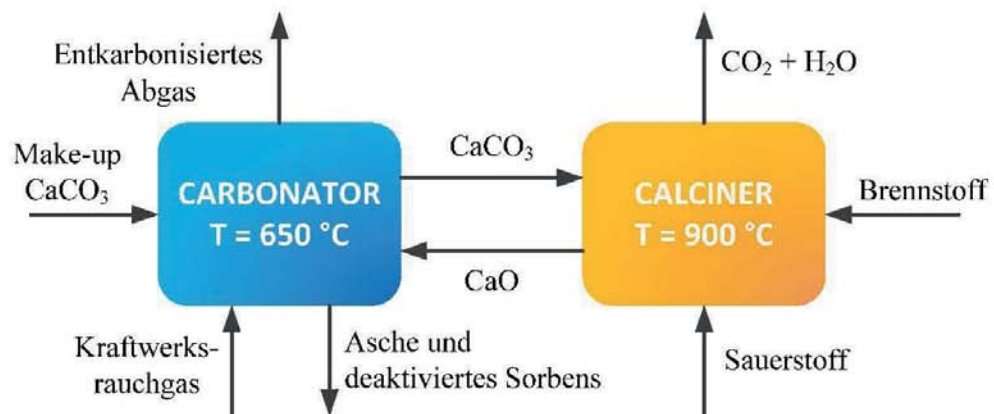


Analyse der Entwicklungsstufen des Carbonate Looping Prozesses zur CO₂-Abscheidung





Analyse der Entwicklungsstufen des Carbonate Looping Prozesses zur CO₂-Abscheidung





„Analyse der Entwicklungsstufen des Carbonate Looping Prozesses zur CO₂-Abscheidung“

Vom Fachbereich Maschinenbau der
Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaft (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Johannes Kremer
geboren in Fulda.

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple
Mitberichterstatter	Prof. Dr.-Ing. Johannes Janicka
Tag der Einreichung:	5. November 2013
Tag der mündlichen Prüfung:	15. Januar 2014

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2014

Zugl.: (TU) Darmstadt, Univ., Diss., 2014

978-3-95404-658-4

D17

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

978-3-95404-658-4



„Schaut in den Rückspiegel, um zu lernen,
aber nicht zu lange,
sonst verpasst Ihr die Ausfahrt Richtung Zukunft!”

Gail Seymore Halvorsen, * 10. Oktober 1920,
Pilot der amerikanischen Luftwaffe während der Berliner Luftbrücke,
der „Rosinenbomber”



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, 5. November 2013

Johannes Kremer

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energiesysteme und Energietechnik an der Technischen Universität Darmstadt.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Professor Dr.-Ing. Bernd Epple, dem Leiter des Instituts und Betreuer meiner Doktorarbeit, bedanken. Er hat mir die Möglichkeit gegeben, mich mit vielfältigen interessanten Aufgaben zu beschäftigen. Seiner Unterstützung, Beratung und Förderung konnte ich mir stets gewiss sein.

Ferner gilt mein besonderer Dank Herrn Professor Dr.-Ing. Johannes Janicka, der sich dazu bereit erklärt hat, die Mitberichterstattung für diese Arbeit zu übernehmen.

Bedanken möchte ich mich auch ganz herzlich bei Herrn Dr.-Ing. Jochen Ströhle, dem Akademischen Rat am Institut für Energiesysteme und Energietechnik. Seine Unterstützung, seine Anregungen und Hinweise haben einen wertvollen Beitrag zum Gelingen der Arbeit geleistet.

„Danke“ sagen möchte ich meinen Kollegen und Freunden, insbesondere Markus Junk, Karl Karner, Matthias Orth, Michael Reitz, Stefan Pfeiffer und Ralf Starkloff, die mich jederzeit mit zahlreichen Ideen und Hinweisen unterstützt haben. Allen anderen Kollegen des Instituts sowie allen Studenten, die bei mir ihre Studien-, Bachelor-, Diplom- oder Masterarbeiten geschrieben haben, gilt ebenfalls mein Dank.

Den Mitarbeitern der Grosskraftwerk Mannheim GmbH, in erster Linie Herrn Norbert Eimer, danke ich für die stets nette Zusammenarbeit und den fachlichen Austausch. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Ulrich Priesmeier von der Fisia Babcock Environment GmbH sowie den Mitarbeitern der Alstom Carbon Capture GmbH für die freundliche Unterstützung im Rahmen des Projektes LISA-II-P1 bedanken.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Frau Ivonne, meinen Kindern Clara und Leopold, meinen Eltern, Geschwistern und Schwiegereltern aufs Herzlichste dafür bedanken, dass sie mich immer grenzenlos unterstützt und mir jederzeit den Rücken freigehalten haben.



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VI
Abkürzungen	VIII
Nomenklatur	XII
Anhang	XV
1 Einleitung.....	1
2 Hintergrund und Motivation	3
2.1 Energiebedarf und CO ₂ -Emissionen.....	3
2.2 Anthropogener Treibhauseffekt und globale Erderwärmung.....	7
2.3 Strategien zur Verringerung des Ausstoßes klimarelevanter Emissionen.....	9
2.4 Gliederung der Arbeit.....	12
3 Carbon Capture and Storage.....	14
3.1 Grundlagen CCS.....	14
3.1.1 Potential und Auswirkung von CCS	15
3.1.2 CCS-Gesetzgebung.....	17
3.1.3 Kosten für CCS.....	18
3.2 Verfahren zur CO ₂ -Abscheidung – Überblick und Anforderungen	19
3.3 Oxyfuel-Verbrennung	22
3.3.1 Verbrennung mit gasförmigem Sauerstoff.....	22
3.3.2 Chemical Looping.....	25
3.4 Pre-Combustion-Verfahren	27
3.5 Post-Combustion-Verfahren.....	29
3.5.1 Aminwäsche.....	30
3.5.2 Alternative Post-Combustion-Verfahren	32
3.6 Carbonate Looping.....	33
3.6.1 Verfahrenstechnische Prozessgrundlagen.....	33
3.6.2 Make-up und Sorbenzien	37
3.6.3 Grundlagen der Wirbelschichttechnik	41
3.6.4 Potential	45



3.7	Transport von CO ₂	47
3.8	Verwertung und Lagerung von CO ₂	48
3.8.1	Industrielle Nutzung und stoffliche Verwertung	49
3.8.2	Geologische Speicherung.....	51
3.9	Öffentliche Akzeptanz.....	52
4	Vorindustrielle Entwicklungsstufen des Carbonate Looping Prozesses.....	54
4.1	Carbonate Looping Versuchsanlagen.....	55
4.2	1 MW _{th} Carbonate Looping Versuchsanlage	56
4.2.1	Auslegung und Aufbau	56
4.2.2	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	59
5	Entwicklung einer Carbonate Looping Pilotanlage.....	68
5.1	Auslegung und Anlagenschaltung.....	69
5.1.1	Referenz- bzw. Host-Kraftwerk.....	70
5.1.2	Prozesstechnische Auslegung der Carbonate Looping Pilotanlage	77
5.1.3	Änderungen gegenüber 1 MW _{th} -Versuchsanlage	85
5.2	Prozessberechnungen	91
5.2.1	Aspen Plus® Simulationsmodell	91
5.2.2	Lastfälle.....	95
5.2.3	Ergebnisse Carbonate Looping Normbetrieb.....	98
5.2.4	Wärmetechnische Integration Pilotanlage in Block 6.....	103
5.2.5	Ergebnisse wärmetechnische Integration Normbetrieb	106
5.2.6	Ergebnisse Teillastbetrieb	108
6	Optimierung der Carbonate Looping Pilotanlage	113
6.1	Wärme- und prozesstechnische Optimierung der Pilotanlage.....	113
6.1.1	Anwendung aller Optimierungsmöglichkeiten – vollständig wärme- und prozesstechnisch optimierte Pilotanlage (OPT1)	120
6.1.2	Optimierte Anlage ohne Make-up-Vorwärmung (OPT2).....	124
6.1.3	Optimierte Anlage ohne Make-up-Vorwärmung, 85 % CO ₂ -Abscheidung in Carbonator (OPT3)	125
6.1.4	Optimierte Anlage ohne interne Feststoff- und ohne Make-up-Vorwärmung (OPT4).....	126
6.2	Modifikation der Dampfeinbindung in Block 6	127
6.2.1	Optimierte Anlage ohne Make-up-Vorwärmung, Dampfeinbindung in Frischdampfleitung (OPT2-FD)	130
6.2.2	Optimierte Anlage ohne interne Feststoff- und ohne Make-up-Vorwärmung, Dampfeinbindung in Frischdampfleitung (OPT4-FD).....	131

7	Carbonate Looping an steinkohlegefeuerten Großkraftwerken	132
7.1	CO ₂ -Abtrennung aus dem Rauchgas von Block 6	133
7.1.1	Gemäß <i>OPT2</i> optimierte Carbonate Looping Großanlage zur Entkarbonisierung des kompletten Rauchgasstroms von Block 6 (<i>OPT2-Bl.6</i>)	134
7.1.2	Gemäß <i>OPT4</i> optimierte Carbonate Looping Großanlage zur Entkarbonisierung des kompletten Rauchgasstroms von Block 6 (<i>OPT4-Bl.6</i>)	135
7.1.3	Sensitivitätsanalyse der Carbonate Looping Verstromungseffizienz	137
7.2	CO ₂ -Abtrennung aus dem Rauchgas von Block 9	141
7.2.1	Gemäß <i>OPT2</i> optimierte Carbonate Looping Großanlage zur Entkarbonisierung des kompletten Rauchgasstroms von Block 9 (<i>OPT2-Bl.9</i>)	142
7.2.2	Gemäß <i>OPT4</i> optimierte Carbonate Looping Großanlage zur Entkarbonisierung des kompletten Rauchgasstroms von Block 9 (<i>OPT4-Bl.9</i>)	145
8	Carbonate Looping an einer Abfallverbrennungsanlage	148
8.1	Grundlagen der Abfallverbrennung	148
8.2	Referenz-Abfallverbrennungsanlage	151
8.3	Nicht ausgeschöpfte Potentiale der thermischen Abfallverwertung, effizientere energetische Nutzung des Abfalls zur Stromerzeugung	152
8.4	Referenz-Abfallverbrennungsanlage mit CO ₂ -Abscheidung mittels Carbonate Looping	154
8.4.1	Abfallgefeuerter Calciner	156
8.4.2	Kohlegefeuerter Calciner	166
9	Zusammenfassung und Ausblick	172
	Literaturverzeichnis	XVI
	Anhang	XXVII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Weltweiter Energiebedarf seit 1960 und prognostizierter Energiebedarf bis 2060	4
Abbildung 2-2:	Energiebedingte CO ₂ -Emissionen nach Sektoren und Energieträgern 2010 in Deutschland.....	5
Abbildung 2-3:	Bruttostromerzeugung 2012 in Deutschland.....	6
Abbildung 2-4:	Anstieg der CO ₂ -Konzentration in der Atmosphäre seit 1960 (gemessen am Mouna Loa, Hawaii)	8
Abbildung 2-5:	Das Energiekonzept 2050 der deutschen Bundesregierung	11
Abbildung 3-1:	CO ₂ -Emissionen aus Kraftwerken ohne und mit CCS.....	16
Abbildung 3-2:	Klassifizierung CCS-Verfahren	20
Abbildung 3-3:	Vereinfachter Aufbau eines „klassischen“ Oxyfuel-Kraftwerks	23
Abbildung 3-4:	Chemical Looping Prozess.....	25
Abbildung 3-5:	Schematischer Aufbau eines IGCC-Kraftwerks	28
Abbildung 3-6:	Schematischer Aufbau einer MEA-Anlage zur CO ₂ -Abscheidung	30
Abbildung 3-7:	Carbonate Looping Prozess	34
Abbildung 3-8:	CO ₂ -Gleichgewichtskonzentration bei atmosphärischem Druck.....	35
Abbildung 3-9:	Aufbau einer zirkulierenden Wirbelschicht	43
Abbildung 3-10:	Prozessskizze einer nachgeschalteten Carbonate Looping Anlage.....	46
Abbildung 3-11:	Möglichkeiten der CO ₂ -Verwendung	49
Abbildung 4-1:	Aufbau der EST 1 MW _{th} Carbonate Looping Versuchsanlage.....	57
Abbildung 4-2:	Konfiguration und Betriebsdaten 1 MW _{th} -Versuchsanlage propangefuehrter Calciner	61
Abbildung 4-3:	Propankampagne: Verlauf ausgewählter Parameter für Carbonator und Calciner	62
Abbildung 4-4:	Konfiguration und Betriebsdaten 1 MW _{th} -Versuchsanlage kohlegefuehrter Calciner	64
Abbildung 4-5:	Kohlekampagne: Verlauf ausgewählter Parameter für Carbonator und Calciner	65

Abbildung 5-1:	Integration der Pilotanlage in das bestehende Energiebereitstellungssystem des GKM.....	71
Abbildung 5-2:	Schaltung Wasser-Dampf-Kreislauf GKM Block 6 in Ebsilon®	74
Abbildung 5-3:	El. Wirkungsgrad (Netto) GKM Block 6 in Abhängigkeit der Blockleistung	75
Abbildung 5-4:	Dampferzeugerwirkungsgrad GKM Block 6 in Abhängigkeit der Blockleistung	76
Abbildung 5-5:	Vereinfachte Auslegung und Anlagenschaltung der 20 MW _{th} Carbonate Looping Pilotanlage.....	87
Abbildung 5-6:	Aufbau des Carbonate Looping Prozessmodells der Pilotanlage in Aspen Plus®	92
Abbildung 5-7:	Relevante Wärmeübertrager Pilotanlage	102
Abbildung 5-8:	Dampferzeugung 20 MW _{th} -Pilotanlage in Ebsilon® im Normbetrieb	104
Abbildung 5-9:	Verschaltung Block 6 und 20 MW _{th} -Pilotanlage in Ebsilon®.....	105
Abbildung 6-1:	Prozess- und wärmetechnisches Optimierungspotential der 20 MW _{th} -Pilotanlage.....	114
Abbildung 6-2:	Dampferzeugung in optimierter 20 MW _{th} -Pilotanlage in Ebsilon®	122
Abbildung 6-3:	Modifizierte Verschaltung Block 6 und 20 MW _{th} -Pilotanlage in Ebsilon® (Frischdampfeinbindung)	128
Abbildung 7-1:	El. Nettoleistung CL-Anlage und el. Nettowirkungsgradverlust Gesamtanlage bezogen auf Block 6 in Abhängigkeit des mod. el. Bruttowirkungsgrades der CL-Anlage	139
Abbildung 8-1:	Wasser-Dampf-Kreislauf (Referenz-) Abfallverbrennungsanlage in Ebsilon®	151
Abbildung 8-2:	Aufbau des Carbonate Looping Prozessmodells für die Abfallverbrennungsanlage in Aspen Plus® (Abfallgefeuerter Calciner).....	158
Abbildung 8-3:	Wärmetechnische Schaltungsvariante Müll1 in Ebsilon®.....	161
Abbildung 8-4:	Wärmetechnische Schaltungsvariante Müll3 in Ebsilon®.....	163



Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1:	Auslegungsdaten von Carbonator und Calciner.....	59
Tabelle 5-1:	Technische Daten Block 6	72
Tabelle 5-2:	Ausgangs-PSD Kalkstein.....	78
Tabelle 5-3:	Stationäre PSD CaCO_3 und CaO ; Zyklonwirkungsgrad.....	80
Tabelle 5-4:	PSD Kohlenstaub	81
Tabelle 5-5:	Zusammensetzung Designkohle	82
Tabelle 5-6:	Zusammensetzung und Massenströme Rauchgas Host-Kraftwerk für den Normbetrieb	84
Tabelle 5-7:	Lastfälle Carbonate Looping Pilotanlage.....	96
Tabelle 5-8:	Berechnungsergebnisse Normbetrieb	99
Tabelle 5-9:	Zusammensetzung Carbonator- und Calcinerabgas am Austritt der Pilotanlage im Normbetrieb	100
Tabelle 5-10:	Übertragene Wärmeleistungen Normbetrieb	103
Tabelle 5-11:	Leistungen Wärmeübertrager und erzeugte Dampfmenge Normbetrieb	106
Tabelle 5-12:	Ergebnisse I Lastfälle Carbonate Looping Pilotanlage.....	109
Tabelle 5-13:	Ergebnisse II Lastfälle Carbonate Looping Pilotanlage	111
Tabelle 6-1:	Prozess- und wärmetechnische Optimierungsmöglichkeiten Pilotanlage.....	119
Tabelle 6-2:	Optimierungsvarianten Pilotanlage.....	127
Tabelle 7-1:	CO_2 -Abscheidung aus dem kompletten Rauchgasstrom von Block 6.....	137
Tabelle 7-2:	Technische Daten Block 9	142
Tabelle 7-3:	CO_2 -Abscheidung aus dem kompletten Rauchgasstrom von Block 9.....	144
Tabelle 8-1:	Angenommene Zusammensetzung Abfall (Siedlungsabfall)	154
Tabelle 8-2:	Zusammensetzung und Massenstrom des Rauchgases der Abfallverbrennung am Carbonatoreintritt.....	155

