Wirbelschichtreaktor ergänzt, der als Kalzinator agiert. Dieser Reaktor verfügt über eine dedizierte Abgasstrecke inkl. Gasanalyzesystem, eine Zufuhr von Sauerstoff, Dampf, Luft und CO₂ zur Fluidisierung des Reaktors sowie verschiedene Möglichkeiten zur Wärmeeinbringung. Er ist mit einem Anfahrbröner und einer Propanlanze zur Zugabe von Propan und einer gravimetrischen Dosierung zur Kohlezufuhr ausgestattet.

Es wurden mehrere Versuchskampagnen in dieser Konfiguration durchgeführt. Sie unterscheiden sich durch die Art der Wärmeeinbringung in den Kalzinator (Feuerung von Kohle oder Propan) und durch das verwendete Sorbens. So kommt teilweise vorbehandeltes, getempertes Material zum Einsatz und in anderen Versuchen wird frischer, unbehandelter Kalkstein eingesetzt. Bei getempertem Material handelt es sich um CaO, das in einem vorangegangenen Prozessschritt erzeugt wird. Hierfür wurde ein Reaktor mit Kalkstein beladen und durch eine Zufeuerung von Propan auf etwa 1000 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für ca. 30 Minuten gehalten. Während dieses Vorgangs finden Sinterungsvorgänge an der Partikeloberfläche statt. Dadurch erhöht sich die mechanische Stabilität der Partikel, infolgedessen reduziert sich der Materialverlust über die Zyklone der Reaktoren. Allerdings

verringert sich aufgrund der abnehmenden Oberfläche die Reaktionsfähigkeit der Partikel, es kann weniger CO₂ eingebunden werden.

Eine weitere wichtige Einflussgröße auf das Versuchsergebnis stellt der Feststofftransport zwischen den Reaktoren da. Für den Materialtransport von Karbonator zu Kalzinator steht wie in Kapitel 5.1 beschrieben ein Schneckenförderer mit variabler Drehzahl zur Verfügung. Für den Rücktransport von Kalzinator zu Karbonator wurde eine andere Konfiguration gewählt. Hierfür werden zwei hintereinander geschaltete Umlaufschleusen verwendet. Die Anordnung wird in Abbildung 37 gezeigt. Auf der linken Seite ist der Auslegungszustand zu sehen. Es ist zu erkennen, dass im Auslegungszustand beide Umlaufschleusen mit Feststoff gefüllt sein müssen, um einen Druckabschluss zwischen Zyklon und Reaktor sicherzustellen. Die Feststoffverteilung zwischen den beiden Reaktoren wird durch die Veränderung der Gasmengen zu den einzelnen Umlaufschleusen realisiert. Auf der Darstellung des Feststoffs der sich in der Wirbelschicht befindet wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

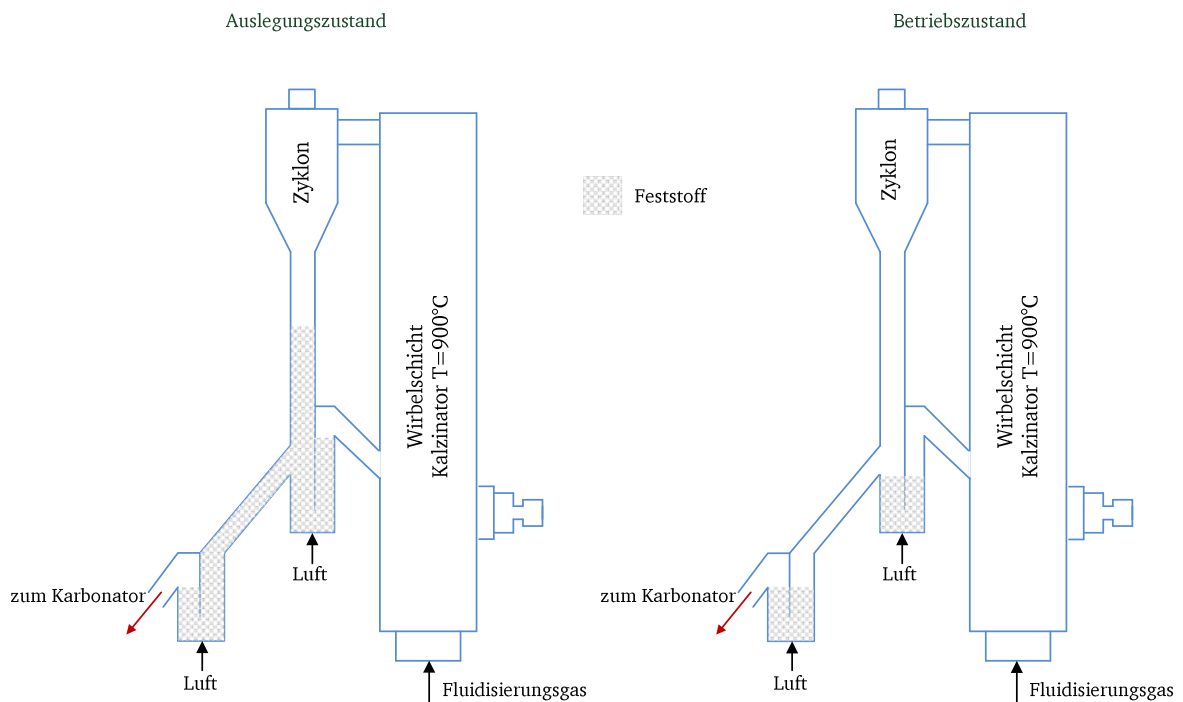


Abbildung 37: Kopplung des Kalzinators an den Karbonator (vereinfachte Darstellung)

Im Betrieb stellte sich jedoch häufig der in Abbildung 37 auf der rechten Seite gezeigte Fall ein. Aufgrund der Tatsache, dass der Ablauf zum Karbonator an der oberen Umlaufschleuse etwas niedriger angebracht ist, lief das Material bevorzugt über diesen Weg ab und die obere Umlaufschleuse entleert sich. Dadurch kam es zu einer Fehlströmung von Gas aus dem

Reaktor durch die Schleuse und der Zyklon wurde von unten angeströmt. Durch diese Fehlströmung kam es zu einer stark verminderten Abscheideeffizienz des Zyklons und damit einem vergrößerten Materialverlust. Dies hatte zu Folge, dass nur noch geringe CaO Mengen zum Karbonator transportiert werden konnten, wodurch die CO₂-Abscheidung zum Erliegen kommt. Um dieses Problem zu vermeiden, wurde die interne Rezirkulation des Kalzinators blockiert. Sämtliches Material, das aus dem Kalzinator ausgetragen wurde, wurde in den Kalzinator überführt. Dadurch war eine Beeinflussung der Verweilzeit im Reaktor lediglich über die Veränderung des Feststoffinventars möglich, allerdings war so ein dauerhaft stabiler Betriebszustand realisierbar.

6.2.1 Versuche mit propangefeuertem Kalzinator

Zur Untersuchung des Prozesses mit einem propangefeuerten Kalzinator wurden zwei Versuchszeiträume ausgewertet.

1. Zeitraum A: 11.07.2011-13.07.2011
2. Zeitraum B: 27.01.2012-29.01.2012

In beiden Versuchsreihen wurden die Experimente in der Konfiguration gemäß Abbildung 36 durchgeführt. Das Ziel des zweiten Versuchszeitraums bestand darin, die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zu validieren und den Prozess hinsichtlich einiger Punkte wie beispielsweise der Prozessführung und des Materialeinsatzes zu verbessern. Unmittelbar im Anschluss an Zeitraum B schloss sich eine Kampagne mit kohlegefeuerten Kalzinator an. Für die Versuche in Zeitraum A wurde der Kalkstein 1 aus Kapitel 5.2 in Tabelle 7 verwendet. Während des Zeitraums B kam Kalkstein 2 aus Kapitel 5.2 Tabelle 8 zum Einsatz.

Versuchszeitraum A

Tabelle 17 gibt einen Überblick über die Betriebsdaten der beiden Reaktoren. Eine besonders große Spanne ist für die Gasgeschwindigkeit im CFB 400 festzustellen. Dies liegt zum einen an der Änderung der zugeführten Gasvolumenströme und der Temperatur im Reaktor und zum anderen daran, dass der Reaktor konisch ausgeführt wurde, d.h. sein Querschnitt erweitert sich langsam über der Reaktorhöhe, bis er bei 2 m Höhe einen Durchmesser von 0,4 m annimmt. Die Daten werden in Abbildung 38 für den Karbonator und Abbildung 39 für den Kalzinator konkretisiert.

Tabelle 17: Betriebsdaten in Versuchszeitraum A

	Karbonator	Kalzinator
Temperatur [°C]	600-670	750-1000
Inventar [kg]	100-200	15-45
CO ₂ -Konz. am Eintritt [%-Vol.]	10-12	-
Thermische Leistung [kW]	-	600-700
Gasgeschwindigkeit [m/s]	3,5-5	5-10
CO ₂ -Einbindung [%]	75-85	-
Eingebundenes CO ₂ [kg]	9900	-

Abbildung 38 gibt in den betrachteten 65 Stunden detaillierten Aufschluss über die erzielten Betriebszustände. Die CO₂-Einbindung im Karbonator, CO₂-Konzentrationen am Ein- und Ausgang des Reaktors sowie Druck und Temperatur im Reaktor sind dargestellt. Hierbei wurde die Temperatur in einem Bereich von 600 bis 670 °C gehalten, der Druck bewegt sich zwischen 30 und 70 mbar Überdruck. Die CO₂-Konzentration am Reaktoreingang liegt zwischen 10 und 12 %-Vol. Nach erfolgter CO₂-Einbindung ergeben sich 2-4 %-Vol. im Abgastrakt des Reaktors, dementsprechend bewegt sich die CO₂-Abscheidung im Rahmen von 75-85 %. Die Abscheidung von CO₂ beginnt ca. 10 Stunden nach Versuchsbeginn, da ab diesem Zeitpunkt begonnen wird CO₂ zur Fluidisierungsluft des Karbonators beizumischen. Bis etwa 45 Stunden nach Versuchsbeginn ist ein leicht fallender Trend in der CO₂-Abscheidung erkennbar. Zu dieser Zeit kam ein sog. getempertes Sorbens zum Einsatz. Dabei handelt es sich um Kalk der bei Temperaturen von bis zu 1000 °C für ca. 30 Minuten gebrannt wurde. Dadurch steigt die mechanische Stabilität und der Materialverlust über die Zykclone des Systems sinkt, andererseits sinkt die CO₂-Aufnahmefähigkeit aufgrund der geringer werdenden Oberfläche ab. Mit der Zugabe von frischem Kalkstein ab ca. 45 Stunden nach Versuchsbeginn steigt die CO₂-Einbindung an.

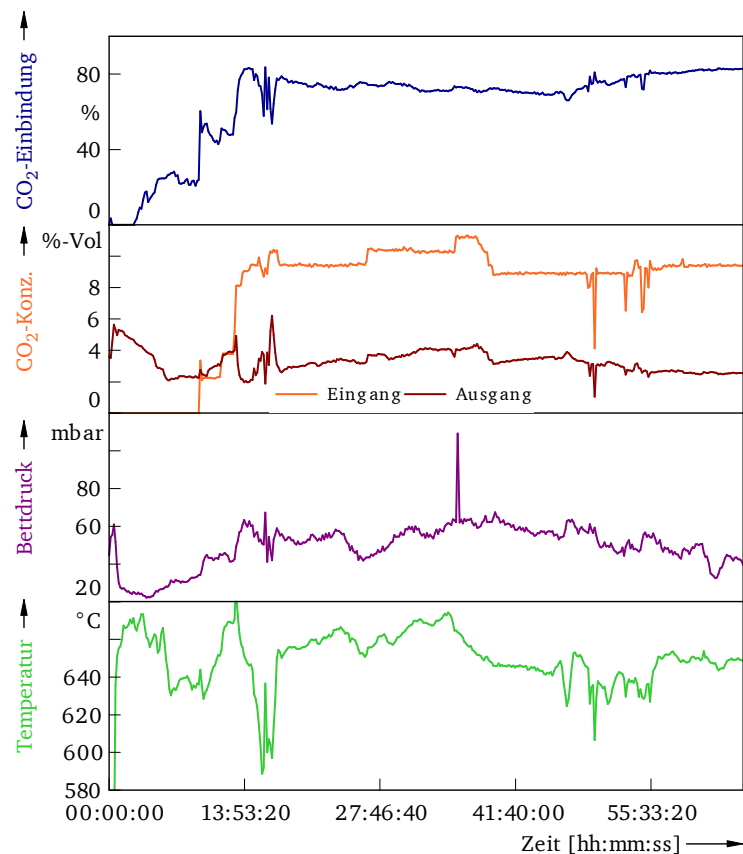


Abbildung 38: CO₂-Einbindung, Konzentration, Druck und Temperatur im kontinuierlichen Betrieb des Karbonators (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum A)

Im Diagramm sind einige Ausschläge zu erkennen, diese Besonderheiten sollen im Folgenden näher erläutert werden. Etwa 15 Stunden nach dem Beginn des Experiments ist ein schnelles Absinken der Temperatur im Reaktor zu sehen. Dieser Temperaturabfall wird von leichten Schwankungen im Bettdruck und einer erhöhten CO₂-Konzentration im Abgastrakt des Reaktors begleitet. Die Ursache für dieses Verhalten ist in einer kurzen Störung des Propanbrenners im Kalzinator begründet. Der Ausfall sorgte für ein zügiges Absinken der Temperatur im Kalzinator. Unmittelbar damit verbunden ist eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor, wodurch es aufgrund des verminderten Materialaustrages zu einem erhöhten Inventar und damit einem Druckanstieg kommt. Durch den verminderten Materialaustag wird weniger Sorbens in den Karbonator transportiert, weniger CO₂ kann eingebunden werden und die freigesetzte Wärmemenge wird reduziert. Die kurze Störung des Anfahrbrenners geht aus Einträgen in Versuchsprotokollen hervor und die Ereigniskette kann durch die Betriebsdaten des Kalzinators aus Abbildung 47 plausibilisiert werden.