Tabelle 8-3:	Temperaturen und übertragene Wärmeleistungen des Carbonate Looping Prozesses an die Abfallverbrennungsanlage (abfallgefeuerter Calciner)	160
Tabelle 8-4:	Varianten der wärmetechnischen Verschaltung von Referenz- Abfallanlage und Carbonate Looping Anlage	166
Tabelle 8-5:	Temperaturen und übertragene Wärmeleistungen des Carbonate Looping Prozesses an die Abfallverbrennungsanlage (kohlegefeuerter Calciner)	169

Abkürzungen

Abfallverbr.	Abfallverbrennungsanlage
aus	am Austritt
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
Bl.	Block
Br	Brennstoff
Carb.	Carbonator
Calc.	Calciner
CCR	Carbon Capture and Reuse (Abtrennung und Wiederverwertung von CO ₂)
CCS	Carbon Capture and Storage (Abtrennung und Speicherung von CO ₂)
CCS-KW	Kraftwerk mit Carbon Capture and Storage Technologie
CFB	Circulating Fluidized Bed (Zirkulierende Wirbelschicht)
CL	Carbonate Looping
DEA	Diethanolamin
DeNO _x	Entstickungsanlage
ECBM	Enhanced Coal Bed Methane Recovery (Prozesse zur verbesserten Flözgasgewinnung)
EGR	Enhanced Gas Recovery (Prozesse zur verbesserten Erdgasgewinnung)
ein	am Eintritt
El/el	elektrisch
EOR	Enhanced Oil Recovery (Prozesse zur verbesserten Erdölgewinnung)
eq	equilibrium (Gleichgewicht)

EST	Institut für Energiesysteme und Energietechnik
FD	Frischdampf
f	feucht
FS	Feststoff
FW	Fernwärme
g	gaseous (gasförmig)
G	Gas
Gasgeschw.	Gasgeschwindigkeit
GKM	Grosskraftwerk Mannheim Aktiengesellschaft
GPU	Gas Processing Unit (Gasaufbereitungsanlage)
GuD	Gas- und Dampfturbinenkraftwerk
HD	Hochdruck
HZÜ	„heiße Seite“ der Zwischenüberhitzung
i	innerer oder Komponente i
i.B.	im Betrieb
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle (Kombinierter Gas- und Dampfturbinenprozess mit integrierter Vergasung)
in	inlet (am Eintritt)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen)
IR	Infrarot
LF	Lastfall
LuVo	Luftvorwärmer
LZA	Luftzerlegungsanlage
M	mechanisch



MD	Mitteldruck
MEA	Monoethanolamin
MDEA	Methyldiethanolamin
MHKW	Müllheizkraftwerk
Mod.	modifiziert
MU	Make-up
ND	Niederdruck
Nenn	Nennleistung
OPT	optimiert
out	outlet (am Austritt)
P	Partikel
PSD	Particle Size Distribution (Partikelgrößenverteilung)
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
Red.	Reduzierung
Ref.	Referenz
Rezi.	Rezirkulation
RG	Rauchgas
s	solid (fest)
SCR	Selective Catalytic Reduction (Selektive katalytische Reduktion)
SNCR	Selective Non Catalytic Reduction (Selektive nichtkatalytische Reduktion)
SW	Speisewasser
SWP	Speisewasserpumpe
Temp.	Temperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse
Th/th	thermisch



WÜ	Wärmeübertrager
Verb.	Verbesserung
Verbr.	Verbrennung
Verm.	Vermeidung
ZÜ	Zwischenüberhitzung

Nomenklatur

a	[kg/kg _{Br}]	Ascheanteil im Brennstoff
A_{carb}	[m ²]	Querschnittsfläche Carbonator
A_{WS}	[m ²]	Querschnittsfläche Wirbelschicht
c	[kg/kg _{Br}]	Kohlenstoffanteil im Brennstoff
$C_{CO_2,eq}$	[mol/m ³]	CO ₂ -Gleichgewichtskonzentration
$C_{CO_2,in}$	[mol/m ³]	CO ₂ -Konzentration am Reaktoreintritt
C_S	[-]	molare Schwefelbeladung des Sorbens im System
C_{SO_2}	[-]	molare Konversionsrate von CaO hinsichtlich SO ₂
d_P	[m]	Partikeldurchmesser
d_P^*	[-]	dimensionsloser Partikeldurchmesser
F_0	[kmol/s]	Rate an frischem Make-up CaCO ₃
f_m	[-]	kalksteinspezifische Konstante
F_R	[kmol/s]	zwischen den Reaktoren zirkulierendes Sorbens
f_W	[-]	kalksteinspezifische Konstante
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung
h	[kg/kg _{Br}]	Wasserstoffanteil im Brennstoff
H_u	[MJ/kg]	(unterer) Heizwert
$K_{Verm.}$	[€/t _{CO2}]	CO ₂ -Vermeidungskosten
$\dot{m}_{CO_2,Br}$	[kg/s]	durch Brennstoffverbrennung im Calciner erzeugter CO ₂ -Massenstrom
$\dot{m}_{CO_2,Calc,out}$	[kg/s]	CO ₂ -Massenstrom aus Austritt des Calciners
$\dot{m}_{CO_2,in}$	[kg/s]	CO ₂ -Massenstrom aus vorgeschaltetem Kraftwerk am Eintritt des Carbonators
$\dot{m}_{CO_2,MU}$	[kg/s]	aus Make-up freigesetzter CO ₂ -Massenstrom

m_{FS}	[kg]	Feststoffmasse
$\dot{m}_{FS,umlaufend}$	[kg/s]	umlaufender Feststoffmassenstrom
$\dot{m}_{FS,umlauf,Calc.}$	[kg/s]	umlaufender Feststoffmassenstrom Calciner in Richtung Carbonator
$\dot{m}_{FS,umlauf,Carb.}$	[kg/s]	umlaufender Feststoffmassenstrom Carbonator in Richtung Calciner
m_G	[kg]	Gasmasse
$\dot{m}_{Kohle}$	[kg/s]	Massenstrom Kohle
$\dot{m}_{O_2}$	[kg/s]	Massenstrom Sauerstoff
$\dot{m}_{RG}$	[kg/s]	Massenstrom Rauchgas
$\dot{m}_{RG,Carb_{ein}}$	[kg/s]	Massenstrom des in den Carbonator eintretenden Rauchgases
$\dot{m}_{RG,CL-Anlage_{ein}}$	[kg/s]	Massenstrom des in die Carbonate Looping Anlage eintretenden Rauchgases
$\dot{m}_{SW}$	[kg/s]	Massenstrom Speisewasser
μ	[kg/(m·s)]	dynamische Viskosität
n	[kg/kg _{Br}]	Stickstoffanteil im Brennstoff
η_{DE}	[–]	(thermischer) Dampferzeugerwirkungsgrad
η_i	[–]	innerer Wirkungsgrad
$n_{i,RG}$	[–]	Stoffmengenanteil Komponente i im Rauchgas
$\eta_{el,netto}$	[–]	elektrischer Nettowirkungsgrad
η_M	[–]	mechanischer Wirkungsgrad
o	[kg/kg _{Br}]	Sauerstoffanteil im Brennstoff
ρ_G	[kg/m ³]	Gasdichte
ρ_{FS}	[kg/m ³]	Feststoffdichte
ρ_{RG}	[kg/m ³]	Rauchgasdichte

Δp	[mbar]	Druckverlust über das Wirbelbett
Δp	[Pa]	Druckerhöhung in der Speisewasserpumpe
$P_{el,SWP}$	[MW _{el}]	elektrische Leistung Speisewasserpumpe
$P_{übertragen}$	[MW _{th}]	übertragene Wärmeleistung
Φ_S	[–]	dimensionslose Sphärizität eines Partikels
s	[kg/kg _{Br}]	Schwefelanteil im Brennstoff
T	[K]	absolute Temperatur
T_{ein}	[°C]	Temperatur am Eintritt
T_{aus}	[°C]	Temperatur am Austritt
u_0	[m/s]	Leerrohrgeschwindigkeit
u_t^*	[–]	dimensionslose Austragsgeschwindigkeit
$\dot{V}_{RG}$	[m ³ (i.B.)/s]	Rauchgasvolumenstrom im Betriebszustand
$\dot{V}_{RG,CL-Anlage\,ein}$	[m ³ (i.B.)/s]	Volumenstrom des in die Carbonate Looping Anlage eintretenden Rauchgases im Betriebszustand
w	[kg/kg _{Br}]	Wasseranteil im Brennstoff
$\dot{v}_{Gas,Calc.}$	[m/s]	Leerrohrgeschwindigkeit Calciner
$\dot{v}_{Gas,Carb.}$	[m/s]	Leerrohrgeschwindigkeit Carbonator
X_{ave}	[–]	molare Konversionsrate von CaO zu CaCO ₃ ohne Berücksichtigung des Schwefeleinflusses
$X_{ave,max}$	[–]	maximale molare Konversionsrate von CaO zu CaCO ₃ unter Berücksichtigung des Schwefeleinflusses
$X_{Carb.}$	[–]	CO ₂ -Einbinderate im Carbonator
$X_{CO_2,total}$	[–]	CO ₂ -Gesamteinbinderate des Prozesses
$x_{i,RG}$	[–]	Massenanteil Komponente i im Rauchgas



Anhang

Anhang A:	Schaltung Wasser-Dampf-Kreislauf GKM Block 6 in Ebsilon®	XXVII
Anhang B:	Aufbau Carbonate Looping Prozessmodell der Pilotanlage in Aspen Plus®	XXVIII
Anhang C:	Prozess- und wärmetechnisches Optimierungspotential der 20 MW _{th} -Pilotanlage	XXIX
Anhang D:	Aufbau des Carbonate Looping Prozessmodells für die Abfallverbrennungsanlage in Aspen Plus® (Abfallgefeuerter Calciner)	XXX



1 Einleitung

Die Menschheit steht im Bereich der Nutzung von Energieträgern, bei der Energiebereitstellung und der Energiewandlung vor gewaltigen Herausforderungen. Fossile Brennstoffe, die heute zu den gebräuchlichsten Energieträgern zählen, müssen langfristig durch alternative Lösungen ersetzt werden, da die Vorräte an fossilen Energieträgern aufgrund ihrer Endlichkeit in absehbarer Zeit verbraucht sein werden. In unmittelbarer Zukunft erfordert ein weltweit wachsender Energiebedarf und die damit verbundenen, zunehmend steigenden Belastungen der Umwelt durch die negativen Auswirkungen von Schadstoff- und Treibhausgasemissionen ein Umdenken und Handeln. Aus diesem Grund bildet die Forderung nach Umweltverträglichkeit schon heute neben der Wirtschaftlichkeit und der Versorgungssicherheit eine der drei gleichberechtigten Säulen der Energiebereitstellung. Der Minderung von Treibhausgasemissionen, vor allem des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid (CO_2), wird in diesem Zusammenhang verstärkt Beachtung geschenkt [1].

Die Abtrennung von CO_2 und die anschließende geologische Speicherung oder stoffliche Nutzung stellt eine Möglichkeit dar, anthropogene CO_2 -Emissionen, die bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstehen, zu reduzieren. In Kohle- oder Gaskraftwerken, aber auch in industriellen Großanlagen, wie z.B. Stahl- oder Zementwerken und Raffinerien, wird CO_2 abgeschieden, per Pipeline oder Schiff zu einer (Langzeit-) Speicherstätte transportiert, dort über eine Bohrung in eine geeignete geologische Formation eingebracht und somit langfristig aus der Atmosphäre isoliert [2]. Alle Prozessschritte der sogenannten Carbon Capture and Storage (CCS) und Carbon Capture and Reuse (CCR) Technologien sind derzeit Gegenstand intensiver Forschung. Dabei wird die effiziente Abtrennung von CO_2 unter möglichst geringem Energieaufwand, die Identifikation geeigneter Transportmöglichkeiten und die sichere geologische Speicherung bzw. effektive industrielle Verwertung von CO_2 angestrebt.

Carbonate Looping ist ein effizientes, kalksteinbasiertes Post-Combustion-Verfahren zur CO_2 -Abscheidung, das für die Nachrüstung an bestehende Kraftwerke oder Industrieanlagen geeignet ist [3, 4]. In einem System aus gekoppelten Wirbelschichten wird zunächst das CO_2 des Kraftwerksabgases abgeschieden, bevor es in hochkonzentrierter Form wieder freigesetzt und der Weiterverwertung oder geologischen Speicherung zugeführt werden kann. Die CO_2 -Einbindung läuft im sogenannten Carbonator über die Reaktion von CO_2 mit gebranntem Kalk (CaO) zu Calciumcarbonat (CaCO_3) ab. Die CO_2 -Freisetzung erfolgt im sogenannten Calciner durch eine Temperaturerhöhung, die durch Verbrennung von Kohle mit reinem Sau-

erstoff erreicht wird. An verschiedenen Stellen des Carbonate Looping Prozesses kann bei hohen Temperaturen Wärme zur Dampf- und zur Stromerzeugung genutzt werden und führt somit zu einer Steigerung der elektrischen Leistung [5, 6]. Aufgrund seiner Energieeffizienz verursacht der Carbonate Looping Prozess einen im Vergleich zu anderen Post-Combustion-Technologien geringeren Wirkungsgradverlust. Dieser wird auf 5 – 7 %-Punkte abgeschätzt, wenn die nachgeschaltete Verdichtung des CO₂, die für den Transport und Speicherung bzw. Weiterverwertung des CO₂ erforderlich ist, berücksichtigt wird [6, 7]. Vor diesem Hintergrund und aufgrund der Tatsache, dass als kostengünstiges Sorbens weltweit verfügbarer Kalkstein eingesetzt werden kann, werden für das Carbonate Looping Verfahren verhältnismäßig niedrige CO₂-Vermeidungskosten von unter 20 € pro Tonne vermiedenem CO₂ abgeschätzt [8].

Die Carbonate Looping Technologie befindet sich derzeit im Entwicklungsstadium auf dem Weg zur Marktreife. In zahlreichen grundlegenden Untersuchungen unter Laborbedingungen und in Versuchsanlagen wurde das Potential der Technologie bestätigt. Erfolgreich durchgeführte Carbonate Looping Versuche mit kontinuierlicher CO₂-Abscheidung im semiindustriellen Maßstab in einer 1 MW_{th}-Versuchsanlage am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt können als Legitimation und als Übergang zu einer großtechnischen, industriellen Weiterentwicklung der Technologie gewertet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die weiteren Entwicklungsstufen von Carbonate Looping als Verfahren zur CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen analysiert. Möglichkeiten, Potentiale sowie ein sinnvolles Vorgehen werden vorgeschlagen, untersucht und bewertet. Ausgehend von der Auslegung und Planung einer Carbonate Looping Pilotanlage mit einer thermischen Leistung von etwa 20 MW_{th} wird die energetische Optimierung der Pilotanlage sowie die Applikation von Carbonate Looping für zwei exemplarische, steinkohlegefeuerte Großkraftwerke und eine Abfallverbrennungsanlage betrachtet.

2 Hintergrund und Motivation

Der Anstieg der Weltbevölkerung, das globale wirtschaftliche Wachstum und die Entwicklung des Lebensstandards beeinflussen den weltweiten Energiebedarf maßgeblich. Experten prognostizieren, dass sich der Primärenergiebedarf in den nächsten 100 Jahren beinahe vervierfachen wird. Besonders die Annäherung des Pro-Kopf-Energiebedarfs der Entwicklungs- und Schwellenländer an den der Industrieländer führt zu diesem rasanten Anstieg [9]. Der steigende weltweite Energiebedarf wird in großen Teilen durch erhöhten Ressourcenverbrauch gedeckt werden, der unweigerlich zu einer wachsenden Umweltbelastung führt [10]. Um den negativen Einfluss der Energiebereitstellung auf Umwelt und Klima zu minimieren, sind sinnvolle Maßnahmen und nachhaltige, verantwortungsvolle Lösungen zur Deckung des Energiebedarfs erforderlich.

Nachfolgend werden die prognostizierte Entwicklung des globalen Energiebedarfs und die damit verbundene Entwicklung der Treibhausgasemissionen sowie der gegenwärtige Stand der deutschen Stromerzeugung präsentiert. Neben der Darstellung des Anstiegs des CO₂-Gehalts in der Atmosphäre und dessen Einfluss auf das weltweite Klima werden Möglichkeiten aufgezeigt, wie ein weiterer CO₂-Anstieg in der Atmosphäre verhindert bzw. abgeschwächt werden kann.

Die Notwendigkeit, Maßnahmen zu finden und weiterzuentwickeln, die zu einer Minderung energiebedingter CO₂-Emissionen führen und dadurch einem weiteren globalen Temperaturanstieg entgegen wirken, ist Anstoß und Motivation für diese Arbeit gewesen.

2.1 Energiebedarf und CO₂-Emissionen

Bereits im Jahre 2035 werden auf der Welt voraussichtlich 8,5 Mrd. Menschen leben. Das entspricht einem Zuwachs von ca. 2 Mrd. Menschen in gerade einmal 25 Jahren [10]. Die Zunahme der Weltbevölkerung, einhergehend mit aufstrebenden Volkswirtschaften und dem damit verbundenen stärkeren wirtschaftlichen Einfluss breiter Bevölkerungsteile, wird nach übereinstimmenden Prognosen unterschiedlichster Institutionen und Unternehmen zu einem starken Anstieg des weltweiten Energiebedarfs führen [10-12].

In den „New Lens“-Szenarien stellt Shell aus heutiger Sicht wahrscheinliche Entwicklungen auf sozio-politischer und ökonomischer Ebene dar und analysiert deren Einflüsse auf die

Energieversorgung. Das gesellschaftlich angestrebte Wirtschaftswachstum an sich wird als positiv gewertet, jedoch ist damit ein steigender Bedarf an Ressourcen verbunden. Dies ist ein Hauptmerkmal des Wohlstands-Paradoxons [11]. Abbildung 2-1 zeigt den prognostizierten globalen Primärenergiebedarf bis 2060 nach dem „Oceans“-Szenario [11].

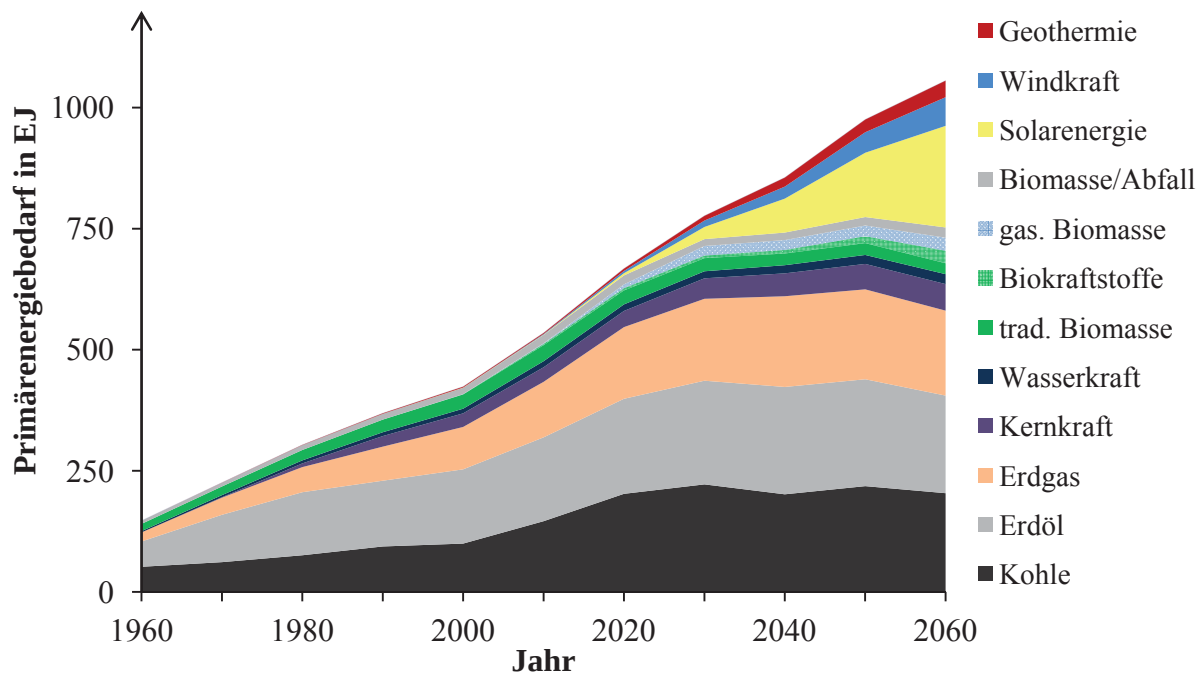


Abbildung 2-1: Weltweiter Energiebedarf seit 1960 und prognostizierter Energiebedarf bis 2060 [11]

Der Primärenergiebedarf, der sich von 1960 bis heute beinahe vervierfacht hat, wird sich bis ins Jahr 2060 aller Voraussicht nach noch einmal verdoppeln. Zwar basiert die Energieversorgung auf einem breiten Energiemix, maßgebliche Stütze der Energiebereitstellung bleiben jedoch zunächst die fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas. Der Bedarf an fossilen Energieträgern steigt bis 2030 sehr stark an. Prognostisch können erst ab dem Jahr 2050 erneuerbare Energien in großem Umfang eingesetzt werden und zunehmend die fossilen Energieträger ablösen und ersetzen.

Während flüssige und gasförmige fossile Brennstoffe (Erdöl und Erdgas) überwiegend zur Gewährleistung der Mobilität und zur Wärmebereitstellung eingesetzt werden, wird Kohle vor allem zur Stromerzeugung genutzt [13]. Kohle bietet den Vorteil, dass sie in großen Mengen in zahlreichen Regionen der Welt verfügbar ist. Sie trägt somit derzeit wesentlich zur Versorgungssicherheit bei und reduziert die Abhängigkeit von Erdöl und Erdgas. Bis 2030 wird mit

einem Mehrbedarf an Kohle von mehr als 35 % gegenüber der heutigen jährlichen Verbrauchsmenge gerechnet. Die Energiebereitstellung durch Kohle ab dem Jahr 2020 beträgt voraussichtlich mehr als 200 EJ pro Jahr (Abbildung 2-1).

Fossile Energieträger werden während des Energiewandlungsprozesses verbrannt. Die thermische Verwertung führt zwangsläufig zur Entstehung des Treibhausgases CO₂. 1960 wurden weltweit ca. 10 Gt an CO₂ emittiert. Ca. 20 % der CO₂-Emissionen wurden durch die Stromerzeugung verursacht. In 2010 wurden ca. 31 Gt an CO₂ emittiert, davon gehen ca. 12 Gt an CO₂ (das entspricht in etwa einem Anteil von 38 %) auf die Stromproduktion zurück. Prognosen gehen davon aus, dass die weltweiten CO₂-Emissionen im Jahre 2030 auf 43 Gt steigen werden, wovon über 41 % durch die Stromproduktion aus fossilen Energieträgern verursacht werden [11].

In Deutschland wurden im Jahr 2010 764 Mt an CO₂ emittiert. Abbildung 2-2 verdeutlicht, dass der Großteil des emittierten CO₂ auf die Energiewirtschaft zurückzuführen ist [1].

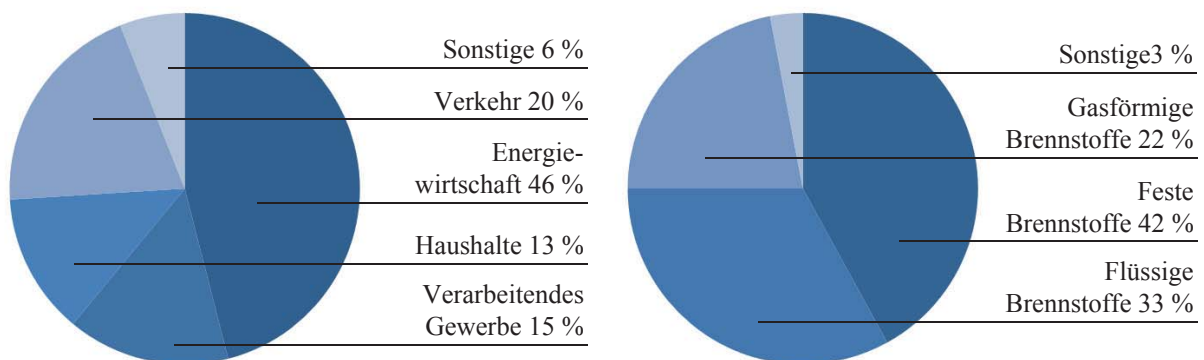


Abbildung 2-2: Energiebedingte CO₂-Emissionen nach Sektoren und Energieträgern 2010 in Deutschland (764 Mio. t CO₂) [1]

Auf die Kraftwerke entfielen rund 46 % der Emissionen. Nach dem Verursacherprinzip werden die Emissionen allerdings dem Sektor zugeordnet, in dem der Sekundärenergieträger letztendlich verbraucht wurde. Aus Abbildung 2-2 (rechte Seite) kann entnommen werden, dass die festen Brennstoffe (vor allem Stein- und Braunkohle) mit 42 % im Jahr 2010 zu den Hauptverursachern von CO₂-Emissionen gezählt haben. Sie haben allerdings nur zu 23 % zur Primärenergiebereitstellung beigetragen [1].

Im Jahr 2012 wurden in Deutschland rund 617 Mrd. kWh Strom erzeugt (Abbildung 2-3). Auch wenn der Anteil der sogenannten „erneuerbaren Energien“^a an der Stromerzeugung in Deutschland seit 1990 sehr stark gewachsen ist und im Jahr 2012 fast 22 % des deutschen Strombedarfs gedeckt hat, so wurde dennoch im selben Jahr der Großteil des in Deutschland produzierten Stroms mit fossilen Energieträgern erzeugt [1, 14].

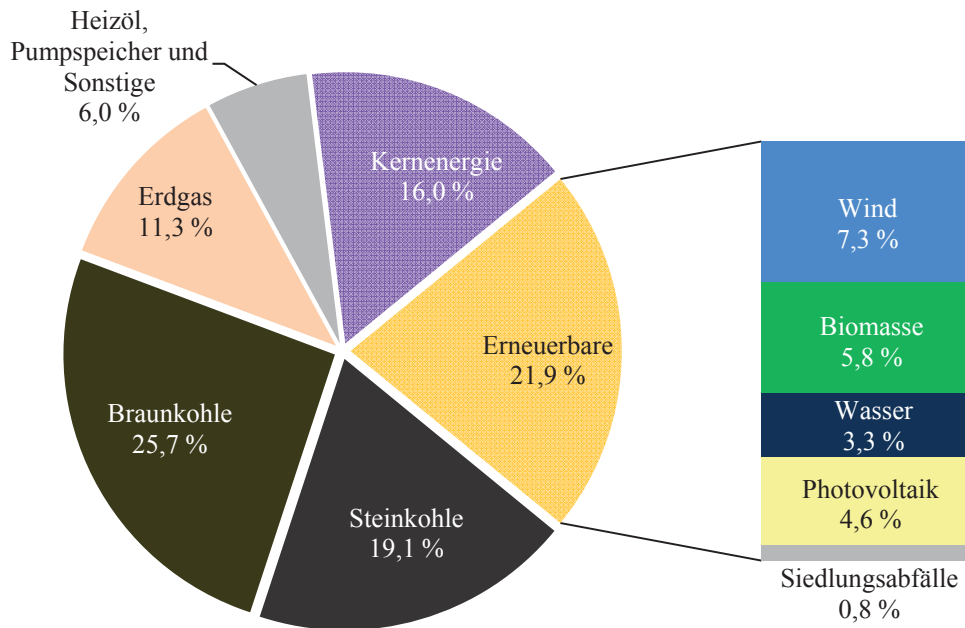


Abbildung 2-3: Bruttostromerzeugung 2012 in Deutschland (617 Mrd. kWh) [14]

Alleine die Energieträger Stein- und Braunkohle wurden mit einem Anteil von knapp 45 % maßgeblich zur Stromerzeugung in Deutschland eingesetzt.

In ihrem Energiekonzept von 2010 hat die deutsche Bundesregierung das Ziel ausgegeben, die Emissionen von Treibhausgasen deutlich zu reduzieren. Ferner wird für das Jahr 2050 eine Emissionsreduktion von mindestens 80 % gegenüber den Emissionen des Jahres 1990 als Zielmarke vorgegeben [1, 15]. Die Ziele sollen vor allem durch den verstärkten Ausbau der erneuerbaren Energien erreicht werden. Vor dem Hintergrund des beschlossenen Ausstiegs aus der Kernenergie bis zum Jahr 2020 wird in den nächsten Jahren allerdings vermehrt auf

^a Energie kann lediglich von einer Form in andere Formen umgewandelt, nicht aber „erneuert“ werden. Da sich der Begriff der „erneuerbaren Energien“ allerdings im deutschen Sprachgebrauch etabliert hat, wird er im Folgenden verwendet.

Kohle bei der Stromerzeugung zurückgegriffen werden müssen, um die Versorgungssicherheit zu gewährleisten.

2.2 Anthropogener Treibhauseffekt und globale Erderwärmung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Entwicklung des weltweiten Primärenergiebedarfs und der globalen CO₂-Emissionen in den letzten 50 Jahren gezeigt. Die aktuelle Zusammensetzung des deutschen Strommix sowie dessen Zusammensetzung in naher Zukunft und Prognosen zur Entwicklung des globalen Energiebedarfs verdeutlichen, dass fossile Energieträger, vor allem Kohle, auch weiterhin einen dominierenden Anteil an der Stromerzeugung tragen werden. Der damit unweigerlich verbundene verstärkte Ausstoß von CO₂ beeinflusst das Klima global.

1896 entdeckte und erklärte der schwedische Physiker Svante Arrhenius den natürlichen Treibhauseffekt. Der entsprechende Anteil und die natürliche Zusammensetzung der Treibhausgase Wasserdampf (H₂O), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Ozon (O₃), Lachgas (N₂O) und Methan (CH₄) in der Atmosphäre führen dazu, dass die mittlere Temperatur der Erdatmosphäre 15 °C beträgt. Kurzwellige Solarstrahlung passiert die Treibhausgase, während ein Teil der von der Erde abgestrahlten und reflektierten Infrarotstrahlung (IR-Strahlung) von den Treibhausgasen absorbiert wird und so zum Treibhauseffekt und zu einer Temperaturerhöhung führt.

Analysen von Eiskernbohrungen aus der Antarktis zeigen, dass die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre mit etwa 280 ppm in den letzten 10.000 Jahren annähernd konstant gewesen ist [16]. Die stabile CO₂-Konzentration in der Atmosphäre wird als Ursache für das ungewöhnlich stabile Weltklima, welches die Voraussetzung für die Entwicklung der Menschheit und ihrer Hochkulturen gewesen ist, angesehen [16].

Erst mit Beginn der Industrialisierung während der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts stieg die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre langsam an. Durch die zunehmende Verbrennung von fossilen Brennstoffen in den letzten 50 Jahren und die daraus resultierenden, freigesetzten klimarelevanten CO₂-Emissionen setzt sich dieser Effekt verstärkt fort. Die erhöhte Konzentration von Treibhausgasen in der Atmosphäre führt zu einer Verstärkung des Treibhauseffekts und wird als anthropogener, also vom Menschen verursachter, Treibhauseffekt bezeichnet.

Kontinuierliche Messungen des CO₂-Anteils in der Atmosphäre am Mouna Loa auf Hawaii auf 3.400 m über Meereshöhe bestätigen diesen Anstieg [17]. Die in Abbildung 2-4 dargestellte Keeling-Kurve zeigt eine Zunahme der atmosphärischen CO₂-Konzentration innerhalb der letzten 50 Jahre von etwa 310 ppm auf knapp unter 400 ppm. Saisonbedingt kommt es zu charakteristischen Schwankungen, die Konzentration in der Luft nimmt im Frühjahr ab und im Herbst zu. In der Tendenz ist allerdings eine stetige jährliche Zunahme deutlich zu erkennen. Anfang Mai 2013 wurde erstmalig eine Konzentration von mehr als 400 ppm gemessen [17].

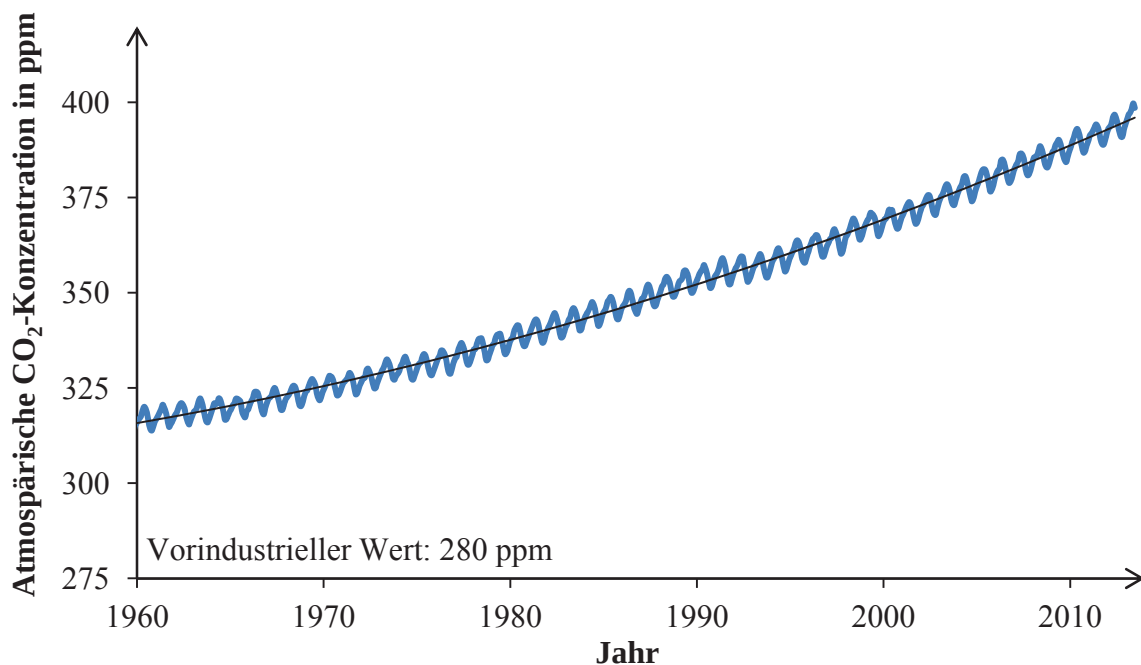


Abbildung 2-4: Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre seit 1960 (gemessen am Mouna Loa, Hawaii) [17]

Zwar werden Treibhausgasemissionen lokal freigesetzt, die Auswirkungen sind jedoch globaler Natur. Durch die erhöhte atmosphärische CO₂-Konzentration steigt die globale Temperatur der Erdatmosphäre langsam an. Schon ein kleiner Temperaturanstieg von einem oder wenigen Kelvin kann weitreichende Auswirkungen auf das globale Klima haben [18]. Klimazonen verschieben sich, Wetter-Extrema nehmen zu, Meeresströmungen können sich verändern und der Meeresspiegel wird ansteigen. Dies kann z.B. zu massiven Ernteverlusten führen und die Ernährung der Weltbevölkerung gefährden [16].