Die ca. 35 Stunden nach Versuchsbeginn festzustellende Druckspitze stellt eine Abreinigung des entsprechenden Sensors dar. Weitere Ausschläge sind etwa 50 Stunden nach Versuchsbeginn zu erkennen. Zu dieser Zeit kam es zu einer Überhitzung des Druckluftkompressors was zu einem zeitweiligen Ausfall der Hilfsenergie für die Schnellschlussventile des CO₂ Tanks führte. Da diese Ventile aus Sicherheitsgründen bei einem Ausfall der Hilfsenergie schließen konnte kurzfristig kein CO₂ in den Karbonator eingeleitet werden.

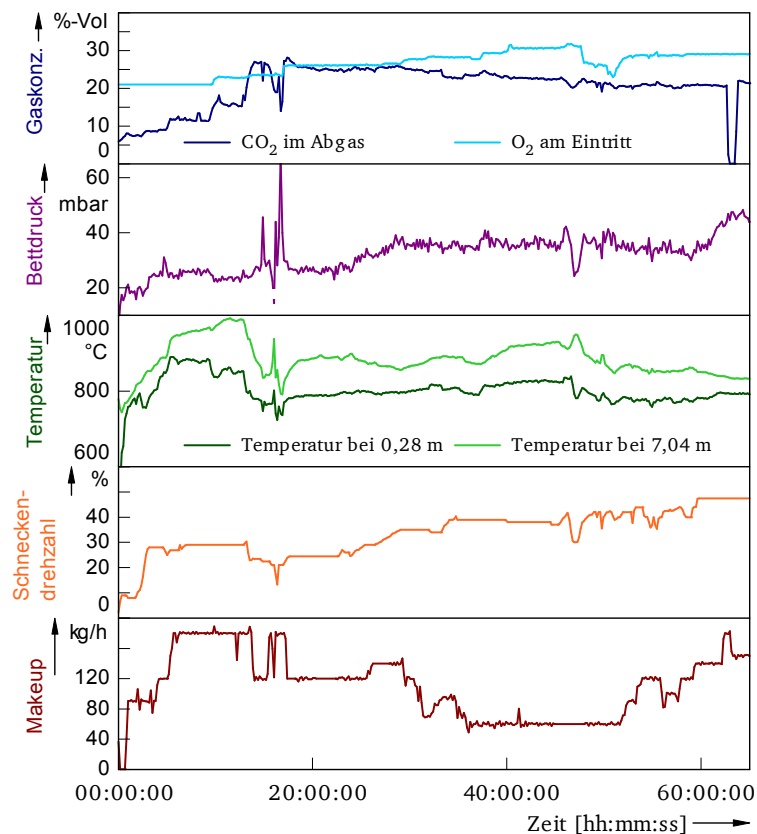


Abbildung 39: Gaskonzentrationen, Druck, Temperatur, Drehzahl der Kopplungsschnecke und Makeup im kontinuierlichen Betrieb des Kalzinators (Versuchszeitraum A)

Abbildung 39 stellt die Betriebszustände im Kalzinator dar. Wie bereits im Karbonator sind Druck, Temperatur und die CO₂-Konzentration am Reaktorausgang dargestellt. Darüber hinaus finden sich in dem Diagramm Werte für die Zufuhr des Makeups, die Drehzahl der Kopplungsschnecke und die Sauerstoff-Konzentration am Eingang.

Bei vollständigem Füllgrad der Förderschnecke verfügt diese über eine lineare Kennlinie mit einem maximal geförderten Massenstrom von 10 t/h Kalkstein. Demensprechend ergibt sich für den Bereich zwischen 30 und 40 % Drehzahl ein geförderter Massenstrom von 3-4 t/h.

Allerdings liegt im Reaktor eine Mischung aus gebranntem Kalk und Kalkstein vor, sodass dieser Wert nur eine Abschätzung liefert, der tatsächliche Massenstrom liegt darunter. Mit Hilfe der Schüttdichte von CaCO_3 ($\rho_{\text{sCaCO}_3}=1150 \text{ kg/m}^3$, eigene Messung) und CaO ($\rho_{\text{sCaO}}=850 \text{ kg/m}^3$, eigene Messung) sowie der Annahme dass ca. 80 % des Inventars aus gebranntem Kalk bestehen (vgl. Abbildung 17) ergibt sich ein verringerter Massenstrom von 2,4-3,2 t/h. Der variable Füllgrad der Schnecke kann hiermit nicht berücksichtigt werden.

Es erfolgte im Betrieb eine Sauerstoffanreicherung auf bis zu 35 %-Vol., um die Luftmenge zurücknehmen zu können und damit die Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor zu reduzieren. In dieser Abbildung sind zwei Temperaturverläufe auf unterschiedlichen Höhen dargestellt, da die Temperatur mit zunehmender Höhe ansteigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit der Ausbrand des Brennstoffs erst im oberen Bereich des Reaktors erfolgt. Die kurze Fehlfunktion des Anfahrbrenners ist hier ebenfalls erkennbar, es ist zu sehen, dass die Temperatur zu sinken beginnt, worauf unmittelbar der Druck steigt. Daraufhin wächst die Feststoffsäule im Reaktor bis zur Öffnung des Schneckenförderers, wodurch die Schnecke gegen eine Materialsäule fördern muss, sodass sich die Drehzahl langsam reduziert. Dadurch fällt der Druck im Reaktor wieder ab und es wird Material in der Umlaufschleuse oberhalb des Schneckenförderers eingespeichert. Dies hat zur Folge dass sich der Kalzinator langsam entleert und sobald die Öffnung des Schneckenförderers wieder freigegeben wird steigt dessen Drehzahl und Material wird in den Reaktor gefördert. Mit einem Neustart des Brenners normalisiert sich der Betriebszustand.

Versuchszeitraum B

Während der zweiten Versuchskampagne (Versuchszeitraum B) wurden vergleichbare Betriebsbedingungen hergestellt. Der komplette Zeitraum umfasst vier Tage, allerdings wurde der Betrieb zwischenzeitlich für die Inbetriebsetzung der Kohledosierung zum Kalzinator unterbrochen, sodass zwei stabile Betriebsbereiche von jeweils 12 Stunden betrachtet werden konnten. Tabelle 18 gibt einen ersten Überblick über die gesamten vier Versuchstage.

Tabelle 18: Betriebsdaten in Versuchszeitraum B

	Karbonator	Kalzinator
Temperatur [°C]	620-660	750-950
Inventar [kg]	120-230	20-60
CO ₂ -Konz. am Eintritt [%-Vol.]	9-11	-
Thermische Leistung [kW]	-	400-550
Gasgeschwindigkeit [m/s]	2,2-3,3	5-8
CO ₂ -Einbindung [%]	75-90	-
Eingebundenes CO ₂ [kg]	11900	-

Detaillierten Aufschluss über die erzielten Betriebsdaten wird in Abbildung 40 bis Abbildung 43 gegeben. Diese beschreiben die Betriebsdaten in Karbonator und Kalzinator während der zwei stabilen Betriebsbereiche von jeweils 12 Stunden. Für den Karbonator sind jeweils die CO₂-Einbindung, die CO₂-Konzentrationen am Ein- und Ausgang des Reaktors sowie der Bettdruck und die Temperatur im Reaktor angegeben. Die Zustände im Kalzinator werden ebenfalls durch die Angabe des Bettdrucks und der Temperatur, die Sauerstoffkonzentration am Reaktoreintritt, die CO₂-Konzentration am Reaktorausgang und die Drehzahl der Kopplungsschnecke angegeben.

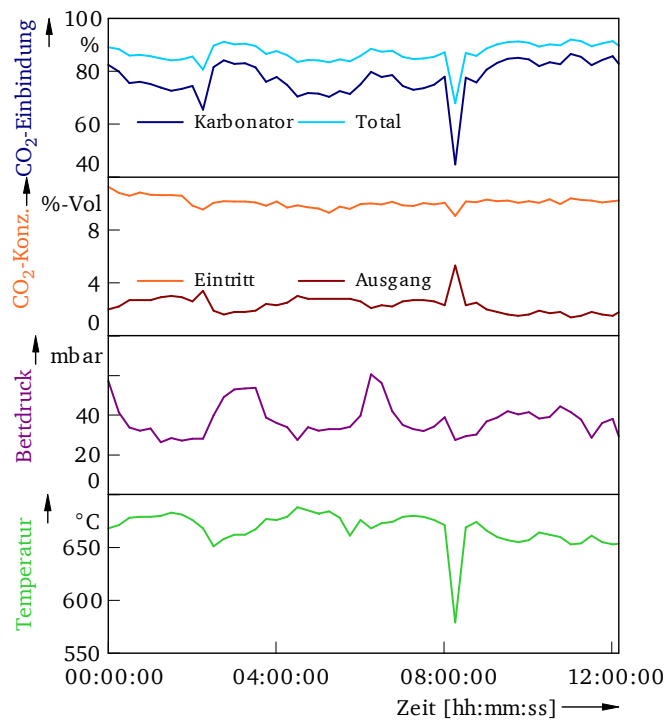


Abbildung 40: CO₂-Einbindung, Konzentration, Druck und Temperatur im kontinuierlichen Betrieb des Karbonators (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum B.1)

In Abbildung 40 ist zusätzlich zu der CO₂-Abscheidung im Karbonator auch die Gesamtabscheidung (Total) des Prozesses angegeben. Die gesamte CO₂-Abscheidung ergibt sich aus der Einbindung im Karbonator und der Oxyfuel-Feuerung im Kalzinator, da sämtliches CO₂, das aus der Verbrennung im Kalzinator hervorgeht ebenfalls eingebunden wird. Einen weiteren Anteil leistet die Erstkalzinierung des Make-ups. Gleichung (33) zeigt die entsprechende Berechnung.

$$X_{CO_2, total} = \frac{\dot{m}_{CO_2, Kalz, aus}}{\dot{m}_{CO_2, ein} + \dot{m}_{CO_2, Kohle} + \dot{m}_{CO_2, Make-up}} \quad (33)$$

Wie bereits in Versuchszeitraum A konnten hier Einbinderaten von etwa 80 % im Karbonator erzielt werden. Betrachtet man die Gesamtabscheidung so ergibt sich, dass 90 % des entstehenden CO₂ abgetrennt werden können. Eine Besonderheit stellt der Ausschlag bei ca. acht Stunden nach Versuchsbeginn dar. Hier sammelten sich im Karbonatorzyklon größere Materialmengen an, die nicht mehr in den Kalzinator überführt werden konnten. Dadurch wurde vom Kalzinator kein frisches Sorbens zur CO₂-Einbindung mehr geliefert, wodurch die Reaktion zurückgeht und die Temperatur sinkt, da aufgrund der exothermen Reaktion weniger Wärme freigesetzt wird. Der Ausschlag ist ebenfalls in Abbildung 41 zu sehen.