Der Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) hat in Modellberechnungen die Auswirkungen der verstärkten Freisetzung von Treibhausgasen auf das weltweite Klima und die globale Erwärmung untersucht [12, 19]. In unterschiedlichen Szenarien wird der Anstieg der atmosphärischen CO₂-Konzentration auf 540 – 970 ppm abgeschätzt, was einen Temperaturanstieg an der Erdoberfläche von 2,5 – 4,1 K und einen Anstieg des Meeresspiegels von bis zu einem halben Meter zur Folge hätte. Aufgrund langwieriger Prozesse und Wechselwirkungen würde selbst das Einfrieren der CO₂-Emissionen auf heutigem Niveau zu einem Anstieg der globalen Erdtemperatur und einem Anstieg des Meeresspiegels führen [19].

Der Einfluss und die negativen Auswirkungen des Treibhausgases CO₂ auf das Klima verdeutlichen, dass schnellstmöglich Maßnahmen unternommen werden müssen, um die CO₂-Emissionen drastisch zu mindern und somit der globalen Erwärmung entgegenzuwirken. Auch wenn sich diese nicht mehr komplett aufhalten lässt, so sind dennoch intensive Anstrengungen erforderlich, um die anthropogene Umweltbeeinträchtigung so gering wie möglich zu halten.

Im folgenden Kapitel werden mögliche Strategien zur Verringerung des Ausstoßes klimarelevanter Emissionen vorgestellt. Ihre erfolgreiche Umsetzung wird notwendig sein, um die bisher nur in Teilbereichen absehbaren Folgen des Klimawandels abzuschwächen.

2.3 Strategien zur Verringerung des Ausstoßes klimarelevanter Emissionen

Es gibt fünf prinzipielle Strategien, die das Potential zur effizienten Reduzierung des Ausstoßes klimarelevanter Emissionen haben und somit zu einer nachhaltigeren Energieversorgung beitragen können:

- Einsparung/Verbrauchsreduktion,
- Effizienzsteigerung,
- Nutzung erneuerbarer Energien,
- Nutzung von Kernenergie,
- Anwendung von CCS-Technologien.

Die Strategie „Einsparung/Verbrauchsreduktion“ sieht vor, dass aufgrund eines rationelleren Umgangs mit Energie der Primärenergiebedarf sinkt und somit weniger klimarelevante Emissionen freigesetzt werden.

Mit „Effizienzsteigerung“ erreicht man ein besseres Ausnutzen des Energiegehalts der eingesetzten Energieträger. Im Energiewandlungsprozess wird bei gleichem Einsatz an Primärenergie eine größere Ausbeute an Endenergie erzielt, so dass im Umkehrschluss bei konstantem Bedarf der Primärenergieeinsatz sinkt. Sowohl die spezifischen als auch die absoluten Emissionen sinken.

Durch die Nutzung von regenerativen Energieträgern wird eine nahezu CO₂-neutrale Stromerzeugung erreicht. Werden fossile Energieträger durch erneuerbare Energien ersetzt, können CO₂-Emissionen fast vollständig vermieden werden.

Prinzipiell ist auch die Nutzung von Kernenergie dazu geeignet, CO₂-Emissionen bei der Stromerzeugung zu vermeiden. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch im Umgang mit den radioaktiven Rückständen und der ungeklärten Frage der Endlagerung.

CO₂, das als das Hauptprodukt bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in großen Mengen entsteht, wird bei der Anwendung der CCS-Technologien so separiert, dass es in konzentrierter Form weiterverarbeitet oder geologisch gespeichert werden kann. Durch die Abtrennung des CO₂ wird die Freisetzung in die Atmosphäre verhindert und somit ein Anstieg der atmosphärischen CO₂-Konzentration trotz der Verwendung von fossilen Energieträgern minimiert [20].

Unter Ausnutzung der beschriebenen CO₂-Minderungspotentiale, abgesehen von der Nutzung von Kernenergie, plant auch die deutsche Bundesregierung, die gesamten deutschen Treibhausgasemissionen bis ins Jahr 2050 um 80 % gegenüber dem Stand des Jahres 1990 zu reduzieren [15].

Neben der Verbesserung CO₂-belasteter Prozesse (Effizienzsteigerung) und der Reduktion des Stromverbrauchs um 25 % gegenüber 2008 (Einsparung) soll der Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung auf 80 % gesteigert werden. Des Weiteren wird die Menge an importiertem Strom, vor allem aus erneuerbaren Energiequellen, stark ansteigen. Aus Abbildung 2-5 wird allerdings auch ersichtlich, dass bis zum Jahr 2050 die fossilen Energieträger (vor allem Stein- und Braunkohle) für die Stromerzeugung immer noch eine wichtige Rolle spielen. Mit der Nutzung fossiler Energieträger ist jedoch die Freisetzung von CO₂ unweiger-

lich verbunden. Um dennoch die Vorgabe der Treibhausgasreduktion erreichen zu können, soll „CO₂-behaftete Stromerzeugung durch CO₂-freie Stromerzeugung substituiert werden“ [15]. Hierzu wird die Anwendung von CCS in Deutschland einen wichtigen Beitrag liefern müssen.

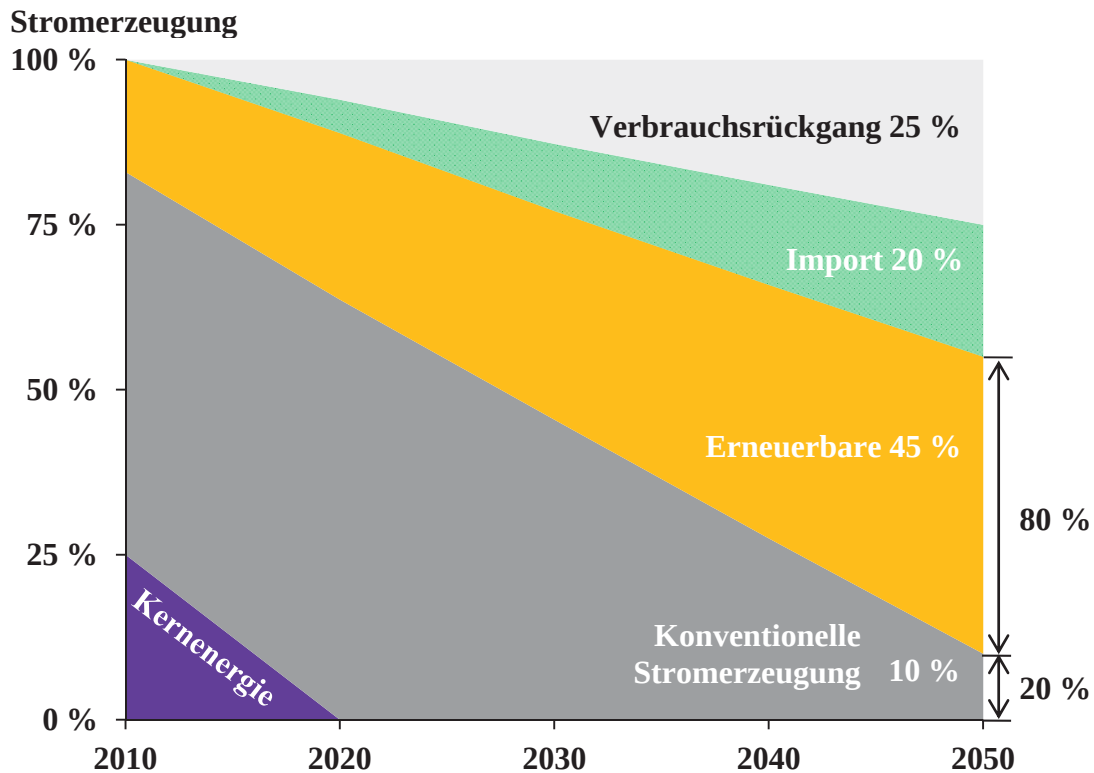


Abbildung 2-5: Das Energiekonzept 2050 der deutschen Bundesregierung [15, 21]

Vor dem Hintergrund des steigenden weltweiten Energiebedarfs, der, wie aus Abbildung 2-1 ersichtlich wird, in den nächsten Jahrzehnten vor allem durch die Verwendung von fossilen Energieträgern gedeckt wird, stellen die CCS-Technologien die weitreichendste Übergangs- und Schlüsseltechnologie zur Reduzierung des Ausstoßes klimarelevanter Emissionen dar, bevor in der zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts fossile Energieträger durch regenerative Energieträger abgelöst werden. Da, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, ein schnelles Handeln erforderlich ist, wird CCS maßgeblich zur Verringerung von CO₂-Emissionen beitragen müssen.

2.4 Gliederung der Arbeit

Carbonate Looping ist eine vielversprechende, effiziente Post-Combustion-CCS-Technologie der zweiten Generation, die sich am Übergang von der vor- bzw. semiindustriellen Entwicklung zur großtechnischen, industriellen Weiterentwicklung befindet. Die vorliegende Arbeit untersucht Potential, Erfordernisse und Möglichkeiten der nächsten Entwicklungsstufen von einer Pilotanlage mit einer thermischen Leistung von ca. 20 MW_{th} bis hin zur großtechnischen Anwendung an einem modernen Kohlekraftwerk.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit Carbon Capture and Storage. Dort werden die Grundlagen aller an der CCS-Prozesskette beteiligten Teilbereiche, wie CO₂-Abtrennung, CO₂-Transport, CO₂-Speicherung oder CO₂-Weiterverwertung, aber auch politische und ökonomische Rahmenbedingungen vorgestellt. Schwerpunktmäßig wird auf den Stand der Technik und das Potential der einzelnen Verfahren und Technologien zur CO₂-Abscheidung eingegangen. Insbesondere der Carbonate Looping Prozess wird eingehend vorgestellt. Dabei werden relevante Grundlagen der Wirbelschichttechnik erläutert.

Kapitel 4 stellt die vorindustriellen Entwicklungsstufen der Carbonate Looping Technologie vor. Ausgehend von Versuchsergebnissen, die weltweit in zahlreichen Versuchsanlagen erzielt wurden, sollen hier detailliert der Aufbau der 1 MW_{th}-Versuchsanlage am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt sowie die in zwei unterschiedlichen Versuchskampagnen in dieser Anlage erzielten Versuchsergebnisse beschrieben werden, da sie die Basis und die Legitimation für die Weiterentwicklung der Carbonate Looping Technologie darstellen.

Kapitel 5 widmet sich der nächsten, unmittelbar bevorstehenden Ausbaustufe der Carbonate Looping Technologie, einer Carbonate Looping Pilotanlage mit einer thermischen Leistung von etwa 20 MW_{th}. Diese Weiterentwicklung der 1 MW_{th}-Versuchsanlage soll so flexibel und variabel wie möglich betrieben werden. Die Auslegung, die Planung sowie die energetische und stoffliche Bilanzierung der Pilotanlage erfolgt unter der Maßgabe, weitreichende Parametervariationen durchführen zu können. Auf eine energetische Optimierung der Pilotanlage wird dabei zunächst zugunsten der Tatsache, dass es sich bei dieser Ausbaustufe weiterhin um eine Versuchsanlage handelt, verzichtet. Dennoch wird für den Kraftwerksstandort des GKM in Mannheim die fiktive wärmetechnische Integration der Pilotanlage in den kohlegefeuerten Kraftwerksblock 6 untersucht.

In Kapitel 6 wird das energetische Optimierungspotential der Pilotanlage betrachtet. Anhand sinnvoller Kombinationen einzelner Optimierungsmöglichkeiten werden sogenannte Optimierungsvarianten erarbeitet und vorgeschlagen. Die Ergebnisse der energetischen Bilanzierung der einzelnen Varianten werden mit dem nicht-optimierten Standardauslegungsfall verglichen. Im weiteren Verlauf werden Vorschläge unterbreitet, wie eine Carbonate Looping Anlage in der Endausbaustufe sinnvoll wärmetechnisch ausgeführt und verschaltet werden kann.

Kapitel 7 untersucht auf Basis von zwei ausgewählten Optimierungsvarianten die Auswirkungen der großtechnischen Carbonate Looping Applikation an zwei kohlegefeuerten Kraftwerksblöcken des GKM. In einer Sensitivitätsanalyse wird ermittelt, wie sich die Effizienz der Wärmeverstromung des Carbonate Looping Prozesses in einem Wasser-Dampf-Kreislauf auf die Effizienz der Gesamtanlage, bestehend aus Kraftwerksblock und Carbonate Looping Anlage, auswirkt.

Abschließend beschäftigt sich Kapitel 8 mit der CO₂-Abtrennung aus dem Abgas von Abfallverbrennungsanlagen mittels Carbonate Looping. Verschiedene Schaltungsvarianten werden mit dem Ziel untersucht, den elektrischen Wirkungsgrad der Gesamtanlage gegenüber der Effizienz der Verstromung der Abfallverbrennungsanlage zu steigern.

3 Carbon Capture and Storage

In diesem Kapitel werden die Grundlagen aller relevanten Bereiche der CCS-Prozesskette dargelegt. Neben den Technologien, Anwendungen, Potentialen und Herausforderungen bei der Abtrennung, dem Transport, der Weiterverwertung oder geologischen Lagerung von CO₂ aus Abgasen fossilgefeuerter Kraftwerke werden politische, gesellschaftliche und ökonomische Rahmenbedingungen und Anforderungen vorgestellt. Der Beschreibung der Notwendigkeit und der Legitimation der Anwendung von CCS folgt eine Literaturübersicht über den Stand der Technik im Bereich CCS.

3.1 Grundlagen CCS

Carbon Capture and Storage bezeichnet die Abtrennung von CO₂ mit anschließender geologischer Speicherung oder industrieller Weiterverwertung bei der Nutzung fossiler Energieträger. Als CCS-Verfahren werden die Technologien bezeichnet, die an einer Stelle im Verbrennungsprozess kohlenstoffhaltiger Brennstoffe die Abscheidung von CO₂ ermöglichen, um in den darauffolgenden Schritten das separierte CO₂ in möglichst hochkonzentrierter Form und mit hohem Druck transportieren und der weiteren Verwendung zuführen zu können. Die Gesamtheit der einzelnen Prozessschritte von der CO₂-Quelle bis zur CO₂-Senke, d.h. die Abtrennung, der Transport und die Speicherung oder Weiterverwertung von CO₂, werden als CCS-Prozesskette bezeichnet.

Wie bereits in Kapitel 2.3 dargelegt wurde, stellt CCS bei der Stromerzeugung aus fossilen Brennstoffen in Kohle- oder Gaskraftwerken und in fossilgefeuerten Produktionsprozessen in Stahl- oder Zementwerken sowie Raffinerien eine vielversprechende Übergangsoption dar, energiebedingte CO₂-Emissionen zu vermeiden bzw. zu reduzieren, bis erneuerbare Energien fossile Energieträger in großem Maßstab ersetzen können [2].

In den letzten 20 Jahren wurde intensiv an allen Bereichen der CCS-Prozesskette geforscht. Herausforderungen bei der CO₂-Abtrennung, dem CO₂-Transport, der geologischen Speicherung oder industriellen Weiterverwertung wurden und werden im Hinblick auf vertretbare und sinnvolle technische, wirtschaftliche und nachhaltige Lösungen untersucht. Das Ziel zahlreicher Forschungsprogramme ist die Entwicklung von CCS-Technologien, die zum einen energetisch effizient sind und zum anderen einen optimalen ökologischen und ökonomischen Nut-

zen aufweisen. Ferner wurde und wird daran gearbeitet, eindeutige politische und rechtliche Rahmenbedingungen zu schaffen und festzulegen.

Die folgenden Kapitel geben einen umfangreichen Überblick über die Vielzahl an Rahmenbedingungen und Einflussgrößen, die sich auf die gesamte CCS-Prozesskette von der Entwicklung bis zur technischen Umsetzung auswirken. Neben der intensiven Beleuchtung der unterschiedlichen Technologien zur Abtrennung von CO₂, der Beschreibung des Transports von CO₂ und der Verwertungs- und Speichermöglichkeiten, werden auch allgemeine, gesellschaftliche sowie ökologische, sozio-ökonomische und politische Anforderungen sowie deren Auswirkungen betrachtet.

3.1.1 Potential und Auswirkung von CCS

In Kapitel 2 wurde die prognostizierte Entwicklung des globalen Energiebedarfs beschrieben. Es wurde verdeutlicht, dass fossile Brennstoffe in den kommenden Jahren einen unersetzlichen Anteil an der Sicherstellung der Energiebereitstellung, insbesondere der Stromerzeugung, tragen werden [11, 19]. Die Freisetzung von CO₂, die unweigerlich mit der Verbrennung fossiler Energieträger verbunden ist, wird bis auf 43 Gt/a im Jahr 2030 ansteigen (vgl. Kapitel 2.1). Die Erhöhung der Effizienz von Kohlekraftwerken, d.h. die Steigerung des Wirkungsgrades durch Verstromung in überkritischen Wasser-Dampf-Kreisläufen, bietet das theoretische Potential, CO₂-Emissionen verglichen mit konventionellen Kohlekraftwerken um 20 – 25 % zu senken [22]. Das wesentlich höhere Potential zur Vermeidung der Freisetzung von CO₂-Emissionen bieten allerdings die CCS-Technologien. Das CO₂-Minderungspotential durch CCS ist zu 2,6 – 4,9 Gt/a bis zum Jahr 2020 und zu 4,7 – 37,5 Gt/a bis zum Jahr 2050 errechnet worden [19]. Das bedeutet, dass theoretisch im Jahre 2050 die Freisetzung von über 80 % der CO₂-Emissionen durch die Anwendung von CCS vermieden werden könnte. CCS kann dazu beitragen, auf der einen Seite die weltweite (Energie-) Versorgungssicherheit durch fossile Energieträger auch weiterhin zu gewährleisten, auf der anderen Seite die globale Erwärmung durch die Minderung der Freisetzung von Treibhausgasemissionen abzuschwächen. Dafür ist jedoch in erster Linie die Weiterentwicklung der Abscheide- und Speichertechnologien eine grundlegende Voraussetzung [19].

Über die unterschiedlichen Technologien können 85 – 90 % des erzeugten CO₂ abgeschieden werden [23]. Prinzipiell sind höhere Abscheideraten möglich, die jedoch neben der Notwen-

digkeit einer deutlich größeren verfahrenstechnischen Anlage wesentlich mehr Energie für die Abscheidung benötigen und dadurch deutlich höhere CO₂-Vermeidungskosten verursachen [19]. Somit wird auch bei der Anwendung von CCS-Technologien noch eine (Rest-) Menge an CO₂ emittiert [24]. Gegenüber einem vergleichbaren Kraftwerk ohne CCS steigt der Energiebedarf in Abhängigkeit der angewendeten CCS-Technologie für die CO₂-Abscheidung mit angeschlossener Verdichtung von CO₂ um 10 – 40 % [19]. Die gesamte CCS-Prozesskette verursacht dadurch einen merklichen Abfall der Kraftwerkseffizienz von bis zu 17 %-Punkten [24]. Wie Abbildung 3-1 entnommen werden kann, wird dadurch der Gesamtbrennstoffverbrauch erhöht. Aus diesem Grund kann es neben der CO₂-Emissionsreduktion zu erhöhten NO_x und NH₃-Emissionen kommen [23].

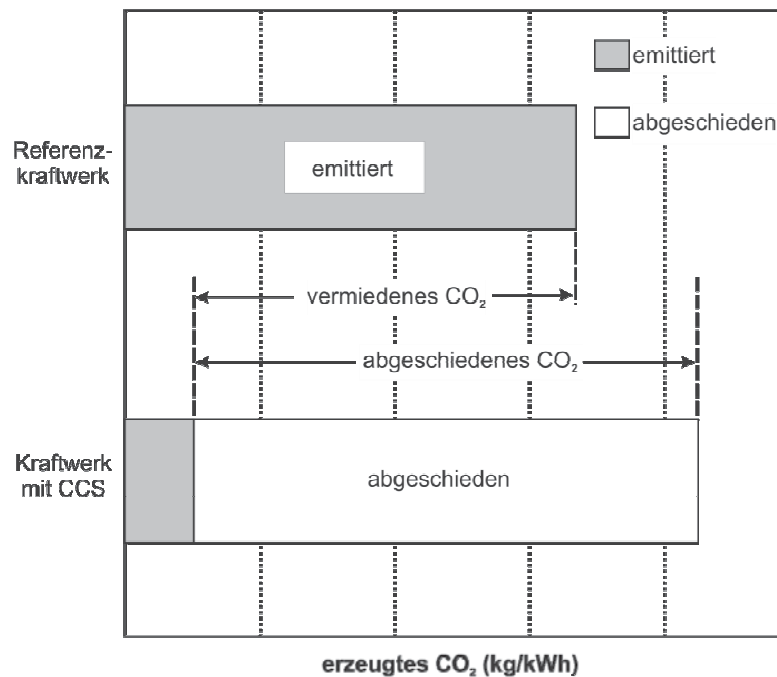


Abbildung 3-1: CO₂-Emissionen aus Kraftwerken ohne und mit CCS [19]

Bei der CO₂-Abscheidung wird zwischen „vermiedenem“ und „abgeschiedenen“ CO₂ unterschieden. Während als abgeschiedenes CO₂ die CO₂-Menge bezeichnet wird, die aus einem Kraftwerk mit CCS abgetrennt wird, bezieht sich die vermiedene CO₂-Menge ausschließlich auf ein Referenzkraftwerk ohne CCS (Abbildung 3-1). Die Differenz aus emittiertem CO₂ des Referenzkraftwerks ohne CCS und der emittierten CO₂-Menge des Kraftwerks mit CCS wird als vermiedenes CO₂ bezeichnet. Die Menge an vermiedenem CO₂ ist stets kleiner als die

abgetrennte CO₂-Menge. Somit sind CO₂-Vermeidungskosten stets größer als die CO₂-Abtrennungskosten [25].

3.1.2 CCS-Gesetzgebung

Für einen Großteil der Bereiche der CCS-Prozesskette existiert noch keine gesonderte Gesetzgebung, und es besteht aufgrund fehlender Erfahrungen eine äußerst unsichere Rechtslage. Bei der Festlegung der rechtlichen Rahmenbedingungen für CCS sind Anforderungen von zahlreichen unterschiedlichen Interessensgruppen zu berücksichtigen. So sollten u.a. die Interessen von Industrie, Forschung, Öffentlichkeit und Nichtregierungsorganisationen in den Gesetzfindungsprozess miteinfließen [26]. Themen wie der sichere Umgang mit CO₂, Verantwortlichkeiten, CCS-Kosten, ggf. eine finanzielle Förderung von CCS bzw. finanzielle Anreize für CCS, das Verhindern des gegenseitigen Verdrängungswettbewerbs zwischen CCS und anderen CO₂-armen oder CO₂-freien Technologien, wie beispielsweise den erneuerbaren Energien, werden die Gesetzgebung beeinflussen [26]. Um Rechtssicherheit im Umgang und der Anwendung von CCS-Technologien gewährleisten zu können, muss eine eindeutige Gesetzeslage existieren. Erst dann wird es möglich sein, das CO₂-Minderungspotential von CCS auszuschöpfen. Neben der Entwicklung der Technologien muss also ein umfassender Gesetzesrahmen für CCS erlassen werden.

Ein Schritt in Richtung einer CCS-Gesetzgebung wurde durch die Richtlinie 2009/31/EG des Europäischen Parlaments und des Europäischen Rates unternommen. Hierin wird die gesetzliche Grundlage für die Abscheidung und die geologische Speicherung von CO₂ in der Europäischen Union festgesetzt [27]. Die Richtlinie muss jedoch von jedem Mitgliedstaat der Europäischen Union in nationales Recht umgesetzt werden. In Deutschland wurde diese Vorgabe im Jahr 2012 durch das „Gesetz zur Demonstration der dauerhaften Speicherung von Kohlendioxid (Kohlendioxid-Speicherungsgesetz - KSpG)“ erfüllt [28]. Das Gesetz legt jedoch zunächst ausschließlich fest, unter welchen Voraussetzungen die Erforschung, Erprobung und Demonstration von Technologien zur dauerhaften Speicherung von CO₂ erfolgen dürfen. Maximale Speichermengen und Speichergrößen werden vorgegeben. Jeder Landesregierung eines betroffenen Bundeslandes wird zudem ein Vetorecht hinsichtlich der CO₂-Speicherung in dem entsprechenden Bundesland eingeräumt.

3.1.3 Kosten für CCS

Die Kosten für die Abscheidung von CO₂ werden in technische und nicht-technische Kosten unterteilt [25]. Während zu den nicht-technischen Kosten unter anderem Abschreibungen, Zinsen, Rendite, Versicherungskosten und Personalkosten zählen, umfassen die technischen Kosten Anlagen- und Materialkosten, Stromkosten, Kosten für Chemikalien oder Sorbenzien, Brennstoffkosten etc. [25]. Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, kann zwischen Kosten für vermiedenes CO₂ und Kosten für abgeschiedenes CO₂ unterschieden werden. Da unter Vermeidung „nicht in die Atmosphäre emittiert“ verstanden wird, umfassen die CO₂-Vermeidungskosten Kosten für Abtrennung, Aufbereitung und Verdichtung, Transport und ggf. Speicherung [25]. Die CO₂-Vermeidungskosten ($K_{Verm.}$) in € pro Tonne vermiedenem CO₂ können nach Gleichung (3.1) berechnet werden.

$$K_{Verm.} \left(\frac{\text{€}}{t_{CO_2}} \right) = \frac{\left(\frac{\text{€}}{kWh} \right)_{CCS-KW} - \left(\frac{\text{€}}{kWh} \right)_{Ref.}}{\left(\frac{CO_2}{kWh} \right)_{Ref.} - \left(\frac{CO_2}{kWh} \right)_{CCS-KW}} \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnen $(\text{€/kWh})_{Ref.}$ und $(\text{€/kWh})_{CCS-KW}$ die (Netto-) Stromgestehungskosten des Referenzkraftwerks ohne CCS bzw. des Kraftwerks mit CO₂-Abscheidung. $(CO_2/kWh)_{Ref.}$ und $(CO_2/kWh)_{CCS-KW}$ stehen für die Tonnen an CO₂, die bei der Stromerzeugung von einer (Netto-) Kilowattstunde im Referenzkraftwerk ohne CCS bzw. im Kraftwerk mit CO₂-Abscheidung in die Atmosphäre emittiert werden [25]. Die CO₂-Vermeidungskosten werden von der Wahl des Kraftwerks, welches mit CCS ausgerüstet wird, und von der gewählten Abscheidetechnologie beeinflusst. Schätzungen ergeben, dass die Stromgestehungskosten durch die Abtrennung, den Transport und ggf. die Speicherung von CO₂ um 27 – 142 % steigen können [29]. Vor allem der Brennstoffpreis, der derzeit sehr stark schwankt, beeinflusst die Stromgestehungskosten erheblich und führt dadurch zu sehr unterschiedlichen Preisschätzungen [30].

Vor dem Hintergrund der Kostensteigerung durch die Nutzung von CCS-Technologien stellt sich natürlich die Frage, wann die Abscheidung von CO₂ aus rein ökonomischer Sicht sinnvoll ist, wenn also Gesichtspunkte des Klimaschutzes und ggf. gesetzliche Vorgaben nicht berücksichtigt werden. Derzeit sind in Europa etwa 11.000 Anlagen, die hauptsächlich zur Stromerzeugung eingesetzt werden, am sogenannten Emissionshandel der Europäischen Union verpflichtend beteiligt [31]. Die Betreiber dieser Anlagen müssen für jede Tonne CO₂, die

an die Atmosphäre abgegeben wird, CO₂-Emissionszertifikate vorlegen [31]. Die Zertifikate werden frei gehandelt und müssen von den jeweiligen Emittenten zum Marktpreis gekauft werden. Erst wenn die CO₂-Vermeidungskosten pro Tonne vermiedenem CO₂ die Kosten für CO₂-Emissionszertifikate pro Tonne emittiertem CO₂ unterschreiten, ist aus rein ökonomischer Sicht die CO₂-Abscheidung sinnvoll. Sofern die marktwirtschaftlichen Anreize alleine nicht ausreichen, muss die Anwendung von CCS gesetzlich verbindlich vorgeschrieben werden oder aus Klimaschutzgründen selbstverpflichtend erfolgen.

3.2 Verfahren zur CO₂-Abscheidung – Überblick und Anforderungen

Ziel der CO₂-Abscheidung und Aufgabe der dazu eingesetzten Abscheideverfahren ist die effiziente Trennung des CO₂ von anderen Abgasbestandteilen und die Bereitstellung eines möglichst reinen CO₂-Stroms. Um das CO₂ hochkonzentriert den weiteren Prozessschritten zuführen zu können, ist die Separierung von anderen Gasen erforderlich. Prinzipiell wäre es zwar möglich, den gesamten Abgasstrom mit vergleichbar geringer CO₂-Konzentration zu verdichten, zu transportieren und geologisch zu speichern. Dieser Ansatz führt jedoch aufgrund des stark erhöhten Energieaufwands, der für die Verdichtung und den Transport des deutlich größeren Abgasvolumenstroms erforderlich wird, zu erheblich höheren Kosten und ist daher unwirtschaftlich und uninteressant [19]. Aus diesen ökonomischen Überlegungen sowie Anforderungen an die CO₂-Produktreinheit, wenn CO₂ industriell weiterverwertet werden soll, wird die Notwendigkeit für (nahezu) reines CO₂ nach der Abscheidung deutlich. Aber auch aus technischer Sicht ist es erforderlich, möglichst reines CO₂ der weiteren Verwendung zuzuführen, da ungewünschte Bestandteile, wie Sauerstoff, Stickoxide, Schwefeloxide oder Kohlenmonoxid, den CO₂-Strom verunreinigen und die für den Transport erforderliche Infrastruktur oder die geologischen Lagerstätten durch chemische Wechselwirkungen negativ beeinflussen können. Die Verunreinigungen müssen aus diesem Grund auf ein Minimum reduziert werden [32]. Die Entfernung der Verunreinigungen des CO₂-Stroms wird in der Regel vor dem Transport beispielsweise in einer Gasaufbereitungsanlage, der sogenannten Gas Processing Unit (GPU), durchgeführt und ist sehr aufwändig und energieintensiv. Generell gilt, je höher die Reinheit des CO₂ durch die unmittelbare Abscheidung ist, desto weniger Energie wird für die nachträgliche Aufbereitung benötigt. Somit wird die Effizienz der Abscheidung sowohl aus ökonomischer als auch aus technischer Sicht gesteigert.

Die Verfahren zur CO₂-Abscheidung werden in die drei Kategorien „Pre-Combustion“, „Oxyfuel-Verbrennung“ und „Post-Combustion“ unterteilt (Abbildung 3-2).

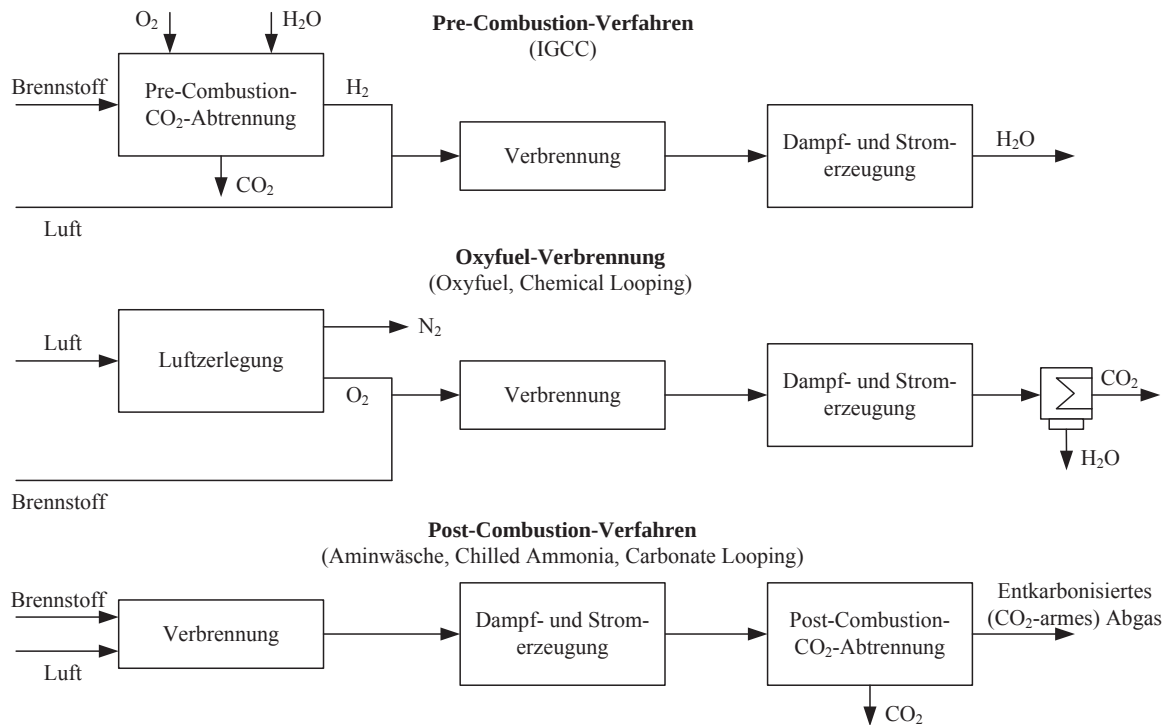


Abbildung 3-2: Klassifizierung CCS-Verfahren [19]

Pre-Combustion-Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass das CO₂ bereits vor der eigentlichen Verbrennung abgeschieden wird. In einem integrierten Vergasungs- und Reformierungsprozess wird aus dem kohlestoffhaltigen Brennstoff ein Produktgas erzeugt, das im Wesentlichen aus CO₂ und Wasserstoff (H₂) besteht. Während das CO₂ nach der Abtrennung aus dem Prozessgas der Weiterverwertung oder geologischen Speicherung zugeführt werden kann, wird der Wasserstoff zur Strom- und Wärmeerzeugung in einer Gasturbine verbrannt. Die CO₂-Abtrennung in Integrated Gasification Combined Cycle Kraftwerken (IGCC) wird als Pre-Combustion-CO₂-Abtrennung bezeichnet. Eine nähere Vorstellung der Pre-Combustion-CO₂-Abtrennung erfolgt in Kapitel 3.4.