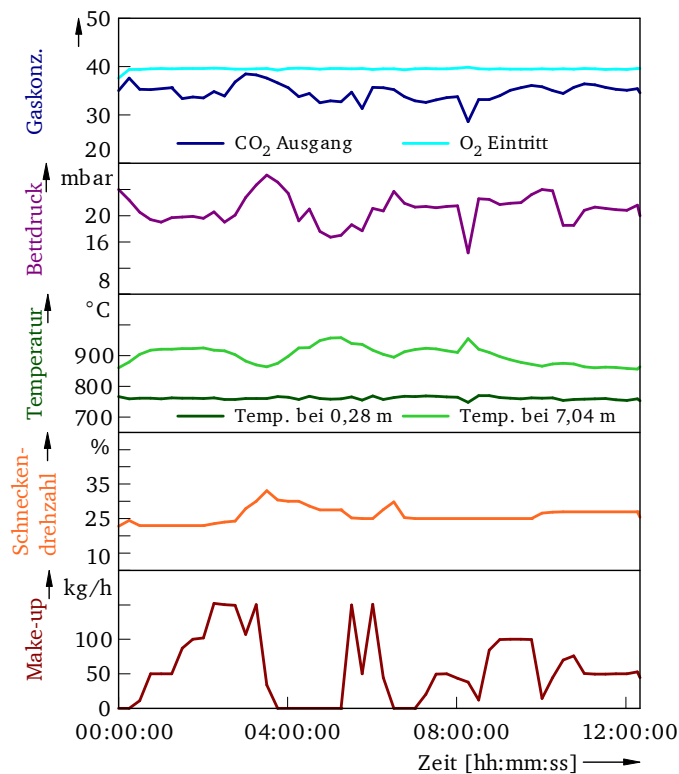


Abbildung 41: Gaskonzentrationen, Druck, Temperatur, Drehzahl der Kopplungsschnecke und Make-up im kontinuierlichen Betrieb des Kalzinators (Versuchszeitraum B.1)

In Abbildung 41 ist zu erkennen, dass ca. 8 Stunden nach Versuchsbeginn die CO₂-Konzentration am Ausgang und der Bettdruck im Reaktor zurückgehen. Dies deutet daraufhin, dass kein CaCO₃ mehr in den Reaktor transportiert wurde aus dem CO₂ freigesetzt werden kann. Ein weiteres Indiz dafür sind die Bewegungen in den Temperaturverläufen. Die Temperaturmessung bei 0,28 m befindet sich unterhalb des Anfahrbrenners der zur Wärmeeinbringung in den Reaktor genutzt wird. Dadurch ergibt sich, dass Feststoff im Reaktor vorhanden sein muss, um Wärme, entgegen der Strömungsrichtung des Gases, zu dieser Temperaturmessung zu transportieren. Im oberen Bereich des Reaktors steigt die Temperatur hingegen an, da die endotherme Kalzinierungsreaktion aufgrund des Mangels an Feststoff zurückgeht und die Wärmeeinbringung konstant bleibt.

Die Darstellung von Versuchszeitraum B.2 beginnt mit Abbildung 42. In der Anfangsphase des Experiments wird der Reaktor aufgefüllt, dadurch steigt der Druck an. Weiterhin ist zu sehen, dass die CO₂-Abscheidung und die Reaktortemperatur sehr stark zueinander korreliert sind.

Dies ist besonders zwischen null und vier Stunden zu sehen, dort folgt die CO₂-Abscheidung sehr deutlich der Temperaturänderung von etwa 10 K.

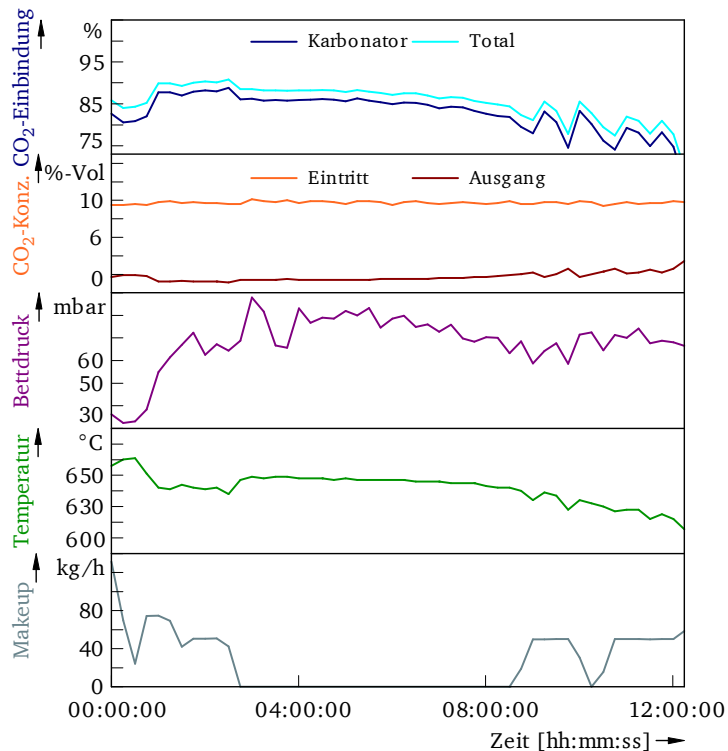


Abbildung 42: CO₂-Einbindung, Konzentration, Druck, Temperatur und Make-up im kontinuierlichen Betrieb des Karbonators (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum B.2)

Insgesamt sinken im betrachteten Zeitraum sowohl die Temperatur als auch die CO₂-Abscheidung im Karbonator. Diese beiden Größen sind über die Wärmefreisetzung aus der exothermen Einbindungsreaktion mit einander verbunden. Die Ursache für diesen Verlauf ist allerdings in den Betriebsbedingungen des Kalzinators vorzufinden, die in Abbildung 43 dargestellt werden. Es ist zu erkennen, dass die dem Kalzinator zugeführte thermische Leistung während des Versuchs kontinuierlich abnimmt. Dies hat mehrere Veränderungen im Gesamtprozess zur Folge:

- Absinken der maximalen Temperatur im Reaktor
- Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor
- Verringerung des Materialaustrags, Ansammlung von Feststoff im Kalzinator
- Verfügbare Wärmemenge zur Kalzinierung ist geringer
- Weniger CaCO₃ wird kalziniert und steht im Karbonator zur Einbindung zur Verfügung

Die Ursache für das Absinken der thermischen Leistung liegt in der Verdampfungskapazität der Propantanks begründet. Während des Versuchszeitraums herrschten Umgebungstemperaturen zwischen -10 und -15°C vor, wodurch die Propantanks langsam vereisten und immer weniger Propan verdampfen konnten. Diese Ereigniskette lässt sich anhand von Abbildung 42 und Abbildung 43 nachvollziehen. Es sei angemerkt, dass sich die Temperaturen im Kalzinator annähern, da der Reaktor mit Material aufgefüllt wird und somit der Wärmetransport zu dem unterhalb des Brenners befindlichen Thermoelement verbessert wird (vgl. Erläuterungen zu Abbildung 41). Insgesamt sinkt das Temperaturniveau im Reaktor.

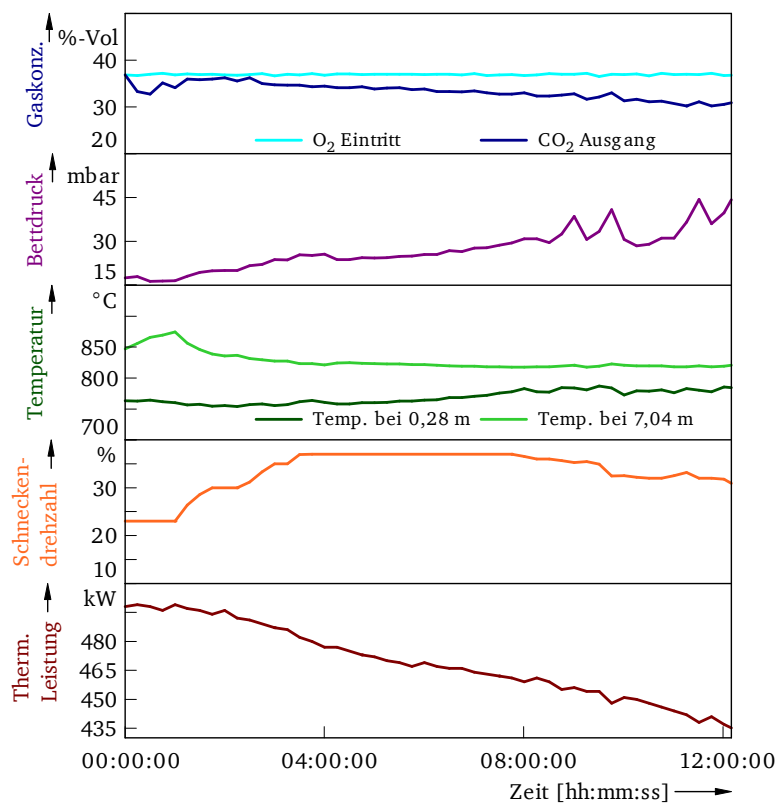


Abbildung 43: Gaskonzentrationen, Druck, Temperatur, Drehzahl der Kopplungsschnecke und thermische Leistung im kontinuierlichen Betrieb des Kalzinators (Versuchszeitraum B.2)

6.2.2 Versuche mit kohlegefeuerten Kalzinator

Wie bereits in Kapitel 6.2.1 zum Betrieb des Kalzinators mit Propanfeuerung gibt Tabelle 19 einen Überblick über die Betriebsdaten in den beiden Reaktoren.

Tabelle 19: Betriebsdaten bei kohlegefeuerten Kalzinator

	Karbonator	Kalzinator
Temperatur [°C]	600-670	700-920
Inventar [kg]	110-250	15-25
CO ₂ -Konz. am Eintritt [%-Vol.]	8-10	-
Thermische Leistung [kW]	400-700	500-750
Gasgeschwindigkeit [m/s]	2,1-2,7	5-9
CO ₂ -Einbindung [%]	60-90	-
Eingebundenes CO ₂ [kg]	4400	-

Zur Feuerung des Kalzinators kam Steinkohle zum Einsatz. Diese Kohle wurde aus einem Bigbag entnommen, aufgemahlen und kontinuierlich dem Kalzinator zugeführt. Da es sich bei Kohle um ein natürliches Produkt mit einer veränderlichen Zusammensetzung handelt wurden kontinuierlich Proben genommen und diese hinsichtlich ihrer Komposition untersucht. Eine beispielhafte Analyse der Rohkohle ist in Tabelle 20 dargestellt. Die Analyse wurde durch das Großkraftwerk Mannheim zur Verfügung gestellt.

Tabelle 20: Analyse der verwendeten Kohle (roh, in Prozent)

C	H	O	N	S	H ₂ O	Asche	Hu [MJ/kg]
65,8	4,9	7,8	1,3	0,6	11,8	7,8	25,6

An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine schwefelarme Kohle genutzt wurde, um eine Anreicherung von Gips im System zu vermeiden, da die Bildung von Gips im gewählten Temperaturbereich irreversibel ist.

Abbildung 44 stellt die Betriebszustände im Karbonator dar. Etwa zwei Stunden nach Versuchsbeginn startet die CO₂-Einbindung.

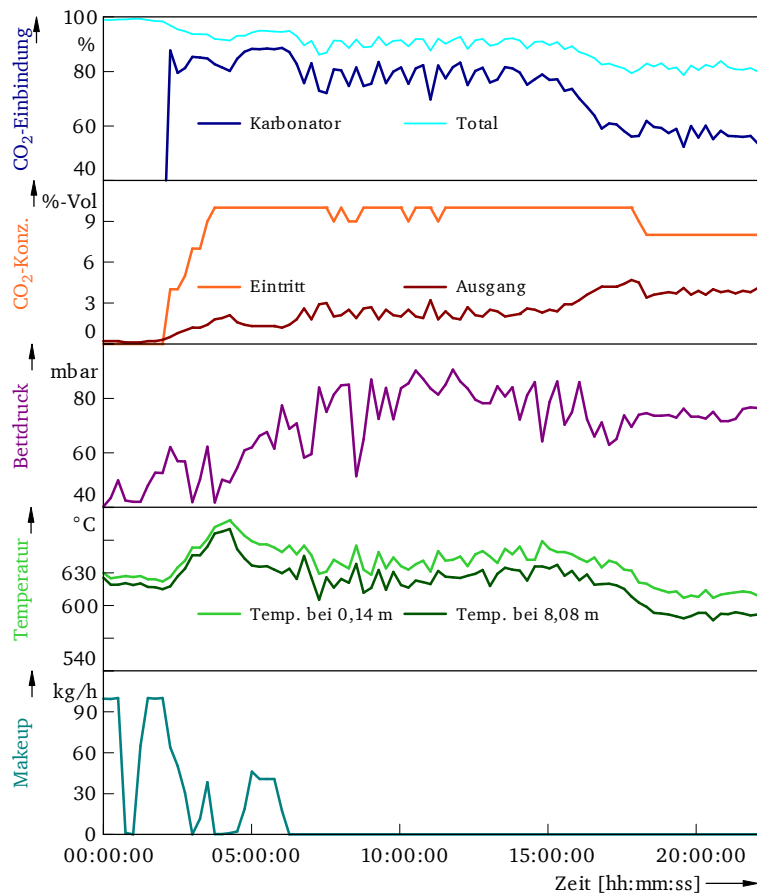


Abbildung 44: CO₂-Einbindung, Konzentration, Druck, Temperatur und Make-up im kontinuierlichen Betrieb des Karbonators (Kalzinator kohlegefeuert)

Die abgeschiedene CO₂-Menge ist vergleichbar mit der CO₂-Einbindung im propangefeuerten Betrieb des Kalzinators, es können Einbinderaten im Bereich von 80 % im Karbonator erreicht werden, die gesamte CO₂-Abscheidung liegt zu Beginn des Experiments oberhalb von 90 %. Aufgrund der einsetzenden CO₂-Abscheidung und der Zudosierung am Versuchsbeginn, steigt der Bettdruck im Reaktor von 40 mbar auf 80 mbar. Die CO₂-Abscheidung und die Temperatur sind klar zueinander korreliert, besonders deutlich wird dieser Zustand bei einem Absinken der Temperatur ab ca. 15 Stunden nach Versuchsbeginn. In diesem Zeitraum sinkt die Temperatur von 640 °C auf 600 °C, dies wird durch einen Anstieg der CO₂-Konzentration am Reaktorausgang und ein Absinken der Abscheidung von 80 % auf 60 % begleitet. Die Temperatur unterliegt kontinuierlichen Schwankungen, die sich ebenfalls in der CO₂-Einbindung wiederfinden. Diese Schwankungen sind ab einem Temperaturbereich von ca. 630 °C zu erkennen. Aufgrund der Korrelation der Temperaturmesswerte mit der CO₂-Konzentration ist davon auszugehen, dass hier der kinetisch limitierte Bereich der Reaktion

beginnt. Bei einer Temperatur von 650 °C bis 660 °C ist die Reaktion durch das chemische Gleichgewicht limitiert, dies zeigt sich in einem stabileren Abscheideverhalten.