Bei den Oxyfuel-Verfahren werden kohlenstoffhaltige Brennstoffe mit reinem Sauerstoff verbrannt. Durch die technische Zerlegung von Luft wird reiner Sauerstoff bereitgestellt und der Verbrennung zugeführt, während ein stickstoffreiches bzw. sauerstoffarmes Gas an die Umgebung abgegeben wird. Bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff entstehen als Verbren-

nungsprodukte hauptsächlich CO₂ und Wasserdampf. Letzterer kann durch Kondensation aus dem Abgas entfernt werden. Dadurch entsteht ein Abgasstrom mit einer CO₂-Konzentration von bis zu 90 %. Die Oxyfuel-Verbrennung führt somit zu einer direkten signifikanten Abtrennung des bei der Verbrennung entstehenden CO₂. Neben der „klassischen“ Oxyfuel-Verbrennung, bei der Sauerstoff in einer kryogenen Luftzerlegungsanlage aus der Luft abgetrennt wird, kommen auch Membran- oder Chemical Looping Verfahren zum Einsatz. Oxyfuel-Verfahren werden in Abschnitt 3.3 vorgestellt.

Post-Combustion-Verfahren können als Nachrüstoptionen für bestehende Kraftwerke eingesetzt werden. Wie in Abbildung 3-2 zu sehen ist, wird in einem konventionellen Kraftwerksprozess durch die Verbrennung eines Brennstoffs mit Luft zunächst Dampf und im darauffolgenden Schritt Strom erzeugt. Das Verbrennungsabgas, das ohne CCS vollständig, d.h. mit dem gesamten CO₂-Gehalt, an die Umgebung abgegeben wird, wird unter Anwendung der dem Kraftwerksprozess nachgeschalteten Post-Combustion-Verfahren aufbereitet. Dabei verlassen ein nahezu reiner CO₂-Strom sowie ein entkarbonisiertes, d.h. CO₂-armes Abgas, die Anlage. Als Post-Combustion-Verfahren werden vor allem chemische Absorptionswäschen (z.B. Aminwäschen oder Chilled Ammonia) und kalksteinbasierte Absorptionsverfahren (Carbonate Looping) eingesetzt. Diese werden in den Kapiteln 3.5 und 3.6 näher vorgestellt.

Zu den CO₂-Abscheidetechnologien der sogenannten ersten Generation gehören die klassische Oxyfuel-Verbrennung, IGCC und die Aminwäschen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Entwicklung soweit fortgeschritten ist, sie im großtechnischen Bereich einsetzen zu können. Da ihre Anwendung allerdings sehr energieintensiv ist, sinkt der elektrische Wirkungsgrad der Stromerzeugung im angeschlossenen Kraftwerk sehr stark. Neben dem durch den erhöhten Brennstoffverbrauch resultierenden ökologischen Defizit führt der hohe Energieaufwand zu sehr hohen CO₂-Vermeidungskosten [33]. Verfahren der zweiten Generation, wie beispielsweise Chemical Looping und Carbonate Looping, befinden sich noch im Entwicklungsstadium und existieren in der Regel noch nicht als marktreife, also im großtechnischen Maßstab einsetzbare Lösung. Sie haben allerdings im Vergleich zu den Verfahren der ersten Generation das Potential einer stark verbesserten energetischen Effizienz und somit eines deutlich geringeren Wirkungsgradverlusts der Stromerzeugung. Die CO₂-Vermeidungskosten der Verfahren der zweiten Generation fallen im Vergleich zu den Verfahren der ersten Generation deutlich geringer aus [34].

3.3 Oxyfuel-Verbrennung

Unter Oxyfuel-Verbrennung wird die vollständige Umsetzung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen mit reinem Sauerstoff anstelle von Luft verstanden. Der in der Luft enthaltene Stickstoff wird nicht wie bei konventionellen Luftfeuerungen mit dem Oxidationsmittel der Verbrennung zugeführt, sondern vor der Verbrennung von dem (Luft-) Sauerstoff getrennt. Somit entstehen als Verbrennungsprodukte anstelle eines stickstoffhaltigen (Ab-) Gasgemisches, aus dem CO_2 abgetrennt werden muss, hauptsächlich CO_2 und Wasserdampf [35]. Der Wasserdampf kann durch Verdichtung und Abkühlung aus dem Abgas auskondensiert werden, und ein Produktgas mit einer CO_2 -Konzentration im trockenen Abgas von etwa 80 – 90 Vol.-% wird der Aufbereitung und anschließend der Weiterverwertung oder geologischen Speicherung zugeführt [32]. Der Sauerstoff kann entweder nach der Abtrennung aus der Luft in gasförmigem Zustand oder in Form einer (Metall-) Oxidverbindung als Oxidationsmittel der Verbrennung zugeführt werden [35].

3.3.1 Verbrennung mit gasförmigem Sauerstoff

Die Zerlegung der Luft in Sauerstoff und in die übrigen Luftbestandteile, vor allem Stickstoff und Argon, und somit die Bereitstellung des Sauerstoffs für die Verbrennung erfolgt beim „klassischen“ Oxyfuel-Verfahren in einer kryogenen Luftzerlegungsanlage, die dem Dampferzeuger vorgeschaltet ist. Die kryogene Luftzerlegung ist bislang die einzige Technologie, die in der Lage ist, ausreichend Sauerstoff für die Verbrennung in Oxyfuel-Kohlekraftwerken von einigen Hundert MW_{el} elektrischer Leistung zur Verfügung zu stellen [22]. Die Verbrennung mit reinem Sauerstoff führt zu sehr hohen Verbrennungstemperaturen, die den Brennraum stark thermisch belasten, die Heizflächen schädigen und zu Problemen mit Ascheerweichung führen können [36, 37]. Um die Verbrennungstemperaturen zu begrenzen, wird abgekühltes Rauchgas in den Brennraum rezirkuliert. Die primäre Rauchgasrezirkulation wird zur Förderung des Kohlenstaubs in die Brennkammer verwendet. Die sekundäre Rauchgasrezirkulation wird zur Absenkung der Flammentemperatur eingesetzt [22]. Eine konventionelle Rauchgasreinigung ist dem Dampferzeuger nachgeschaltet. Nach Kondensation des Wassers aus dem Rauchgas kann dieses bzw. das CO_2 weiter aufbereitet werden, so dass ein hochkonzentrierter CO_2 -Strom die Anlage verlässt. Die von dem CO_2 abgetrennten sonstigen

gasförmigen Bestandteile werden an die Umgebung abgegeben. Abbildung 3-3 zeigt ein vereinfachtes Anlagenschema eines „klassischen“ Oxyfuel-Kraftwerks.

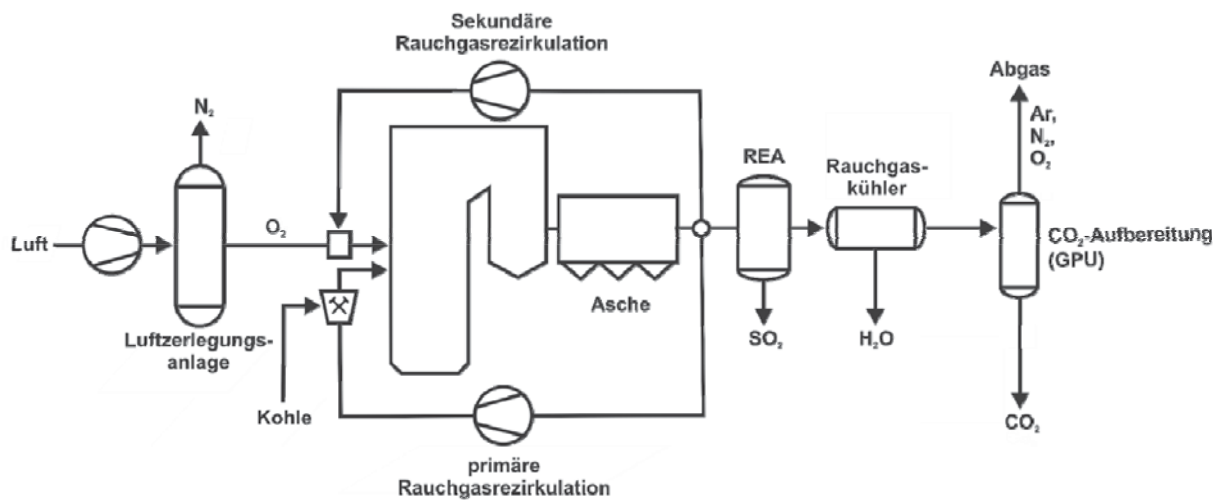


Abbildung 3-3: Vereinfachter Aufbau eines „klassischen“ Oxyfuel-Kraftwerks [36]

Die Verbrennung mit reinem Sauerstoff beeinflusst die Wärmeübertragung im Dampferzeuger. CO_2 hat im Vergleich zu Stickstoff eine höhere molare Wärmekapazität und ist im Gegensatz zu Stickstoff strahlungsaktiv [36].

Nach der Wasserabscheidung aus dem CO_2 -Strom enthält das Produktgas nicht unerhebliche Mengen an gasförmigen Verunreinigungen, so dass dieses, wie zuvor angegeben, lediglich eine CO_2 -Konzentration im trockenen Abgas von etwa 80 – 90 Vol.-% enthält.

Die gasförmigen Verunreinigungen bestehen zum überwiegenden Teil aus Stickstoff, Sauerstoff und Argon und in wesentlich geringeren Konzentrationen aus SO_x , NO_x und CO [32]. Die Verunreinigungen resultieren aus der eingeschränkten Reinheit des Sauerstoffs, der in der Luftzerlegungsanlage aus der Luft abgetrennt wird, aus dem Verbrennungsprozess selbst, aus dem Sauerstoffüberschuss, der zur vollständigen Brennstoffverbrennung benötigt wird, sowie aus eingetragener Falschlufte [32]. Zwar lässt sich die Reinheit des Sauerstoffs in der Luftzerlegungsanlage auf eine Konzentration von über 99,5 Vol.-% steigern und so eine höhere CO_2 -Konzentration im Produktgas erzielen, der Energieaufwand für die Sauerstoffbereitstellung steigt aber beträchtlich [32], so dass für die Bereitstellung von einer Tonne Sauerstoff etwa 250 kWh_{el} aufgewendet werden müssen [38]. Ohnehin ist die Bereitstellung von reinem Sauerstoff sehr energieintensiv und für den Haupteigenenergiebedarf einer Oxyfuel-Anlage verantwortlich [38]. Es wird davon ausgegangen, dass unter Abwägung von ökonomischen Aspekten und Anforderungen an die CO_2 -Reinheit im Abgas eine Sauerstoffreinheit

von 95 Vol.-% ausreichend ist. Unter dieser Annahme erfordert die Sauerstoffbereitstellung pro Tonne etwa 184,4 kWh_{el} [39]. Sauerstoff mit einer Reinheit von 95 Vol.-% wird als technischer Sauerstoff bezeichnet. Die Bereitstellung von Sauerstoff mit technischer Reinheit führt zu einem signifikanten Wirkungsgradverlust des Oxyfuel-Kraftwerks von 8 – 10 %-Punkten im Vergleich zu einem konventionellen Kohlekraftwerk. Die CO₂-Vermeidungskosten pro Tonne CO₂ betragen in etwa 46 €/t [40].

Oxyfuel-Verbrennungen können sowohl in Staubfeuerungen als auch in Wirbelschichtfeuerungen eingesetzt werden [41, 42]. In Oxyfuel-Wirbelschichtfeuerungen muss der Falschlufteintrag gegenüber konventionellen Wirbelschichten mit Luftfeuerung minimiert werden, um eine Verunreinigung des CO₂-reichen Abgases zu verhindern [42].

Einige Untersuchungen kommen zu dem Schluss, dass eine Umrüstung von bestehender Luftfeuerung auf Sauerstofffeuerung möglich ist, die Oxyfuel-Technologie eignet sich allerdings vorzugsweise für Kraftwerksneubauten [41].

Alternativ zur kryogenen Luftzerlegung kann die Sauerstoffbereitstellung über sogenannte Sauerstofftransportmembranen („oxygen transport membranes“) erfolgen. Die Membranen sollen dabei für Sauerstoff selektiv durchlässig sein, während Stickstoff von diesen zurückgehalten wird.

Polymer- und Ionentransportmembranen sind im Gegensatz zu kryogenen Verfahren für den Einsatz über einen großen Temperaturbereich bis hin zu Umgebungsbedingungen geeignet [25]. Allerdings können dabei lediglich Sauerstoffkonzentrationen von bis zu 50 Vol.-% erreicht werden [25]. Über keramische Hochtemperaturmembranen, die im Temperaturbereich von 800 – 900 °C betrieben werden, kann die Sauerstoffreinheit bis auf 99 Vol.-% gesteigert werden [43]. An der Entwicklung von effizienten, keramischen Hochtemperaturmembranen wird derzeit intensiv geforscht [43]. Im Vergleich zur kryogenen Luftzerlegung verspricht die Membrantechnologie einen deutlich reduzierten Energiebedarf für die Sauerstoffbereitstellung [44]. Jedoch gilt es zu berücksichtigen, dass mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck die erforderliche Membranfläche steigt. Daher kann es sowohl aus energetischen wie auch aus ökonomischen Gründen sinnvoll sein, nur ca. 80 – 90 % des für die Verbrennung benötigten Sauerstoffs über Membrantechnologien zur Verfügung zu stellen und die fehlende Sauerstoffmenge über eine kryogene Luftzerlegungsanlage bereitzustellen [44]. Die großtechnische Sauerstoffbereitstellung über Membranen ist derzeit noch nicht möglich, an ihrer Entwicklung wird allerdings ebenfalls intensiv gearbeitet [45].

3.3.2 Chemical Looping

Eine innovative Art der Oxyfuel-Verbrennung stellt das Chemical Looping Verfahren dar. Dabei wird der Verbrennung kein reiner, gasförmiger Sauerstoff zugeführt, der zuvor in einer Luftzerlegungsanlage von den übrigen Luftbestandteilen unter hohem Energieaufwand abgetrennt wurde. Stattdessen erfolgt die Umsetzung des Brennstoffs mit Sauerstoff, der in einem sogenannten Sauerstoffträger (engl. Fachbegriff: „oxygen carrier“) in Form einer Feststoffverbindung, z.B. eines Metalloxids, eingebunden ist [46]. In einem Chemical Looping System wird der Feuerraum bzw. der Dampferzeuger einer konventionellen Feuerung durch ein System aus zwei miteinander gekoppelten Reaktoren ersetzt [6]. Abbildung 3-4 zeigt die prinzipielle Funktionsweise des Chemical Looping Prozesses.

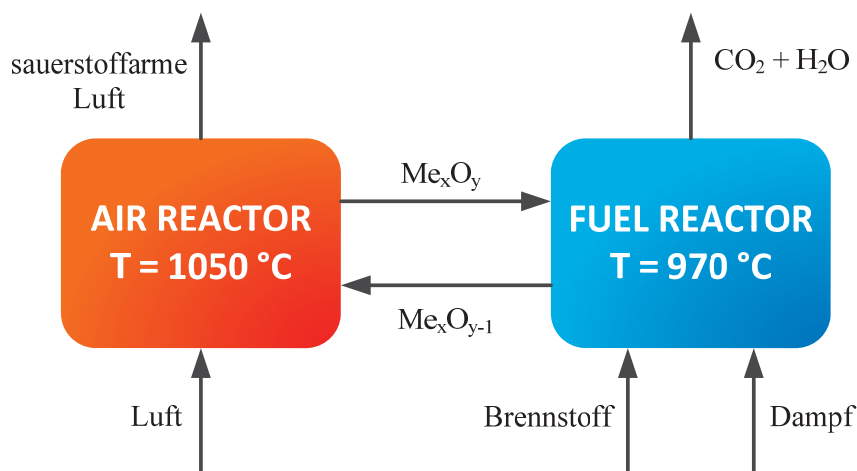


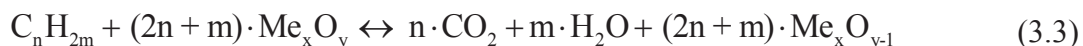
Abbildung 3-4: Chemical Looping Prozess

Der Oxygen Carrier zirkuliert zwischen dem Luftreaktor (engl. Fachbegriff: „air reactor“) und dem Brennstoffreaktor (engl. Fachbegriff: „fuel reactor“) und transportiert dabei den Sauerstoff von der Luft zum Brennstoff [46]. In den folgenden Erläuterungen werden die englischen Fachbegriffe verwendet.

Im Air Reactor wird der Oxygen Carrier ($\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$) durch den Luftsauerstoff (O_2) oxidiert (Gleichung (3.2) [47]).



Während Luft mit reduziertem Sauerstoffgehalt den Air Reactor verlässt, wird der Oxygen Carrier in den Fuel Reactor transferiert, in welchem er durch die Reaktion mit einem gasförmigen oder festen kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff (C_nH_{2m}) reduziert wird (Gleichung (3.3) [47]).



Da die Reaktion zwischen dem Oxygen Carrier und dem Brennstoff Kohle, d.h. zwischen zwei Feststoffen, extrem langsam abläuft, muss die Kohle zunächst vergast werden. Als Vergasungs- und Fluidisierungsmedium wird Dampf verwendet und dabei ein Synthesegas erzeugt, das hauptsächlich aus Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO) besteht [48]. Das Synthesegas reagiert mit dem im Oxygen Carrier gebundenen Sauerstoff und wird von diesem mit einer angemessenen Rate umgesetzt [49]. Die Kohlevergasung stellt den zeitlich limitierenden Schritt des Prozesses dar [49]. Da beim Chemical Looping Prozess Luft zu keiner Zeit in Kontakt mit Brennstoff kommt, verlässt den Air Reactor ein Produktgas, das hauptsächlich aus CO_2 und Wasserdampf besteht und nicht mit Stickstoff verdünnt ist. Der Wasserdampf kann kondensiert und ein hochkonzentrierter CO_2 -Strom seiner weiteren Bestimmung zugeführt werden. Beim Chemical Looping kommt es durch die CO_2 -Abtrennung im Vergleich zu konventionellen Prozessen zu keiner nennenswerten energetischen Einbuße [46]. Der Wirkungsgradverlust wird auf unter 1 %-Punkt im Vergleich zu konventionellen Kohlenstaubfeuerungen beziffert [50, 51]. Dieser wird lediglich durch das sogenannte „Oxygen Polishing“ verursacht, bei dem eine Restmenge Synthesegas, welches nicht im Fuel Reactor umgesetzt wurde, mit einer geringeren Menge herkömmlich bereitgestelltem Sauerstoff nach dem Austritt aus dem Fuel Reactor nachverbrannt wird [50]. Potentielle CO_2 -Vermeidungskosten durch Chemical Looping werden auf etwa 10 €/t vermiedenem CO_2 abgeschätzt [51].

In der jüngeren Vergangenheit wurden vielfältige Untersuchungen hinsichtlich geeigneter Oxygen Carrier durchgeführt. Dabei haben sich nickel-, kupfer- und eisenoxidbasierte Oxygen Carrier als geeignet erwiesen [6, 49, 52]. Für die Umsetzung von Synthesegas aus der Kohlevergasung eignet sich das natürliche Eisenerz Ilmenit als Oxygen Carrier. Ilmenit ist verhältnismäßig günstig, mechanisch stabil und hinsichtlich der Umsetzung von CO und H_2 sehr reaktiv. Die Umsetzung von Methan (CH_4) durch Ilmenit verläuft allerdings sehr schleppend [6].

Der Chemical Looping Prozess ist bis heute in zahlreichen kleineren Versuchsanlagen mit einer Verbrennungsleistung von 0,3 – 140 kW_{th} untersucht worden [52]. Dabei wurden mehr als 700 unterschiedliche Oxygen Carrier getestet [52]. Von besonderer Wichtigkeit für die Weiterentwicklung des Prozesses sind Chemical Looping Versuche, die in der weltweit größten Chemical Looping Versuchsanlage am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt wurden [51, 53]. Mit einer thermischen Leistung von 1 MW_{th} ist sowohl die Kohlevergasung als auch die partielle Oxidation des Synthesegases mit Sauerstoff, der über den Oxygen Carrier der Verbrennung zugeführt wurde, erfolgreich umgesetzt worden [51].

3.4 Pre-Combustion-Verfahren

Bei der CO₂-Abscheidung nach dem Pre-Combustion-Verfahren wird CO₂ aus dem reformierten Synthesegas der Vergasung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen bereits vor der eigentlichen Verbrennung abgetrennt (siehe Abbildung 3-2). In kombinierten Gas- und Dampfturbinenkraftwerken mit integrierter Brennstoffvergasung, sogenannten Integrated Gasification Combined Cycle Kraftwerken (IGCC), erfolgt die Konversion des Brennstoffs in ein kohlenstoffmonoxidhaltiges (CO-haltiges) Synthesegas durch partielle Oxidation [54]. Um das Synthesegas nicht mit Stickstoff zu verdünnen, die Volumenströme und Anlagengröße zu minimieren und um den Umsatz des Vergasungsprozesses zu erhöhen, wird die Vergasung mit reinem Sauerstoff durchgeführt. Zur Bereitstellung des Sauerstoffs wird der Vergasung eine Luftzerlegungsanlage vorgeschaltet. Abbildung 3-5 zeigt den schematischen Aufbau eines IGCC-Kraftwerks.

In der sogenannten CO-Shift-Reaktion reagiert CO mit Wasserdampf zu CO₂ und H₂ gemäß Gleichung (3.4).



Nach der Shift-Reaktion beträgt die CO₂-Konzentration im trockenen Abgas 15 – 60 Vol.-% [19]. Die hohe CO₂-Konzentration im Prozessgas und der hohe Prozessdruck sowie die Tatsache, dass die Massenströme vor der Verbrennung deutlich kleiner als nach der Verbrennung sind, begünstigen die Abtrennung des CO₂ unmittelbar nach der CO-Shift-Reaktion. Aufgrund des erhöhten Druckniveaus eignen sich in diesem Prozessstadium zur

CO₂-Abtrennung aus dem Prozessgas die Anwendung der Druck-Wechsel-Adsorption oder physikalische Absorptionsverfahren mit physikalischen Lösungsmitteln, wie sie beispielsweise in der Rectisol®-Wäsche eingesetzt werden [16, 55]. Das entkarbonisierte, H₂-reiche Brenngas wird zur Verbrennung und Erzeugung von elektrischer Energie einem kombinierten Gas- und Dampfturbinenkraftwerk (GuD) zugeführt. Durch die CO₂-Abscheidung vor dem Verbrennungsprozess kann der wasserstoffgefeuerte GuD-Prozess weitgehend CO₂-frei betrieben werden [55].

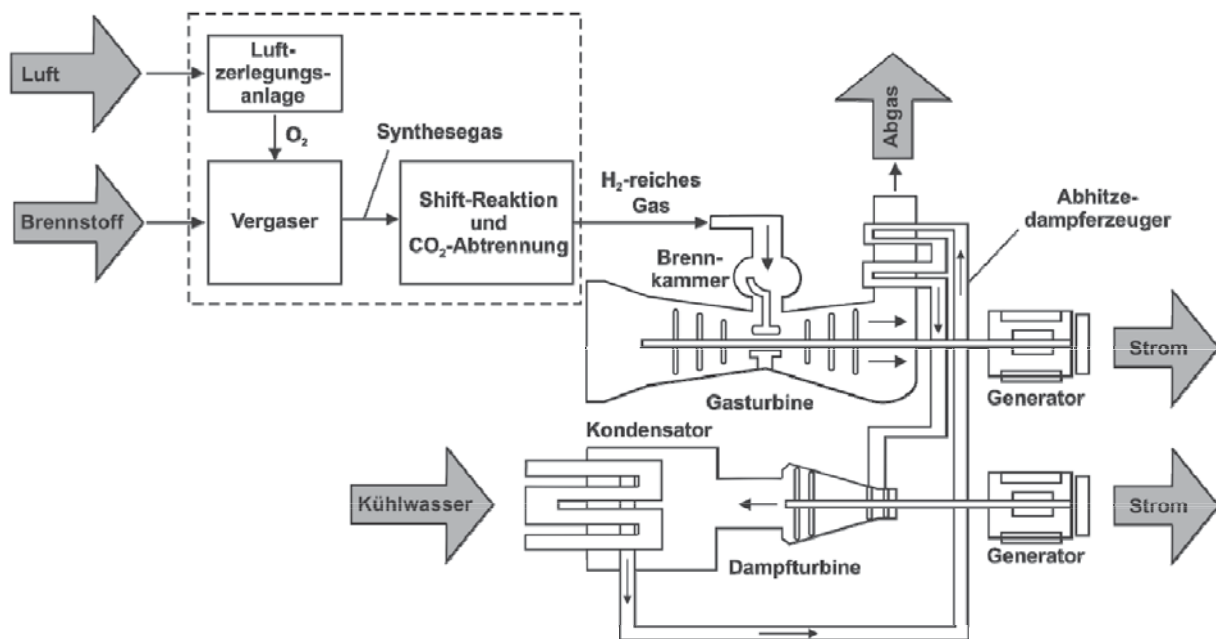


Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau eines IGCC-Kraftwerks [25]

Der Wirkungsgradverlust eines IGCC Kraftwerks mit CO₂-Abtrennung und Verdichtung des abgeschiedenen CO₂ beträgt zwischen 8 und 10 %-Punkten im Vergleich zu modernen steinkohlegefeuerten Kraftwerken und hängt maßgeblich von der Vergasung, der Gasturbine sowie sonstigen getroffenen Annahmen ab [56-58]. Die CO₂-Vermeidungskosten für IGCC betragen in etwa 25 - 50 €/t vermiedenem CO₂ [59].

IGCC bzw. die Pre-Combustion-CO₂-Abtrennung eignet sich ausschließlich für neue Kraftwerke. An bestehenden Kraftwerken kann die Technologie nicht nachgerüstet werden.

3.5 Post-Combustion-Verfahren

Post-Combustion-Verfahren werden eingesetzt, um CO_2 nach der Verbrennung eines kohlenstoffhaltigen Brennstoffs mit Luft aus den Rauchgasen abzutrennen, bevor diese an die Atmosphäre abgegeben werden [19, 35]. Sie sind eine Erweiterung der bereits, zumindest in Europa, standardmäßig eingesetzten, konventionellen Rauchgasreinigungsverfahren für NO_x und SO_x . Im Gegensatz zu diesen Verfahren stellt die Abtrennung von CO_2 aufgrund der im Vergleich zu NO_x und SO_x deutlich höheren CO_2 -Konzentration im Rauchgas, die in Abhängigkeit des eingesetzten Brennstoffs typischerweise 3 – 15 Vol.-% beträgt, eine größere Herausforderung dar [35]. In der Regel erfolgt die CO_2 -Abscheidung nach der Rauchgasentschwefelung, sofern diese vorhanden ist [60]. Post-Combustion-Verfahren bieten den Vorteil, an bestehenden Kraftwerken nachgerüstet werden zu können. Für die Abtrennung von CO_2 muss allerdings Energie aufgewendet werden. Daher beeinflusst die zur CO_2 -Abscheidung benötigte Energie die Effizienz der aus Kraftwerk und CO_2 -Abtrennungsanlage bestehenden Gesamtanlage und somit die Stromerzeugung im vorgeschalteten Kraftwerk maßgeblich. In Abhängigkeit des angewendeten Post-Combustion-Verfahrens wird zum Abscheiden einer identischen Menge CO_2 zum Teil unterschiedlich viel Energie benötigt. Ziel aller Post-Combustion-Verfahren ist es, den erforderlichen Energieeinsatz und somit den Wirkungsgradverlust des vorgeschalteten Kraftwerks zu minimieren.

Es existiert eine Vielzahl an unterschiedlichen Post-Combustion-Verfahren [61]. So kommen Verfahren der chemischen Absorption (z.B. Aminwäschen, Chilled Ammonia), der physikalischen Absorption (z.B. Rectisol®-Wäsche), Adsorptionsverfahren (z.B. Druck-Wechsel-Adsorption) und alternative Ansätze wie Membranverfahren (z.B. Gastrennung) oder Tieftemperaturverfahren (z.B. Destillation) zum Einsatz [61]. Des Weiteren werden als effiziente, vielversprechende Alternativen sogenannte Solid Looping Cycles, also feststoffbasierte CO_2 -Abscheideverfahren, wie z.B. Carbonate Looping, verwendet.

Verfahren, deren Entwicklungsgrad am weitesten fortgeschritten ist (Aminwäschen) [61] bzw. die das größte Potential hinsichtlich eines minimierten Energiebedarfs für die CO_2 -Abtrennung und somit hinsichtlich der Energieeffizienz aufweisen (Carbonate Looping), werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

wird der Weiterverwertung zugeführt. Die CO₂-arme Waschlösung wird am unteren Ende des Desorbers abgezogen und dem Absorber zur erneuten CO₂-Einbindung zugeführt.

Die Einbindung des CO₂ läuft bei niedrigen Temperaturen in der Größenordnung von 40 °C ab, während die Desorption bei etwa 120 °C betrieben wird [37]. Durch eine geeignete, interne Wärmeverschiebung zwischen den Strömen kann der Energiebedarf der CO₂-Abscheidung reduziert werden. Dennoch ist der Energiebedarf, der zur Regenerierung des Lösungsmittels erforderlich ist, relativ hoch und stellt thermodynamisch gesehen einen wesentlichen Nachteil der Aminwäschen dar. Zur 90%igen CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas eines kohlegefeuerten Kraftwerks in einer 15 – 30%igen MEA-Lösung beträgt beispielsweise der Energiebedarf pro abgeschiedener Tonne CO₂ 3,5 – 4 GJ [61]. Dabei wird die zur Verdampfung des Wassers im Desorber benötigte Wärme über Niederdruckdampf des vorgeschalteten Kraftwerks bereitgestellt. Dieser kann nicht mehr zur Verstromung in der Niederdruckturbine genutzt werden. Der elektrische Nettowirkungsgrad des Kraftwerks wird dadurch signifikant reduziert [63]. Durch die CO₂-Abtrennung aus den Rauchgasen kohlegefeuerter Kraftwerke über Aminwäschen wird ein Wirkungsgradverlust des vorgeschalteten Kraftwerks von bis zu 12,6 %-Punkten erwartet, wenn die Abscheidung auf einem nicht-integrierten MEA-Prozess basiert [61]. Werden anstelle von MEA in einem voll-integrierten Prozess sterisch gehinderte Amine eingesetzt, kann der Wirkungsgradverlust des vorgeschalteten Kraftwerks auf 9,1 %-Punkte reduziert werden [61]. Durch die Anwendung von Aminwäschen zur CO₂-Abtrennung entstehen derzeit pro Tonne abgeschiedenen CO₂ Kosten in Höhe von etwa 44 € [40].

Chemische Absorptionsverfahren sind im Gegensatz zur physikalischen Wäsche hoch selektiv, so dass als Produkt CO₂ mit einer Reinheit von bis zu 99 Vol.-% erzeugt werden kann [36]. Als Lösungsmittel werden in der Regel Alkanolamine eingesetzt. Diese werden in primäre Amine (z.B. Monoethanolamin, MEA), sekundäre Amine (z.B. Diethanolamin, DEA), tertiäre Amine (z.B. Methyldiethanolamin, MDEA) und sterisch gehinderte primäre und sekundäre Amine (z.B. KS-1) unterteilt [36]. Primäre Amine zeichnen sich durch eine hohe Reaktionsfreudigkeit aus, während der Energiebedarf für die Regenerierung eines tertiären Amins im Vergleich zu den primären Aminen verhältnismäßig gering ist [37]. Amine neigen dazu, thermisch zu degenerieren und dadurch zu erhöhter Korrosion im Prozess zu führen [19]. Ferner reagieren Amine bevorzugt mit den weiteren Bestandteilen des Rauchgases, wie O₂, SO_x und NO_x, und bilden wärmestabile Salze, die zu Verblockungen in Absorbern und Desorbern führen können [61]. Außerdem bestehen Bedenken, dass die eingesetzten Lö-

sungsmittel und ihre Degenerierungsprodukte negative Auswirkungen für Gesundheit und Umwelt haben können [64].

Die Entwicklung neuer Lösungsmittel soll dazu beitragen, den für die Regenerierung benötigten Energiebedarf und somit den Wirkungsgradverlust des vorgeschalteten Kraftwerks zu reduzieren. Dabei sind weitere allgemeine Anforderungen an Absorptionsmittel wie hohe Reaktionsgeschwindigkeit, Möglichkeit einer hohen CO₂-Beladung, eine hohe Selektivität, ein niedriger Dampfdruck, geringe Korrosivität und Toxizität, gute Verfügbarkeit und ein geringer Preis zu berücksichtigen [37].

3.5.2 Alternative Post-Combustion-Verfahren

Neben den Aminwäschen wird derzeit als alternatives Waschverfahren der sogenannte Chilled Ammonia Prozess entwickelt und untersucht [65]. Dabei wird als Absorptionsmittel eine ammoniakreiche Lösung eingesetzt. Verglichen mit den Aminwäschen wird zur Regenerierung deutlich weniger Energie benötigt. Da die CO₂-Einbindung beim Chilled Ammonia Verfahren bei ca. 40 bar und somit druckaufgeladen abläuft, kann der nachgeschaltete Kompressor zur CO₂-Verdichtung kleiner als bei einem vergleichbaren Aminverfahren ausgeführt werden [37]. Um zu verhindern, dass aufgrund des sehr hohen Ammoniakdampfdrucks Ammoniak zusammen mit dem CO₂ aus der Anlage ausgetragen wird, muss das austretende Gasgemisch auf Temperaturen knapp über dem Gefrierpunkt abgekühlt werden, so dass das Lösungsmittel kondensiert und dem Prozess zurückgeführt werden kann [37].