Abbildung 45 beschreibt die Betriebszustände im Kalzinator während einer Kohlefeuerung.

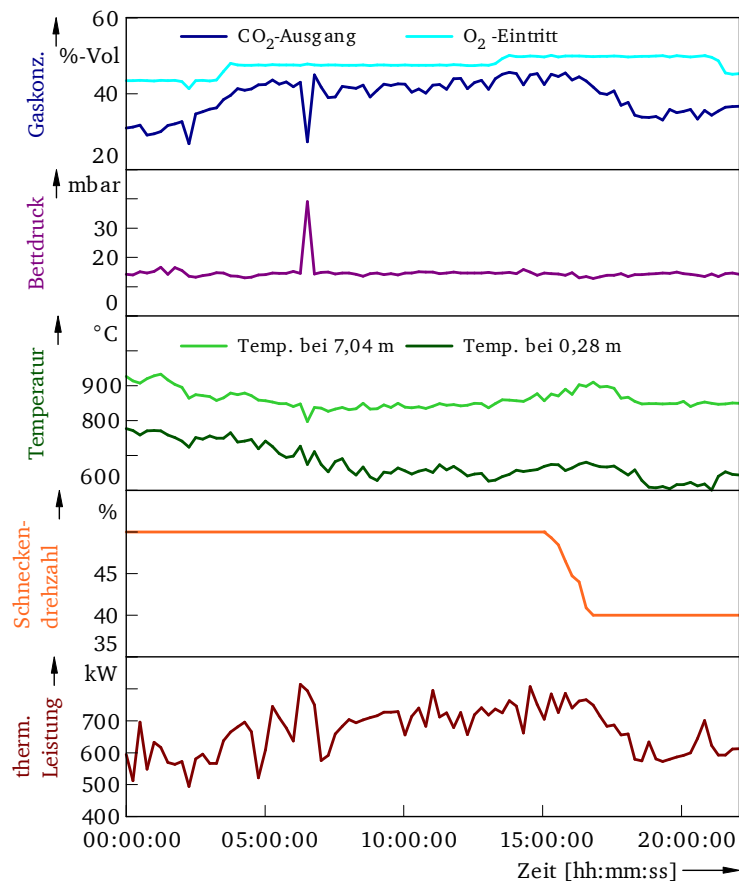


Abbildung 45: Gaskonzentrationen, Druck, Temperatur, Drehzahl der Kopplungsschnecke und thermische Leistung im kontinuierlichen Betrieb des Kalzinators mit Kohlefeuerung

Die thermische Leistung bewegt sich in einem Rahmen von 500 - 800 kW. Insgesamt wurde während des Versuchs die zugeführte Kohlemenge erhöht, da mit einsetzender Karbonisierung nach etwa zwei Stunden CaCO_3 produziert wurde, das über den Schneckenförderer in den Kalzinator transportiert wurde. Dadurch beginnt die endotherme Kalzinierungsreaktion, die Temperatur sinkt und zugeführte Kohlemenge wird erhöht, um die Temperatur konstant zu halten. Schwankungen in der Kohlezufuhr entstehen aus der Art der Kohledosierung. Die Kohle wird aus einem verwogenen Behälter auf einer Bühnenebene entnommen und in den Kalzinator eingebracht. Aus der Gewichtsänderung des Behälters über der Zeit wird der Massenstrom berechnet. Durch Arbeiten auf dieser Bühne beginnt der Kohlevorlagebehälter zu schwingen, wodurch Unterschiede im Massenstrom auftreten

können. Zur Verbrennung der Kohle wird mit Sauerstoff angereicherte Luft verwendet. Wie in Abbildung 45 zu erkennen, wurde der Sauerstoffgehalt gegenüber dem reinen Propanbetrieb erhöht. Dies war notwendig, da höhere thermische Leistungen als im Propanbetrieb realisiert werden konnten für die dementsprechend mehr Sauerstoff für die Verbrennung zur Verfügung gestellt werden musste. Um die Strömungsgeschwindigkeit und damit den Materialaustrag zu begrenzen, wurde eine stärkere Sauerstoffanreicherung anstelle einer höheren Luftmenge gewählt. Eine Besonderheit stellt der Druckausschlag bei etwa sieben Versuchsstunden dar. Dieser ist auf eine kurzfristige Ansammlung von Feststoff im Karbonatorzyklon zurückzuführen. Diese Verstopfung hat sich gelöst und wurde in den Kalzinator transportiert. Dadurch steigt das Inventar und damit der Druck im Kalzinator, die Reaktortemperatur sinkt aufgrund der geringeren Eintrittstemperatur des Feststoffs, wodurch weniger Feststoff kalziniert wird und dementsprechend die CO₂-Konzentration sinkt. Weitere Anhaltspunkte für diesen Ablauf liefern der Druck in der Umlaufschleuse unterhalb des Karbonatorzyklons sowie die Stromaufnahme des Schneckenmotors, auf deren Darstellung an dieser Stelle verzichtet wird.

6.2.3 Massen- und Energiebilanzierung eines Betriebspunktes

In diesem Kapitel wird ein Vergleich zwischen der theoretischen Massen- und Energiebilanz mit den messtechnisch erfassten Größen erstellt. Dafür wurde ein Betriebszeitraum von einer Stunde ausgewählt, die Messwerte gemittelt und die Bilanzierung durchgeführt. Bei dem betrachteten Zeitraum handelt es sich um die Phase stabiler CO₂-Einbindung aus Kapitel 6.2.2 Abbildung 44 zwischen Stunde fünf und sechs nach Versuchsbeginn. Abbildung 46 zeigt das zur Massen- und Energiebilanzierung verwendete Schema.

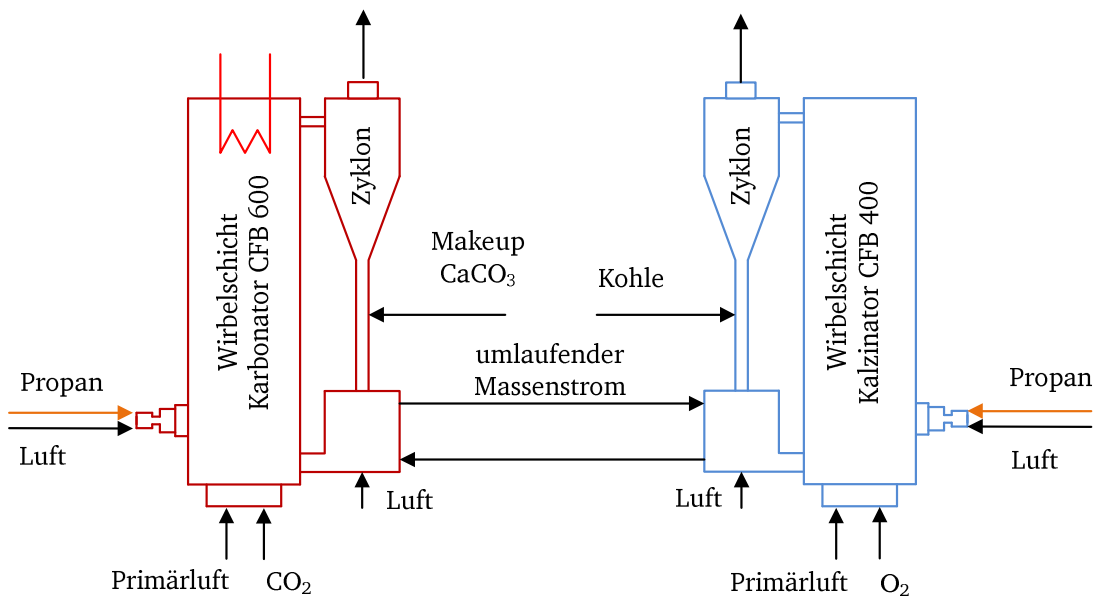


Abbildung 46: Schema zur Massen- und Energiebilanzierung des Prozesses

Die entsprechenden Stoffströme und Temperaturen sind Tabelle 21 zu entnehmen.

Tabelle 21: Massen- und Energiebilanzierung des Prozesses

		Messwerte		Rechnerisch	
		CFB 600	CFB 400	CFB 600	CFB 400
Stoffströme (Eingabewerte)					
Primärluft	kg/h	627	179	627	179
Brennerluft	kg/h	129	90	129	90
CO ₂ Zufuhr	kg/h	143	241	143	241
Sauerstoffzufuhr	kg/h	-	151	-	151
Zwischen den Reaktoren umlaufender Massenstrom	kg/h	3850		3850	
Propanzufuhr	kg/h	0	0	0	0
Kohlezufuhr	kg/h	-	100	-	100
Make-up (CaCO ₃)	kg/h	28	-	28	-
Stoffströme (Ergebnis)					
Abgasstrom	Nm ³ /h	678	444	622	433
CO ₂ im Abgas	kg/h	17	375	8	376
Abweichung C-Bilanz	%	2		0	
Verlust über Zyklone und abzogener Feststoff	kg/h	k.A.		16	
Summe Massenströme am Reaktoreintritt	kg/h	1708		1708	
Summe Massenströme am Reaktorausgang	kg/h	1538		1708	
Abweichung von der theoretischen Massenbilanz	%	10		0	
Zustandsgrößen					
Temperatur der Primärluft	°C	150	350	150	350
Temperatur im Reaktor	°C	653	706	653	1034
Temperatur hinter Zyklon	°C	580	853	-	1034
Bettdruck	mbar	68	15	-	-
CO ₂ Konzentration am Reaktorausgang	%-Vol.	1,3	43,3	1,3	44,5

Sämtliche in das System eintretenden Stoffströme wurden messtechnisch erfasst und in das Modell zur Massen- und Energiebilanzierung eingebunden. Als erstes soll auf die Kohlenstoff bzw. Kohlendioxidbilanz eingegangen werden. Kohlenstoff wird an zwei Punkten in das System eingebracht. Einerseits durch die Zugabe von CO₂ zum Karbonator, andererseits durch die Verbrennung von Kohle im Kalzinator. Wie aus Tabelle 21 ersichtlich treten 384 kg/h CO₂ in das System ein. Am Reaktorausgang kann die anfallende Menge aus der gemessenen CO₂-

Konzentration und dem Abgasstrom berechnet werden. Rechnerisch liegen dort 392 kg/h CO₂ vor. Dies entspricht 2 % mehr CO₂ als am Reaktoreingang gemessen wurden. Diese Differenz ist durch geringfügige Messungenauigkeiten und durch Schwankungen in der Kohlezusammensetzung zu erklären.

Im nächsten Schritt wird die gesamte Massenbilanz betrachtet. Gemäß Tabelle 21 treten 1708 kg/h an Stoffströmen in die Anlage ein, allerdings werden am Reaktorausgang nur 1538 kg/h gemessen. Dies entspricht einer Abweichung von 10 %. Hierfür existieren verschiedene Ursachen. Zum einen treten Gas- und Feststoffströme in die Anlage ein, allerdings werden nur austretende Gasströme erfasst. D.h. Feststoffverluste über die Zykclone z.B. als Flugasche können nicht bzw. nur mit großer Ungenauigkeit gemessen werden. Darüber hinaus verfügt die Anlage über ein sehr großes Speichervermögen für Feststoffe. Das Gesamtinventar beträgt ca. 1,5-2 Tonnen Feststoff. In Abbildung 46 ist zu erkennen, dass der Bettdruck im Karbonator während des ausgewerteten Zeitraums ansteigt, dementsprechend wird Feststoff eingespeichert.

Zur Berechnung der Energiebilanz müssen zwei Wärmequellen berücksichtigt werden. Erstens die Kohleverbrennung im Kalzinator und zweitens die CO₂-Einbindung im Karbonator. Die zugeführte Kohlemenge entspricht in diesem Beispiel etwa einer thermischen Leistung von 710 kW. Die freiwerdende Wärme durch die CO₂-Einbindung beläuft sich auf 145 kW. Um die Wärmefreisetzung aus der Einbindung zu ermitteln wurde die gemessene CO₂-Konzentration im Abgasstrang zur Berechnung des verbleibenden CO₂ Stroms verwendet. Die Differenz der CO₂ Ströme am Reaktoreingang und Reaktorausgang ergibt die eingebundene Menge an CO₂. Darüber hinaus existiert eine Wärmesenke im Karbonator in Form von Kühllanlagen. Da allerdings keine Daten bezüglich der exakten Eindringtiefe in den Reaktor während des Versuchszeitraums bekannt sind und dadurch der Wärmeübergang nicht berechnet werden kann, wurde der durch die Kühllanlagen abgeführte Wärmestrom festgesetzt. Er wurde auf ca. 230 kW_{th} gesetzt, dieser Wert ist notwendig, damit sich mit den gegebenen Massenströmen und der chemischen Reaktion die gemessene Temperatur von 653 °C ergibt.

Die sich im Kalzinator ergebende Temperatur wurde ebenfalls berechnet. Hier ergibt sich aufgrund eines rechnerischen Wärmeüberschusses im Kalzinator von ca. 60 kW eine höhere als die gemessene Temperatur. Mit 1034 °C liegt die berechnete Temperatur um 180-330 °C oberhalb der Messwerte. Hierfür gibt es verschiedene mögliche Ursachen. Zum einen sind aufgrund schwankender Zusammensetzungen der Kohle Abweichungen im Heizwert denkbar. Zum anderen wurde die Kohle aus dem Kohlebunker des Großkraftwerks Mannheim entnommen. Dort wird die Kohle bei Anlieferung mit Wasser bespritzt und lagert im freien.

Dadurch sind deutliche höhere Wassergehalte und damit ein verringerter Heizwert im Bereich des möglichen. Zusätzlich sind Fehler in der Messung der Gaskonzentrationen und der Abgasvolumenströme denkbar. Insbesondere die Kohlenstoffbilanz zeigt zwar eine gute Übereinstimmung, allerdings könnten sich hier verschiedene gleichzeitig auftretende Fehler ausgleichen.

6.2.4 Vergleich der Betriebsarten des Kalzinators

In Tabelle 22 werden einige Betriebsdaten für den Kohle- und den Propanbetrieb des Kalzinators gegenübergestellt. Es werden Temperatur, Inventar und thermische Leistung im Kalzinators, der zwischen beiden Reaktoren umlaufende Massenstrom und die CO₂-Einbindung im Karbonator präsentiert. Darüber hinaus sind der stöchiometrische Sauerstoffbedarf zur Verbrennung von Propan und von Kohle aufgeführt sowie das im Betrieb eingestellte Luftverhältnis.

Tabelle 22: Gegenüberstellung der Betriebsparameter für den Propan- und Kohlebetrieb

	Propanbetrieb	Kohlebetrieb
Temperatur Kalzinators [°C]	750-1000	700-920
Inventar Kalzinators [kg]	15-60	15-25
Umlaufender Massenstrom [t/h]	2-3,2	3,2-4
Thermische Leistung [kW]	400-700	500-800
CO₂-Einbindung [%]	75-90	60-90
Sauerstoffbedarf [kg O₂ / kW_{th}]	78	~79 ^c
Luftverhältnis	1-1,2	0,95-1,2

Die thermische Leistung stellt für beide Betriebsarten eine entscheidende Größe dar. Sie hat einen unmittelbaren Einfluss auf die Temperatur, dadurch ergibt sich eine Beeinflussung der kalzinierten Menge an CaCO₃ und damit der CO₂ Einbindung im Karbonator. Durch den Verbrennungsluftbedarf ist sie ebenfalls für die Strömungsgeschwindigkeit und damit den Austrag aus dem Reaktor verantwortlich. Es ist zu erkennen, dass im Kohlebetrieb höhere thermische Leistungen realisierbar waren. Da der Sauerstoffbedarf und das Luftverhältnis in

^c Der Sauerstoffbedarf zur Verbrennung von Kohle und der Heizwert variieren mit der Kohlezusammensetzung

der gleichen Größenordnung liegen, ergibt sich daraus eine höhere Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor, die für eine Verringerung des Inventars sorgt. Bei identischer thermischer Leistung bewegen sich die Feststoffmengen im Reaktor auf ähnlichem Niveau. Die Temperatur war gemäß Tabelle 22 im Propanbetrieb trotz geringerer thermischer Leistung stellenweise höher gewesen. Dieser Zustand ist in Abbildung 39 beschrieben. Bezieht man in die Betrachtung auch Abbildung 38 mit ein, so ist zu erkennen, dass die Temperatur von 1000 °C in einer Phase erreicht wurde, in der keinerlei CO₂ im Karbonator eingebunden wurde. Dementsprechend steht kein CaCO₃ für eine Kalzinierung und damit als Wärmesenke zur Verfügung. In den übrigen Betriebspunkten sind keinerlei grundlegende Unterschiede im Temperaturverlauf zu erkennen. Die größte Variation ergibt sich im zwischen den beiden Reaktoren umlaufenden Massenstrom. Dieser muss im Kohlebetrieb um 30-50 % erhöht werden, um die CO₂-Abscheidung gleich und den Kalzinator gefüllt zu halten. Dieser Umstand hat zum einen den erhöhten Austrag des Kalzinators im Kohlebetrieb zur Ursache und zum andern die Anreicherung von Asche und Gips im System. Da für diese beiden Komponenten keine selektive Ausschleusung vorhanden ist, ist davon auszugehen, dass ein gewisser Anteil stetig zwischen den Reaktoren umläuft, der wiederum nicht an den chemischen Reaktionen teilnimmt.

6.3 Einflüsse auf die CO₂-Einbindung

Nach der Beschreibung der Versuchsergebnisse werden in den folgenden Kapiteln einige Einflüsse auf die CO₂-Einbindung im Karbonator untersucht.

6.3.1 Temperatur im Karbonator

In Kapitel 2.3.3 wurden Ausführungen zum chemischen Gleichgewicht der CO₂-Einbindungsreaktion und der Reaktionskinetik gemacht. Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich eine geringere Temperatur positiv auf das chemische Gleichgewicht auswirkt, wobei eine höhere Temperatur einen günstigen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt. Aufgrund dieser theoretischen Überlegungen wird in der Literatur zumeist eine Betriebstemperatur von 650 °C für den Karbonator empfohlen, da hier das chemische Gleichgewicht niedrige CO₂-Konzentrationen ermöglicht und gleichzeitig die Reaktion hinreichend schnell abläuft (vgl. Abbildung 15).

Um den Temperatureinfluss im Karbonator auf die CO₂-Einbindung zu untersuchen wurde in Abbildung 47 ein Vergleich der gemessenen CO₂-Konzentrationen mit dem theoretischen chemischen Gleichgewicht angestellt. Hierfür wurden für Versuchszeitraum A aus Kapitel 6.2.1 gemessene CO₂-Konzentrationen den entsprechenden Temperaturmesswert zugeordnet. Es ist zu erkennen, dass Messwerte zwischen 590 °C und 690 °C vorliegen. Zusätzlich dazu ist das temperaturabhängige chemische Gleichgewicht sowie eine Approximationsfunktion der Messwerte aufgetragen. Der Großteil der Messwerte liegt im Bereich von 640 °C und 680 °C. In diesem Bereich läuft die Approximationsfunktion etwa parallel zum chemischen Gleichgewicht. Bei geringer werdender Temperatur entfernt sich die Approximationsfunktion zunehmend vom chemischen Gleichgewicht. Der größer werdende Abstand spricht für eine steigende Limitierung durch die Reaktionsgeschwindigkeit. Aufgrund der geringer werdenden Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, um zufriedenstellende CO₂-Einbinderaten zu erreichen. Bei höheren Temperaturen herrscht eine Limitierung durch das chemische Gleichgewicht vor, da mit steigender Temperatur weniger CaCO₃ und mehr CO₂ vorliegt. Das chemische Gleichgewicht kann nicht vollständig erreicht werden, da hierfür eine unendlich lange Verweilzeit notwendig wäre. Die Verweilzeit des Gases im realen Prozess liegt hingegen bei 2-3 s (Reaktorhöhe 8 m, Strömungsgeschwindigkeit 3-4 m/s). Die Literaturempfehlungen bezüglich des zu verwendenden Temperaturbereichs können somit bestätigt werden.

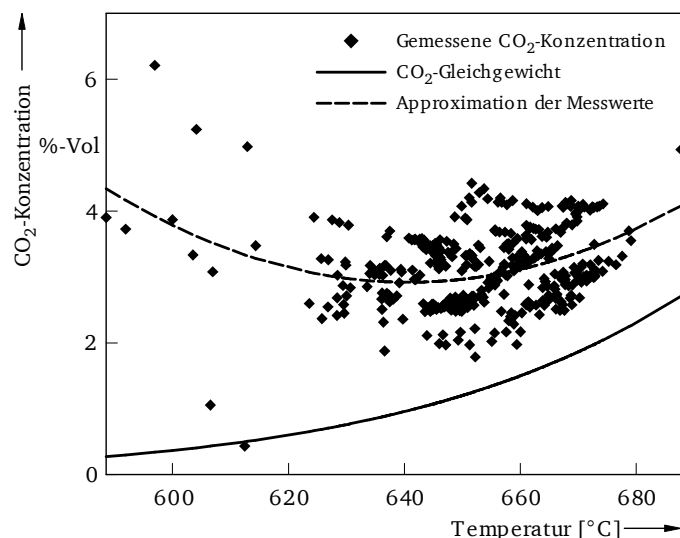


Abbildung 47: CO₂-Konzentration über der Temperatur (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum A)

Ein qualitativ ähnliches Bild ergibt sich für den Kohlebetrieb des Kalzinators, wie in Abbildung 48 dargestellt ist. Hierbei finden sich einige Messwerte geringfügig unterhalb des chemischen

Gleichgewichts. Die Ursache dafür liegt in den von oben in den Reaktor hineinragenden Kühllanzes. Dadurch sinkt die Temperatur im oberen Bereich des Karbonators auf niedrigere Werte ab, wodurch eine weitere CO₂-Einbindung ermöglicht wird.

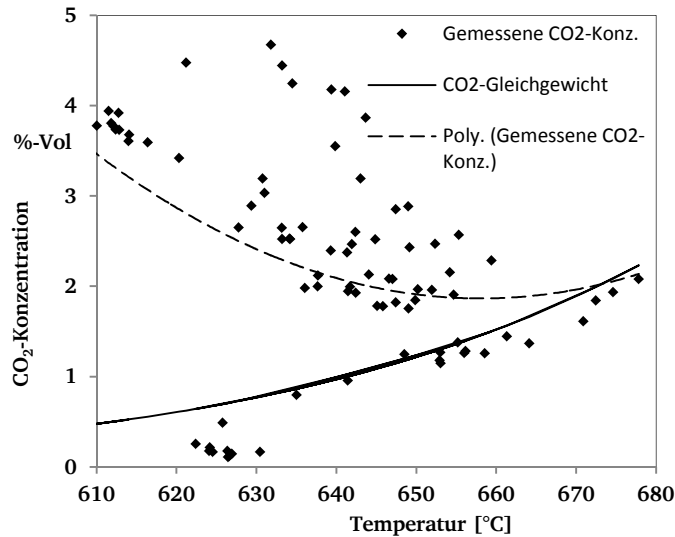


Abbildung 48: CO₂-Konzentration über der Temperatur (Kalzinator kohlegefeuert)

6.3.2 Inventar im Karbonator

Zur Untersuchung des Einflusses des Inventars an CaO im Karbonator auf die CO₂-Einbindung werden sowohl Betriebspunkte im propangefeuerten als auch kohlegefeuerten Modus des Kalzinators betrachtet. Um eine Limitierung durch die Karbonatortemperatur ausschließen zu können werden nur Betriebspunkte analysiert, bei denen die Temperatur zwischen 645 °C und 655 °C liegt. Ein Vergleich mit Abbildung 47 zeigt, dass die Approximationsfunktion für die CO₂-Konzentration in diesem Bereich ihr Minimum hat und nur geringfügige Änderungen der CO₂-Abscheidung durch Variationen in der Karbonatortemperatur zu erwarten sind.

Es liegt eine Abhängigkeit der CO₂-Einbindung vom Inventar des Karbonators vor, da das Inventar die Menge an verfügbarem Sorbens im Reaktor beschreibt. Steht auf molarer Basis zu wenig CaO zur Verfügung resultiert daraus unmittelbar eine Limitierung für den CO₂-Einfang. Selbst bei stöchiometrisch ausreichenden Mengen an CaO kann es zu einer Limitierung der Reaktionsraten aufgrund einer zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit kommen. Um diesen Einfluss beschreiben zu können wird analog zu [71] die sogenannte Raumzeit eingeführt. Sie beschreibt gemäß Gleichung (34) das Verhältnis der molaren Menge von CaO im Karbonator und dem zugeführten Molstrom an CO₂.

$$\tau = \frac{n_{CaO}}{F_{CO_2}} \quad (34)$$

Es ist zu erwarten, dass sich die CO₂-Abscheidung mit steigender Raumzeit verbessert, da dieser Sachverhalt eine Vergrößerung der vorhandenen Menge an Sorbens im Bezug auf die zugeführte Menge an CO₂ darstellt. Dies zeigt sich in Abbildung 49 für den propangefeuerten Betrieb des Kalzinators sehr deutlich. Es wurden Raumzeiten von 0,4 – 1,2 h dargestellt, die im Diagramm eingezeichnete Gerade zeigt eine Regressionsfunktion. Es ist zu erkennen, dass die CO₂-Abscheidung im untersuchten Bereich von ca. 80 % auf bis zu 87% ansteigt.

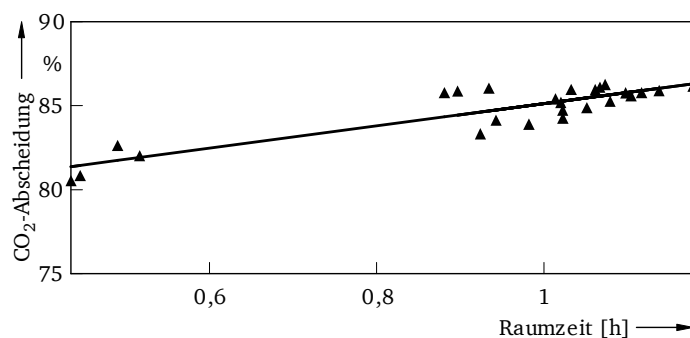


Abbildung 49: CO₂-Abscheidung über der Raumzeit (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum B)

Abbildung 50 beschreibt die Abhängigkeit der CO₂-Abscheidung von der Raumzeit für den kohlegefeuerten Betrieb des Karbonators. In diesem Fall ist nur ein geringfügiger Anstieg über der Raumzeit erkennbar.

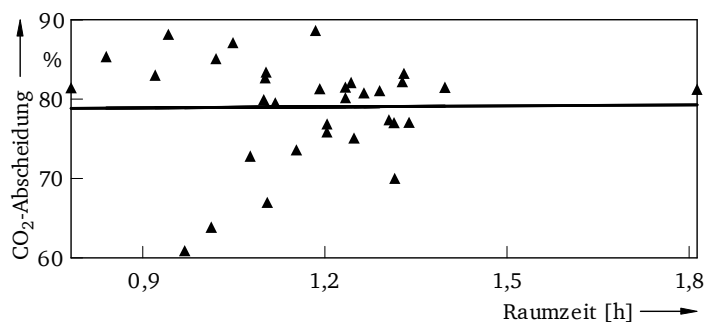


Abbildung 50: CO₂-Abscheidung über der Raumzeit (Kalzinator kohlegefeuert)

Die Ursache für die Unterschiede zum propangefeuerten Betrieb konnten nicht umfassend geklärt werden. Es ist wahrscheinlich, dass sich im Rahmen dieser Betriebspunkte Prozessgrößen ändern, die einen gegenläufigen Einfluss auf die CO₂-Abscheidung haben und somit die Einwirkung der Raumzeit scheinbar verringern. Mögliche Veränderungen können

beispielsweise ein Absinken der Kalzinatortemperatur und damit eine unvollständige Kalzinierung, ein Kohlebypass vom Kalzinator zum Karbonator oder eine Veränderung der Sorbensqualität über der Zeit darstellen. Diese Größen können abgesehen von der Kalzinatortemperatur nicht messtechnisch erfasst werden, weswegen eine Ursachenforschung in diesem Fall nicht möglich ist.

6.3.3 Zirkulationsrate zwischen beiden Reaktoren

Die Zirkulationsrate zwischen den beiden Reaktoren bestimmt das Angebot an frischem Sorbens und hat somit einen direkten Einfluss auf die CO₂-Einbindung. Geht die Zirkulationsrate zurück, kann der Rückgang der Einbindung für einen kurzen Zeitraum durch das Inventar im Karbonator aufgefangen werden. Zur Beschreibung der Zirkulationsrate wird das Molverhältnis von zwischen den Reaktoren zirkuliertem CaO und dem Karbonator zugeführten CO₂ eingeführt.

$$F_Z = \frac{F_{CaO}}{F_{CO_2}} \quad (35)$$

Es ist zu erwarten, dass sich die CO₂-Abscheidung mit steigender Zirkulationsrate verbessert. Dies geht für den propangefeuerten Betrieb des Kalzinators aus Abbildung 51 hervor. Es wurden Zirkulationsraten von 9-16 mol CaO/mol CO₂ untersucht, durch die Erhöhung der Zirkulationsrate konnte eine um etwa 15 % bessere CO₂-Abscheidung erreicht werden. Um Einflüsse durch die Karbonatortemperatur auszuschließen sind nur Betriebspunkte im Temperaturbereich von 645 °C – 655 °C dargestellt.

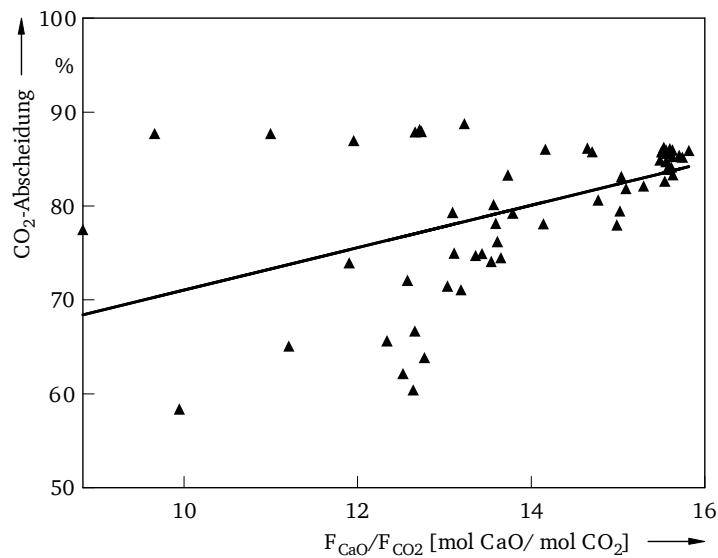


Abbildung 51: CO₂-Abscheidung über der Zirkulationsrate (Kalzinator propangefeuert, Versuchszeitraum B)

Im Kohlebetrieb des Kalzinators kommt es über der Zirkulationsrate nur zu einem geringfügigen Anstieg der CO₂-Abscheidung. Die Erklärung hierfür entspricht den Ursachen für das Verhalten in Abbildung 50 in Kapitel 6.3.2. Darüber hinaus ist anzumerken, dass im Kohlebetrieb die Zirkulationsrate überschätzt wird. Der zwischen den Reaktoren zirkulierende Massenstrom kann zwar über die Drehzahl der Kopplungsschnecke bestimmt werden, allerdings ist die Zusammensetzung des Stoffstroms unklar. Durch die Verbrennung von Kohle im Kalzinator kann Gips gebildet werden und es reichert sich Asche im System an. Beide Komponenten stellen Verunreinigungen dar und können nicht gezielt ausgeschleust werden. Allerdings ist aufgrund der geringen Dichte und Partikelgröße der Asche anzunehmen, dass ein großer Teil selektiv über die Zyclone ausgeschleust wird. Für Abbildung 52 wurde angenommen, dass der gesamte Stoffstrom von Kalzinator zu Karbonator aus CaO besteht.

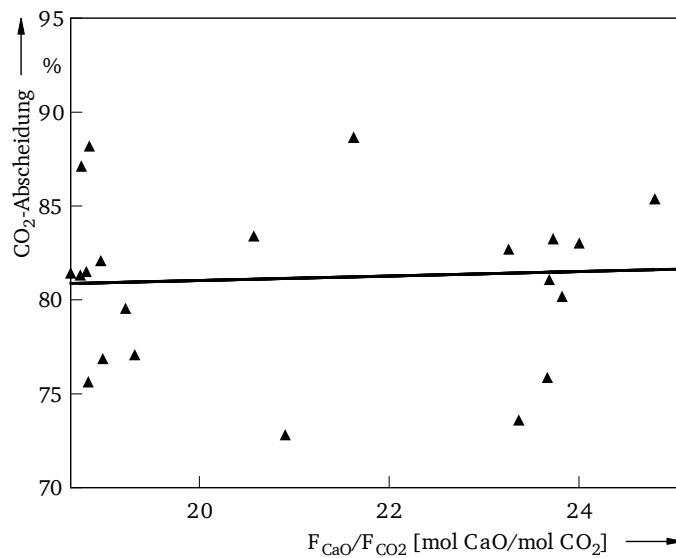


Abbildung 52: CO₂-Abscheidung über der Zirkulationsrate (Kalzinator kohlegefeuert)

Abbildung 53 zeigt die Annäherung der CO₂-Abscheidung an den vom chemischen Gleichgewicht vorgegebenen Wert. Die Dreiecke setzen diese Messwerte in Bezug auf das chemische Gleichgewicht und beschreiben damit die prozentuale Erreichung des Idealzustandes. Die durchgezogene Linie stellt eine Approximationsfunktion für die Erreichung des Gleichgewichts dar.

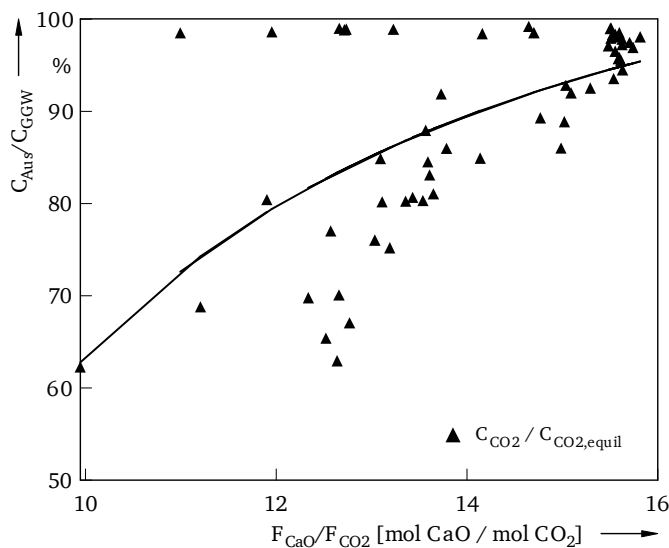


Abbildung 53: Annäherung der CO₂-Abscheidung an das chemische Gleichgewicht über der Zirkulationsrate (Kalzinator propangefeuert)

Es ist zu erkennen, dass mit größer werdender Zirkulationsrate Abscheideraten erreicht werden, die näher am chemischen Gleichgewicht liegen. Liegt der Wert bei etwa 12 Mol CaO

pro Mol CO₂ noch bei ca. 80 % des chemischen Gleichgewichts, so können bei 16 Mol CaO pro Mol CO₂ bereits ungefähr 95 % des chemischen Gleichgewichts erreicht werden.

In [71] findet sich eine zu Abbildung 53 analoge Darstellung. Es ist zu erkennen, dass bereits ab Zirkulationsraten von sechs bis zehn das chemische Gleichgewicht zu 80 % erreicht wird. Die notwendige Zirkulationsrate hängt von der vorhandenen Raumzeit ab. In Abbildung 53 werden 80 % des chemischen Gleichgewichts erst bei einer Zirkulationsrate von 12 erreicht. Die Raumzeit liegt in diesem Fall oberhalb von 0,78 h. Die möglichen Gründe hierfür sind vielfältig. So kamen beispielsweise unterschiedliche Sorbentien zum Einsatz, das Alter der Sorbentien unterschied sich und die Prozessführung war verschieden. Die Anlage aus Stuttgart nutzt zur Temperaturerhöhung im Kalzinator beispielsweise Erdgas anstelle von Propan. Um die Unterschiede genauer zu erläutern fehlen weitere Prozessdaten der Universität Stuttgart.

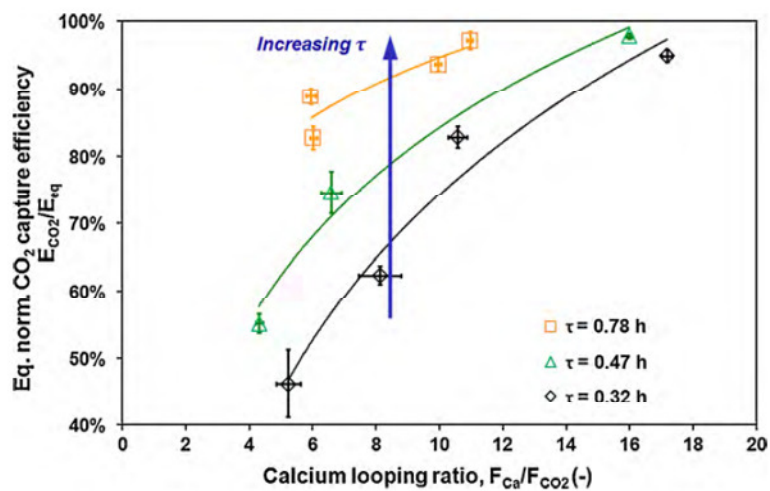


Abbildung 54: Annäherung der CO₂-Abscheidung an das chemische Gleichgewicht über der Zirkulationsrate. Ergebnisse vom Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik aus Stuttgart [71].

7 Zusammenfassung

Das Carbonate Looping Verfahren ist in einer Vielzahl verschiedener Anlagenkonfigurationen einsetzbar. Neben der Versuchsanlage in Darmstadt existieren zahlreiche weitere Anlagen weltweit die alle über unterschiedliche Geometrien, thermische Leistungen und Betriebsweisen verfügen. In jeder dieser Anlagen ist eine stabile CO₂-Einbindung mit dem Verfahren möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Technikumsanlage im Maßstab mit 1 MW thermischer Leistung ausgelegt, geplant, errichtet, in Betrieb gesetzt und betrieben. Es wurden mehrere hundert Stunden Anlagenbetrieb in verschiedenen Betriebspunkten realisiert. CO₂ konnte hierbei aus einem synthetischen Rauchgas abgeschieden werden. Die Abscheidung konnte sowohl im diskontinuierlichen wie auch im kontinuierlichen Betrieb der Anlage realisiert werden. Derzeit existiert neben dieser Anlage nur eine weitere weltweit in der gleichen Größenordnung, von der bisher nach Kenntnis des Autors nur in begrenztem Umfang Versuchsergebnisse bekannt gegeben wurden. Sonstige Versuchsanlagen sind leistungsbezogen mindestens um den Faktor 10 kleiner.

Folgende Ergebnisse konnten im Betrieb der Carbonate Looping Versuchsanlage an der TU Darmstadt erzielt werden:

- Die Anlage konnte stabil betrieben werden und es wurde kontinuierlich CO₂ abgeschieden.
- CO₂-Abscheideraten oberhalb von 80 % im Karbonator konnten realisiert werden. Gesamtabscheideraten größer als 90 % wurden erreicht.
- Der optimale Temperaturbereich der CO₂-Abscheidung liegt zwischen 640 °C und 660 °C, unterhalb dieser Temperatur limitiert die Reaktionsgeschwindigkeit, oberhalb begrenzt das chemische Gleichgewicht die Einbindung.
- Die CO₂-Abscheidung verbessert sich mit steigender Raumzeit (größeres Inventar bezogen auf die eintretende CO₂-Menge). Im propangefeuerten Betrieb des Kalzinators sind die Auswirkungen der Raumzeit größer als im kohlegefeuerten Betrieb. Im Propanbetrieb steigt die CO₂-Abscheidung beispielsweise von 80 % auf 85 % bei einer Steigerung der Raumzeit von 0,6 h auf 1 h, im Kohlebetrieb hingegen verbessert sich die Abscheidung nur minimal mit steigender Raumzeit.
- Die CO₂-Abscheidung steigt mit größer werdenden umlaufenden Massenströmen. Analog zur Abhängigkeit der Abscheidung von der Raumzeit ist der Einfluss des umlaufenden Massenstroms ebenfalls im Propanbetrieb größer. Vergrößern sich die

Zirkulationsraten von 10 auf 14, so nimmt die CO₂ Abscheidung von ca. 70 % auf 82 % zu. Im Kohlebetrieb zeigen sich nur geringfügige Steigerungen. 90 % des chemischen Gleichgewichts konnten bei Zirkulationsraten oberhalb von 14 erreicht werden.

- Die Kalzinierung des Sorbens ist sowohl durch eine Feuerung von Propan, als auch eine Feuerung von Kohle möglich. Im Kohlebetrieb wurde dem Kalzinator eine größere Feuerungsleistung zugeführt. Darüber hinaus erhöhten sich die umlaufenden Massenströme. Die Ursache für die höheren Massenströme liegt in dem steigenden Anteil Inertmaterial, beispielsweise Gips und Asche, das im Kreis geführt werden muss.
- Die Verbrennungsluft im Kalzinator konnte auf einen Sauerstoffgehalt bis zu 50 %-Vol. angereichert werden ohne dass der Betrieb oder die CO₂-Abscheidung im Karbonator beeinträchtigt wurden.

8 Ausblick

In Zukunft können mit der errichteten Versuchsanlage zahlreiche weitere Erkenntnisse gewonnen werden. Neben Daten zum Carbonate Looping Verfahren können weitere Verfahren zur CO₂-Abscheidung getestet werden, die gekoppelte Wirbelschichten voraussetzen. Hier ist beispielsweise das Chemical Looping Verfahren zu nennen.

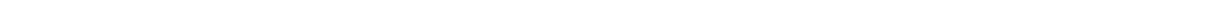
Diese Arbeit stellt einen ersten Schritt zur Untersuchung des Carbonate Looping Verfahrens im Maßstab von 1 MW thermischer Leistung dar. Um die Eignung des Verfahrens für die großtechnische Abscheidung von CO₂ weiter zu untermauern, können weitere Versuche durchgeführt werden. Variationsparameter der Versuche können beispielsweise die Temperaturen der Reaktoren, die Gaskonzentrationen oder das Inventar in den Reaktoren sein. Weiterhin bietet es sich an unterschiedliche Sorbentien und Brennstoffe (z.B. Braunkohle) zu untersuchen. Es existieren zahlreiche, natürlich vorkommende Kalksteine mit variierenden chemischen Zusammensetzungen und Korngrößen. Neben Kalkstein existieren weitere natürliche und synthetische Verbindungen, die ebenfalls auf ihre Eignung hin untersucht werden können. Eine entsprechende Auswahl findet sich in [68]. Weiterhin sollte die Schleusengeometrie des Kalzinators überarbeitet werden, sodass künftig der interne Rücklauf verwendet werden kann. Dadurch lässt sich der Einfluss der Verweilzeit auf die Kalzinierung untersuchen und mit einer verbesserten Kalzinierung sollten höhere CO₂-Abscheideraten möglich werden. Die Ermittlung des Einflusses dieser Parameter auf die CO₂-Abscheidung stellt einen weiteren Schritt in der großtechnischen Nutzbarmachung des Verfahrens dar. Für die großtechnische Applikation des Verfahrens ist es ebenfalls notwendig den Prozess unter realen Kalzinierungsbedingungen zu untersuchen. Die Kalzinierung muss dazu in einer Atmosphäre aus Sauerstoff und CO₂ durchgeführt werden. In einem ersten Schritt kann diese Atmosphäre synthetisch hergestellt werden, in einem zweiten Schritt kann eine Rezirkulation von Rauchgas erfolgen.

Eine wichtige Frage die sich bei der Verwendung des Verfahrens stellt ist die nach der Nutzung der Reststoffe. Es fallen große Mengen kalkstämmiger Produkte in Form von Filterasche und als deaktiviertes Bettmaterial an. Diese Reststoffe könnten nach einer Aufbereitung ggf. in der Rauchgasentschwefelung des Kraftwerks eingesetzt werden. Alternativ dazu können diese Reststoffe der Baustoffindustrie zugeführt werden. Entsprechende Forschungsprojekte werden an der TU Darmstadt bzw. dem Fachgebiet für Energiesysteme und Energietechnik bereits durchgeführt.

Eine mögliche Erweiterung der Versuchsergebnisse stellt die Nutzung der am Fachgebiet vorhandenen Kohlenstaubbrennkammer dar. Diese Brennkammer kann ein reales, kohlestämmiges Abgas einer Verbrennung mit einer thermischen Leistung von 1 MW bereitstellen. Dadurch könnten Versuche realisiert werden, die noch näher an einer industriellen Nutzung des Verfahrens sind. Außerdem ist anzunehmen, dass ein reales Rauchgas aufgrund der durch die Verbrennung entstehenden Feuchte einen positiven Einfluss auf die Karbonisierungsreaktion hat. Dies wird beispielsweise in [70] angedeutet.

Darüber hinaus kann der Kalzinierungsprozess des Verfahrens weiterentwickelt werden. Am Fachgebiet wird derzeit ein Forschungsprojekt abgewickelt in dem die indirekte Feuerung des Kalzinators untersucht wird. Der Brennstoff wird dafür nicht mehr im Kalzinator verbrannt, sondern in einem dritten Reaktor. Die dabei entstehende Wärme kann über Heatpipes in den Kalzinator übertragen werden. Das bei der Verbrennung entstehende Rauchgas wird dem Karbonator zugeführt. Dadurch ergeben sich mehrere Vorteile. Einerseits kann auf die energieaufwändige Luftzerlegungsanlage zur Produktion von Sauerstoff verzichtet werden. Zusätzlich wird das Sorbens durch den verringerten Schwefel und Ascheeintrag deutlich entlastet. Gleichzeitig steigt allerdings die Komplexität der gesamten Anlage.

Um den Prozess möglichst zeitnah am Markt etablieren zu können, ist parallel zu diesen Aktivitäten eine Skalierung in einen Leistungsbereich von ca. 20 MW thermischer Leistung notwendig. Der Betrieb einer solchen 20 MW Anlage stellt einen weiteren Schritt auf dem Weg zum großtechnischen Demonstrationskraftwerk im Bereich von 200 – 300 MW elektrischer Leistung dar.



Literaturverzeichnis

1. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller, IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007, in Working Group I Report "The Physical Science Basis" 2007, Cambridge University Press. S. 129-234.
2. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller, IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007, in Working Group I Report "The Physical Science Basis" 2007, Cambridge University Press. S. 235-336.
3. Malberg, H., *Strahlung Meteorologie und Klimatologie*, 2007, Springer Berlin Heidelberg. S. 37-52.
4. Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft, *Erneuerbare Energien und das EEG: Zahlen, Fakten, Grafiken* 2011. [http://www.bdew.de/internet.nsf/id/17DF3FA36BF264EBC1257B0A003EE8B8/\\$file/Energieinfo_EE-und-das-EEG-Januar-2013.pdf](http://www.bdew.de/internet.nsf/id/17DF3FA36BF264EBC1257B0A003EE8B8/$file/Energieinfo_EE-und-das-EEG-Januar-2013.pdf)
5. International Energy Agency, *World Energy Outlook 2010*: OECD Publishing.
6. Metz, B., *Special report on carbon dioxide capture and storage*. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.
7. Strauß, K., *Kraftwerkstechnik*, 2006, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
8. Scheffknecht G., Al-Makhadmeh L., Schnell U., Maier J., Oxy-fuel coal combustion—A review of the current state-of-the-art. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011. 5, Supplement 1(0): S. S16-S35.
9. Wall T., Liu Y., Spero C., Elliott L., Khare S., Rathnam R., Zeenathal F., Moghtaderi B., Buhre B., Sheng C., Gupta R., Yamada T., Makino K., Yu J., An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development. *Chemical Engineering Research and Design*, 2009. 87(8): S. 1003-1016.
10. Abraham, B.M., Asbury, J.G., Lynch, E.P., Teotia, A.P.S., *Oil & Gas Journal* 80 (11), 1982: S. 68-70.
11. Strömberg L., Lindgren G, Jacoby J., Giering R., Anheden M., Burchhardt U., Altmann H., Kluger F., Stamatelopoulos G., Update on Vattenfall's 30 MW_{th} oxyfuel pilot plant in schwarze Pumpe. *Energy Procedia*, 2009. 1(1): S. 581-589.
12. Kakaras E., Doukelis A., Giannakopoulos D., Koumanakos A., Economic implications of oxyfuel application in a lignite-fired power plant. *Fuel*, 2007. 86(14): S. 2151-2158.
13. Hadjipaschalis, I., G. Kourtis, A. Poullikkas, Assessment of oxyfuel power generation technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009. 13(9): S. 2637-2644.
14. Bouillon, P.-A., S. Hennes, C. Mahieux, ECO₂: Post-combustion or oxyfuel—A comparison between coal power plants with integrated CO₂ capture. *Energy Procedia*, 2009. 1(1): S. 4015-4022.
15. Melin T., Rautenbach R., Gaspermeation, in *Membranverfahren* 2007, Springer Berlin Heidelberg. S. 447-506.
16. Notz R., Tönnies I., McCann N., Scheffknecht G., Hasse H., CO₂ capture for fossil fuel fired power plants. *Chemie Ingenieur Technik*, 2010. 82(10): S. 1639-1653.
17. Kuckshinrichs W., Markewitz P., Linssen J., Zapp P., Peters M., Köhler B., Müller T. E., Leitner W., Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und

-
- Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂, *Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt 2010*. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi)
18. Carbo M. C., Jansen D., Haije W. G., Verkooijen A. H.M. Advanced membrane reactors for fuel decarbonisation in IGCC: H₂ or CO₂ separation? in *Fifth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*. 2006, Alexandria VA, U.S.A..
 19. Pfaff E.M., Zwick M., *Oxyfuel Combustion Using Perovskite Membranes*, in *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites III 2009*, John Wiley & Sons, Inc. S. 23-31.
 20. Epple B., Ströhle J., CO₂ capture based on chemical and carbonate looping. *VGB PowerTech*, 2008. 88(11): S. 85-89.
 21. Jerndal, E., T. Mattisson, A. Lyngfelt, Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 2006. 84(9): S. 795-806.
 22. Lyngfelt, A., B. Leckner, T. Mattisson, A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; Application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 2001. 56(10): S. 3101-3113.
 23. Galloy, A., J. Ströhle, B. Epple, Design and operation of a 1 MW_{th} carbonate and chemical looping CCS test rig. *VGB PowerTech*, 2011. 91: S. 64-68.
 24. Moldenhauer P., Rydén M., Mattisson T., Lyngfelt A., Chemical-looping combustion and chemical-looping with oxygen uncoupling of kerosene with Mn- and Cu-based oxygen carriers in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor. *Fuel Processing Technology*, 2012. 104(0): S. 378-389.
 25. Abad A., Adánez J., García-Labiano F, de Diego L., Gayán P., Celaya J., Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 2007. 62(1-2): S. 533-549.
 26. Beér, J.M., Fossil fuel power plant, in *Encyclopedia of Earth*, Editor-in-Chief: Cutler J.C., 2013
 27. Melchior T., Madlener R., Economic evaluation of IGCC plants with hot gas cleaning. *Applied Energy*, 2012. 97(0): S. 170-184.
 28. Ordorica-Garcia G., Douglas P., Croiset E., Zheng L., Technoeconomic evaluation of IGCC power plants for CO₂ avoidance. *Energy Conversion and Management*, 2006. 47(15-16): S. 2250-2259.
 29. Kanniche M. , Bouallou C., CO₂ Capture study in advanced integrated gasification combined cycle. *Applied Thermal Engineering*, 2007. 27(16): S. 2693-2702.
 30. Pruschek R., Oeljeklaus G., Brand V., Haupt G., Zimmermann G., Ribberink J.S., Combined cycle power plant with integrated coal gasification, CO shift and CO₂ washing. *Energy Conversion and Management*, 1995. 36(6-9): S. 797-800.
 31. Huang Y., Rezvani S., McIlveen-Wright D., Minchener A., Hewitt N., Techno-economic study of CO₂ capture and storage in coal fired oxygen fed entrained flow IGCC power plants. *Fuel Processing Technology*, 2008. 89(9): S. 916-925.
 32. Chen, C., Rubin E.S., CO₂ control technology effects on IGCC plant performance and cost. *Energy Policy*, 2009. 37(3): S. 915-924.

-
33. Rao A.B., Rubin E.S., A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environmental Science & Technology*, 2002. 36(20): S. 4467-4475.
 34. Abu-Zahra M., Schneiders L., Niederer J., Feron P., Versteeg G., CO₂ capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007. 1(1): S. 37-46.
 35. Desideri U., Paolucci A., Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants. *Energy Conversion and Management*, 1999. 40(18): S. 1899-1915.
 36. Goff G.S., Rochelle G.T., Monoethanolamine Degradation - O₂ Mass Transfer Effects under CO₂ Capture Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43 (20), S. 6400–6408.
 37. Abu-Zahra M., Niederer J., Feron P., Versteeg G., CO₂ capture from power plants: Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007. 1(2): S. 135-142.
 38. Romeo L.M., Espatolero S., Bolea I., Designing a supercritical steam cycle to integrate the energy requirements of CO₂ amine scrubbing. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008. 2(4): S. 563-570.
 39. Gal, E.C., CA, US, Alstom Power, Ultra cleaning of combustion gas including the removal of CO₂, US Patent Nummer US20080072762 A1, Editor 2008.
 40. Darde V., Thomsen K., van Well W.J.M., Stenby E.H., Chilled ammonia process for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010. 4(2): S. 131-136.
 41. Rubin E., Mantripragada H., Marks A., Versteeg P., Kitchin J., The outlook for improved carbon capture technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012. 38(5): S. 630-671.
 42. Thomsen K., Rasmussen P., Modeling of vapor–liquid–solid equilibrium in gas–aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering Science*, 1999. 54(12): S. 1787-1802.
 43. Telikapalli V., Kozak F., Francois J., Sherrick B., Black J., Muraskin D., Cage M., Hammond M., Spitznogle G., CCS with the Alstom chilled ammonia process development program–Field pilot results. *Energy Procedia*, 2011. 4(0): S. 273-281.
 44. Valenti, G., Bonalumi D., Macchi E., Energy and exergy analyses for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process (CAP). *Energy Procedia*, 2009. 1(1): S. 1059-1066.
 45. Versteeg P., E.S. Rubin, Technical and economic assessment of ammonia-based post-combustion CO₂ capture. *Energy Procedia*, 2011. 4(0): S. 1957-1964.
 46. Linnenberg S., Darde V., Oexmann J., Kather A., van Well W., Thomsen K., Evaluating the impact of an ammonia-based post-combustion CO₂ capture process on a steam power plant with different cooling water temperatures. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012. 10(0): S. 1-14.
 47. Ciferno J.P., DiPietro P., Tarka T, An economic scoping study for CO₂ capture using aqueous ammonia, 2005, *DOE/NETL final report*.

-
48. 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*, 1999. 77(1): S. 62-68.
 49. Abanades J.C., Anthony E., Wang J., Oakey J.E. Fluidized bed combustion systems integrating CO₂ capture with CaO. *Environmental Science & Technology*, 2005. 39(8): S. 2861-2866.
 50. Rodríguez N., Alonso M., Abanades J.C., Charitos A., Hawthorne C., Scheffknecht G., Lu D., Anthony E., Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO. *Energy Procedia*, 2011. 4(0): S. 393-401.
 51. Bhatia S.K., Perlmutter D.D., Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction. *AIChE Journal*, 1983. 29(1): S. 79-86.
 52. Baker E.H., The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1962: S. 464-470.
 53. Abanades J.C., Anthony E., Lu D., Salvador C., Alvarez D., Capture of CO₂ from combustion gases in a fluidized bed of CaO. *AIChE Journal*, 2004. 50(7): S. 1614-1622.
 54. Tammann, G., Die Temperatur des Beginns innerer Diffusion in Kristallen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1926. 157(1): S. 321-325.
 55. Mess, D., Sarofim A.F., Longwell J.P., Product layer diffusion during the reaction of calcium oxide with carbon dioxide. *Energy & Fuels*, 1999. 13(5): S. 999-1005.
 56. Abanades, J.C., The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃. *Chemical Engineering Journal*, 2002. 90(3): S. 303-306.
 57. Sun, P., Grace J., Jim Lim C., Anthony E., Determination of intrinsic rate constants of the CaO-CO₂ reaction. *Chemical Engineering Science*, 2008. 63(1): S. 47-56.
 58. Manovic V., Anthony E.J., Carbonation of CaO-based sorbents enhanced by steam addition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010. 49(19): S. 9105-9110.
 59. Abanades J.C., Alvarez D., Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime. *Energy & Fuels*, 2003. 17(2): S. 308-315.
 60. Ströhle J., Lasheras A., Galloy. A., Epple B., Simulation of the carbonate looping process for post-combustion CO₂ capture from a coal-fired power plant. *Chemical Engineering & Technology*, 2009. 32(3): S. 435-442.
 61. Manovic V., Anthony E.J., Sequential SO₂/CO₂ capture enhanced by steam reactivation of a CaO-based sorbent. *Fuel*, 2008. 87(8-9): S. 1564-1573.
 62. Manovic V., Anthony E.J., Competition of Sulphation and Carbonation Reactions during Looping Cycles for CO₂ Capture by CaO-Based Sorbents. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010. 114(11): S. 3997-4002.
 63. Coppola, A., Montagnaro F., Salatino P., Scala F., Fluidized bed calcium looping: The effect of SO₂ on sorbent attrition and CO₂ capture capacity. *Chemical Engineering Journal*, 2012. 207-208(0): S. 445-449.
 64. Abanades, J.C., Grasa G., Alonso M., Rodriguez N., Anthony E., Romeo L.M., Cost structure of a postcombustion CO₂ capture system using CaO. *Environmental Science and Technology*, 2007. 41(15): S. 5523-5527.

-
65. Lasheras, A., Ströhle, J., Galloy, A., Epple B., Carbonate looping process simulation using a 1D fluidized bed model for the carbonator. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011. 5(4): S. 686-693.
 66. Abanades, J.C., Grasa G., Alonso M., Rodriguez N., Anthony E., Romeo L.M., Cost structure of a postcombustion CO₂ capture system using CaO. *Environmental Science and Technology*, 2007. 41(15): S. 5523-5527.
 67. Romeo L. M., Abanades J. C., Escosa J. M., Paño J., Giménez A., Sánchez-Biezma A., Ballesteros J.C., Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants. *Energy Conversion and Management*, 2008. 49(10): S. 2809-2814.
 68. Blamey, J., Anthony E., Wang J. Fennel P.S., The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010. 36(2): S. 260-279.
 69. Kunii D., Levenspiel O., *Fluidization engineering* 1991, New York: Butterworth-Heinemann.
 70. Symonds R.T., Lu D., Hughes R., Anthony E., Macci A., CO₂ Capture from Simulated Syngas via Cyclic Carbonation/Calcination for a Naturally Occurring Limestone: Pilot-Plant Testing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. 48(18): S. 8431-8440.
 71. Charitos A., Hawthorne C., Bidwe A.R., Sivalingam S., Schuster A., Spliethoff H., Scheffknecht G., Parametric investigation of the calcium looping process for CO₂ capture in a 10 kW_{th} dual fluidized bed. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010. 4(5): S. 776-784.
 72. H. Dieter, C. Hawthorne, A.R. Bidwe, M. Zieba, G. Scheffknecht H. The 200 kW_{th} Dual fluidized bed calcium looping pilot plant for efficient CO₂ capture: Plant operating experiences and results. *21st International Conference on Fluidized Bed Combustion*. 2012. Naples, Italy.
 73. Alonso M., Rodríguez N., González B., Grasa G., Murillo R., Abanades J.C., Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010. 4(2): S. 167-173.
 74. www.caoling.eu. Description of La Pereda 1,7 MW_t Calcium Looping Pilot Plant. 2012.
 75. Sánchez-Biezma A., Diaz L., López J., Arias B., Paniagua J., Lorenzo M., Álvarez J., Abanades J.C.. CaOling project - First experiences on the 1,7MW_t calcium looping pilot in La Pereda. www.caoling.eu 2012.
 76. APEC Energy Working Group, Building capacity for CO₂ capture and storage in the APEC region. 2005.
 77. Fishedick M., Esken A., Pastowski A., Schüwer D., Supersberger N., Strukturell-ökonomisch-ökologischer Vergleich regenerativer Energietechnologien (RE) mit Carbon Capture and Storage (CCS). 2007.
 78. Roussanaly S., Bureau-Cauchois G., Husebye J., Costs benchmark of CO₂ transport technologies for a group of various size industries. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013. 12(0): S. 341-350.
 79. Murciano L.T., White V., Petrocelli F., Chadwick D., Sour compression process for the removal of SO_x and NO_x from oxyfuel-derived CO₂. *Energy Procedia*, 2011. 4(0): S. 908-916.

-
80. Abbas Z., Mezher T., Abu-Zahra M.R.M., CO₂ purification. Part I: Purification requirement review and the selection of impurities deep removal technologies. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 16, 2013, S. 324-334.
 81. Zero Emissions Platform, The Costs of CO₂ Capture, Transport and Storage. 2011.
 82. Alexis Bazzanella, D.K., Martina Peters, CO₂ als Rohstoff. *Nachrichten aus der Chemie*, 2010.
 83. F. Ausfelder A.B., Verwertung und Speicherung von CO₂. Dechema e.V., 2008.
 84. Sterner M., Specht M., Erneuerbares Methan. *Solarzeitalter*, 2009. 1/2010.
 85. Kaltschmitt M., Energie aus Biomasse 2009: Springer.
 86. Umweltbundesamt. CO₂-Emissionen nach Quellkategorien. 2013, 25.05.2013, <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten-und-analysen/Energiedaten/energie-umwelt.html>
 87. Royal Dutch Shell, Enhanced Oil Recovery. 2012 26.05.2013. <http://s05.static-shell.com/content/dam/shell/static/future-energy/downloads/eor/eor-brochure-2012.pdf>
 88. Loens J.M., Verwertungsmöglichkeiten von Kohlenstoffdioxid, 2012, Institut für Energiesysteme und Energietechnik.
 89. Parker M.E., Meyer J.P., Meadows S.R., Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery Injection Operations Technologies (Poster Presentation). *Energy Procedia*, 2009. 1(1): S. 3141-3148.
 90. Godec M., Van Leeuwen T., Melzer S., Wildgust N., CO₂ storage in depleted oil fields: The worldwide potential for carbon dioxide enhanced oil recovery, 2010, *Energy Procedia*, Volume 4, 2011, S. 2162-2169
 91. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Status Report on CO₂-ECBM Research Activities. 2007(2007/TR1). http://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/CO2%20ECBM%20Review%20Final.pdf
 92. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Enhanced Recovery of Coal Bed Methane with Carbon Dioxide Sequestration. 1999. PH3/3 http://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/Ph3_03%20CO2%20ECBM%20report.pdf
 93. Deutsches Institut für Normung, DIN 1319 - Grundlagen der Messtechnik, 1995, Beuth Verlag.
 94. VDI, Wärme- und Kälteschutz für betriebs- und haustechnische Anlagen, 1994, Beuth Verlag.
 95. Di Benedetto A., Salatino P., Modelling attrition of limestone during calcination and sulfation in a fluidized bed reactor. *Powder Technology*, 1998. 95(2): S. 119-128.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Alexander Galloy
Geburtsdatum	25. April 1983
Geburtsort	Mainz
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Wissenschaftlicher Werdegang

Januar 2014	Doktorprüfung an der Technischen Universität Darmstadt
Juni 2008 – Mai 2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Darmstadt am Fachgebiet für Energiesysteme und Energietechnik, Promotion im Bereich der CO ₂ -Abscheidung aus Rauchgasen fossil befeuerter Kraftwerke
Oktober 2002 – Mai 2008	Studium des allgemeinen Maschinenbaus an der Technischen Universität Darmstadt, Schwerpunkt im Bereich der Energie- und Kraftwerkstechnik
August 1993 – März 2002	Abitur am Gutenberg-Gymnasium Mainz