Eine sehr effiziente Möglichkeit der Post-Combustion-CO₂-Abtrennung stellt das kalksteinbasierte Carbonate Looping Verfahren dar. Die Grundlagen von Carbonate Looping sollen im folgenden Kapitel ausführlich vorgestellt werden.

3.6 Carbonate Looping

Beim Carbonate-Looping Verfahren handelt es sich um die feststoffbasierte CO₂-Einbindung in kalkstämmigen Sorbenzien. Das Prinzip der CO₂-Abscheidung mittels Hochtemperaturabsorption durch CaO wurde erstmalig in einem Patent von DuMotay und Marechal aus dem Jahre 1867 erwähnt [66]. Im Jahr 1999 wurde die Karbonisierung von CaO dann als mögliche Anwendung im Rahmen von CCS vorgeschlagen [3, 66].

3.6.1 Verfahrenstechnische Prozessgrundlagen

Die Grundlage des Carbonate Looping Prozesses bildet die reversible Karbonisierungs- und Kalzinierungsreaktion von Kalkstein bzw. gebranntem Kalk gemäß Gleichung (3.5).



Die Karbonisierung, d.h. die Reaktion von gebranntem Kalk (CaO) mit CO₂ zu Calciumcarbonat (CaCO₃), verläuft exotherm, also unter Freisetzung von Wärme, während die Kalzinierung, d.h. die Zersetzung von CaCO₃ in seine Bestandteile CaO und CO₂, unter Aufnahme von Wärme, also endotherm, abläuft. Das chemische Gleichgewicht der Karbonisierungs- / Kalzinierungsreaktion hängt sehr stark von der Temperatur und dem CO₂-Partialdruck ab. Die chemische Gleichgewichtskonzentration $C_{\text{CO}_2,eq}$ kann mit Gleichung (3.6) abgeschätzt werden [67].

$$C_{\text{CO}_2,eq} = \frac{1,462 \cdot 10^{11}}{T} e^{(-\frac{19130}{T})} \quad (3.6)$$

Die prinzipielle Funktionsweise des Carbonate Looping Prozesses zur CO₂-Abtrennung zeigt Abbildung 3-7. Das Rauchgas eines fossilgefeuerten, vorgeschalteten Kraftwerks wird nicht, wie es bei Kraftwerken ohne CCS üblich ist, an die Umgebung abgegeben, sondern in einen zirkulierenden Wirbelschichtreaktor, den sogenannten Carbonator, geführt. In diesem absorbiert CaO das im Rauchgas enthaltene CO₂ und bildet CaCO₃. CO₂-armes Rauchgas verlässt den Carbonator, während der Kalkstein in den sogenannten Kalzinator (Calciner), einen zweiten zirkulierenden Wirbelschichtreaktor, transferiert wird. Da sich auch im deutschen Sprachgebrauch die Bezeichnung „Calciner“ etabliert hat, wird sie im Folgenden anstelle von „Kalzinator“ verwendet.

Im Calciner wird durch die Verbrennung eines Brennstoffs einerseits die Temperatur erhöht, auf der anderen Seite die zur Regenerierung, d.h. zur Kalzinierung des Sorbens, erforderliche Wärme bereitgestellt. Zur Verbrennung wird reiner Sauerstoff anstelle von Luft eingesetzt. Dadurch wird verhindert, dass der abgeschiedene CO_2 -Volumenstrom, der den Calciner verlässt, mit (Luft-) Stickstoff verdünnt wird. Ein Strom aus CO_2 und Wasserdampf verlässt den Calciner. Dieser kann aufbereitet und anschließend als hochkonzentrierter CO_2 -Strom der Weiterverwertung oder geologischen Speicherung zugeführt werden. Der gebrannte Kalk wird aus dem Calciner in den Carbonator zurückgeführt und somit der Kreislauf geschlossen. Asche und deaktiviertes Sorbens werden aus dem System abgezogen und durch „frisches“ Make-up CaCO_3 ersetzt.

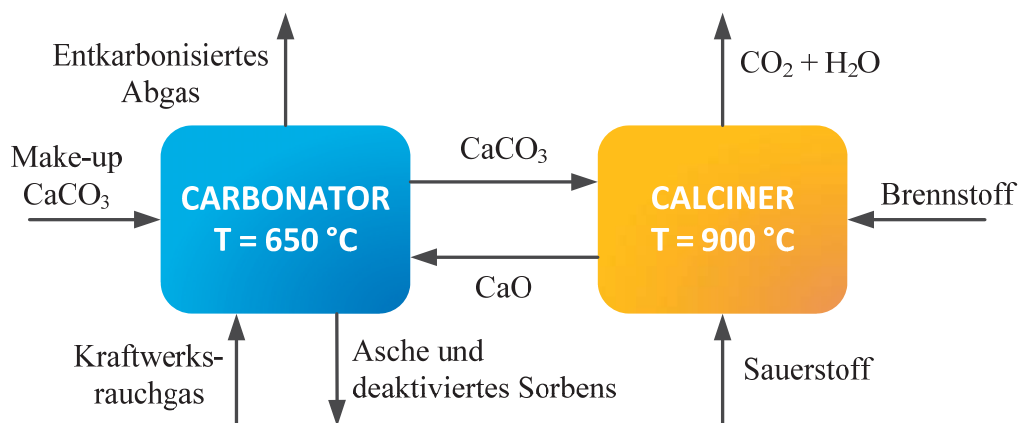


Abbildung 3-7: Carbonate Looping Prozess

Die ideale Temperatur für die Karbonisierung von CaO im Carbonator beträgt etwa 650 °C [68]. Die optimale Betriebstemperatur des Carbonators ergibt sich unter Berücksichtigung des gegenläufigen Verhaltens von chemischem Gleichgewicht und Reaktionskinetik. Zwar sinkt bei niedrigeren Reaktionstemperaturen die chemische Gleichgewichtskonzentration, d.h. die minimal mögliche CO_2 -Konzentration im (Ab-) Gas wird weiter abgesenkt und eine höhere CO_2 -Abtrennung aus diesem ist möglich, dafür läuft die Karbonisierungsreaktion langsamer ab, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmenden Temperaturen ebenfalls sinkt. Für höhere Karbonisierungstemperaturen kann der entgegengesetzte Effekt beobachtet werden, die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Aufgrund der höheren chemischen Gleichgewichtskonzentration kann allerdings weniger CO_2 eingebunden werden. Bei Reaktionsbedin-

gungen von 650 °C und atmosphärischem Druck im Carbonator beträgt die Gleichgewichtskonzentration von CO₂ im Abgas 0,158 mol/m³ bzw. 1,2 Vol.-%. Das bedeutet, dass CO₂ aus dem Rauchgas des vorgeschalteten Kraftwerks im Carbonator maximal bis zum Erreichen dieser Konzentration eingebunden werden kann und die CO₂-Konzentration im Abgas, das den Carbonator verlässt, mindestens 1,2 Vol.-% beträgt. Abbildung 3-8 zeigt die CO₂-Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur bei atmosphärischem Druck.

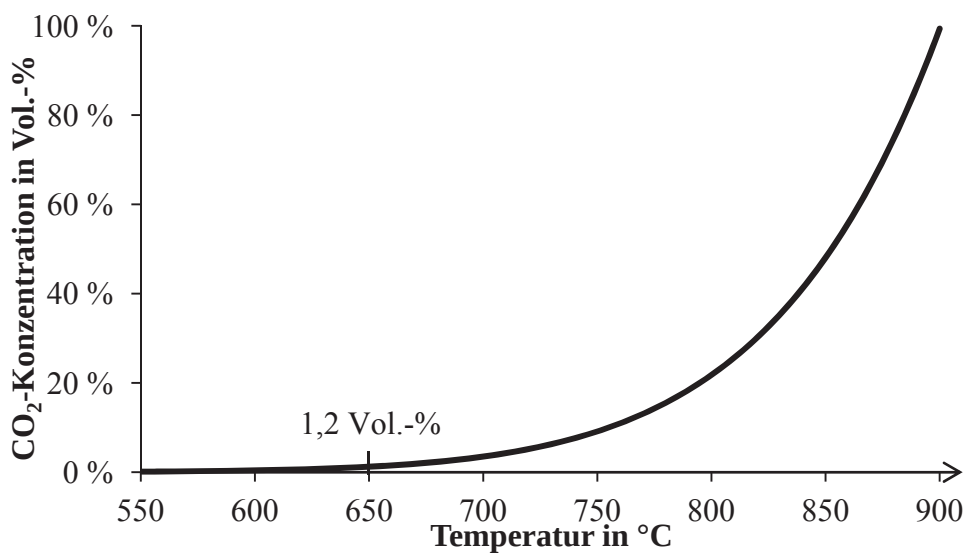


Abbildung 3-8: CO₂-Gleichgewichtskonzentration bei atmosphärischem Druck [67]

Die gewöhnliche CO₂-Konzentration im Abgas kohlegefeuerter Kraftwerke beträgt etwa 15 Vol.-%. Die maximale CO₂-Abscheideeffizienz im Carbonator $X_{carb.}$ ist eine Funktion der CO₂-Konzentration am Carbonatoreintritt $C_{CO_2,in}$ und der CO₂-Gleichgewichtskonzentration $C_{CO_2,eq}$ bei den entsprechenden Reaktionsbedingungen und berechnet sich nach Gleichung (3.7) zu 92 %.

$$X_{carb.} = 1 - \frac{C_{CO_2,eq}}{C_{CO_2,in}} \quad (3.7)$$

Im Carbonate Looping System wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem CO₂ an der Partikeloberfläche bzw. innerhalb der Partikel bestimmt [68]. Der Diffusionswiderstand für die Stoffübertragung an der Grenzschicht zwischen Gasphase und Feststoff kann unter den in der Wirbelschicht herrschenden Zuständen

vernachlässigt werden. Zunächst läuft die heterogene Reaktion von CaO und CO_2 schnell und rein chemisch an der Partikeloberfläche ab. Um das CaO -Korn herum entwickelt sich eine aus CaCO_3 -Kristallen bestehende Schicht. Nach dieser ersten, kinetisch kontrollierten Phase läuft die Reaktion unter diffusiver Kontrolle deutlich langsamer ab. Die Diffusion des CO_2 durch die äußere CaCO_3 -Schicht ist erforderlich, bevor das CO_2 mit dem Kern des Partikels, der aus CaO besteht, reagieren kann.

Im Calciner muss das aus dem Carbonator transferierte Sorbens von $650\text{ }^\circ\text{C}$ auf die Betriebstemperatur des Calciners, die sich aus der für die Kalzinierung des Sorbens erforderlichen Temperatur ergibt, aufgewärmt und die Wärme für die endotherme Kalzinierungsreaktion bereitgestellt werden. Um, wie bereits zuvor beschrieben wurde, das Abgas, das den Calciner verlässt, nicht mit Stickstoff zu verdünnen, wird dafür ein Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt. Die CO_2 -Freisetzung aus Kalkstein, d.h. die Kalzinierung des CaCO_3 , hängt unter anderem von der Temperatur und dem CO_2 -Partialdruck ab. Bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt der CO_2 -Partialdruck etwa 1 bar [67]. Somit liegt unter atmosphärischen Bedingungen das CaO/CaCO_3 -Gleichgewicht auf der Seite von CaO . Da die Verbrennung im Calciner mit reinem Sauerstoff abläuft, muss die Kalzinierungstemperatur bei etwa $900\text{ }^\circ\text{C}$ liegen, da Kalkstein bei einem CO_2 -Partialdruck von ca. 1 bar erst ab dieser Temperatur in CaO und CO_2 zersetzt werden kann [69]. Unter diesen Bedingungen ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit relativ gering. Daher muss entweder die Kalzinierungstemperatur erhöht oder der CO_2 -Partialdruck abgesenkt werden [69]. Da sehr hohe Temperaturen allerdings zu einer stärkeren Versinterung des kalkhaltigen Sorbens führen, sollte die Kalzinierungstemperatur nicht zu hoch gewählt werden. Als optimaler Temperaturbereich für die Kalzinierung werden atmosphärenabhängig $900 - 950\text{ }^\circ\text{C}$ empfohlen.

Der CO_2 -Gehalt im Abgas am Calcineraustritt setzt sich aus drei Anteilen zusammen. Erstens wird CO_2 , das im Carbonator aus dem Rauchgas des vorgeschalteten Kraftwerks absorbiert wird, durch Kalzinierung im Calciner freigesetzt. Zweitens entsteht bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigem Brennstoff im Calciner CO_2 . Der dritte Anteil an CO_2 im Calcinerabgas resultiert aus der Erstkalzinierung von Make-up CaCO_3 im Calciner. Da der komplette CO_2 -Strom am Calcineraustritt aufbereitet und weiterverwendet bzw. geologisch gespeichert werden kann, wird sämtliches CO_2 , welches mit dem Abgas den Calciner verlässt, als abgeschieden betrachtet. Ein Teil des Sorbens wird in Form von CaCO_3 aus dem Carbonate Looping System abgezogen bzw. verlässt das Carbonate Looping System mit dem entkarbonisierten

Abgas des Carbonators. Der darin enthaltene, wenn auch im Vergleich zur CO_2 -Menge im Calcinerabgas, verhältnismäßig geringe CO_2 -Anteil wird ebenfalls als abgeschieden betrachtet. Somit kann die CO_2 -Gesamtabscheiderate des Carbonate Looping Prozesses $X_{\text{CO}_2, \text{total}}$ als Verhältnis der Summe der CO_2 -Massenströme, die das System mit dem Calcinerabgas ($\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Calc}, \text{out}}$) und über Feststoffaustrag ($\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{FS}, \text{out}}$) verlassen, sowie der Summe der CO_2 -Massenströme, die sowohl in das System über das in den Carbonator eintretende Rauchgas des vorgeschalteten Kraftwerks ($\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{in}}$) als auch das Make-up CaCO_3 eingebracht werden ($\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{MU}}$) und aus der Verbrennung des Brennstoffs im Calciner resultieren ($\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Br}}$), gemäß Gleichung (3.8) definiert werden.

$$X_{\text{CO}_2, \text{total}} = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Calc}, \text{out}} + \dot{m}_{\text{CO}_2, \text{FS}, \text{out}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{in}} + \dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Br}} + \dot{m}_{\text{CO}_2, \text{MU}}} \quad (3.8)$$

3.6.2 Make-up und Sorbenzien

Dem Carbonate Looping System muss kontinuierlich ein Strom an frischem Material, sogenanntes Make-up, zugeführt werden. Sowohl Veränderungen im mechanischen Verhalten als auch Änderungen in der chemischen Reaktivität des Sorbens erfordern eine permanente Zuführung an CaCO_3 . CaCO_3 ist in Form von natürlichem Kalkstein weltweit ausreichend und vergleichsweise kostengünstig verfügbar. Es hat jedoch den Nachteil, dass das Make-up zunächst „gebrannt“ werden muss, bevor es als CaO zur CO_2 -Abscheidung verwendet werden kann.

Als eine Folge von Abrieb verlässt ein Teil des (abgeriebenen) Sorbens das Carbonate Looping System mit den Abgasströmen aus Carbonator und Calciner. Um das Feststoffinventar im System konstant zu halten, muss dieser Teil durch Make-up CaCO_3 ersetzt werden. Der Abrieb wird, während die chemischen Reaktionen ablaufen, durch mechanische Kräfte im Bett, d.h. durch Reibung der Partikel untereinander sowie der Partikel mit den Anlagenbauteilen der Carbonate Looping Anlage, und durch Kornzerfall hervorgerufen [70, 71]. Der überwiegende Teil des Abriebs findet während der ersten Kalzinierung des natürlichen Kalksteins statt. Experimentelle Untersuchungen haben ergeben, dass weiterer Abrieb im Verlauf der folgenden Karbonisierungs- und Kalzinierungsreaktionen vernachlässigbar ist [71]. Dadurch kann sich in Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials eine stationäre mittlere Partikelgrößenverteilung des im System befindlichen Sorbens einstellen. In der Lite-

ratur existieren Modelle, mit denen sich der Abrieb des Ausgangsmaterials und somit die stationäre mittlere Partikelgrößenverteilung des im System befindlichen Sorbens abschätzen lässt [71].

Ein weiterer Anteil des Sorbens, das sich im Carbonate Looping System befindet, muss kontinuierlich durch „frisches“ Make-up CaCO_3 ersetzt werden, da das Sorbens mit zunehmender Dauer im System chemisch deaktiviert, d.h. seine Fähigkeit, CO_2 einzubinden bzw. aufzunehmen, nachlässt [5, 72, 73]. Die CO_2 -Absorptionsfähigkeit bzw. die Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 nimmt mit steigender Anzahl von abwechselnder Karbonisierung und Kalzinierung ab. Diese Deaktivierung resultiert insbesondere aus einer Versinterung der Poren des Sorbens, welche hauptsächlich auf den niedrigen Schmelzpunkt von CaCO_3 zurückzuführen ist [74]. Dadurch werden Veränderungen in der mikrogranularen Struktur des Sorbens verursacht. Die anfänglich mikroporöse Struktur verändert sich allmählich zu einer makroporösen Ausprägung [75], die reaktive Oberfläche verkleinert sich auf ein Minimum. In Laborversuchen wurde auch nach sehr vielen Karbonisierungs- und Kalzinierungszyklen eine Restaktivität des CaO von ca. 15 – 20 % festgestellt [76]. Das bedeutet, dass ohne Zufuhr an frischem Sorbens etwa 15 – 20 % des im System befindlichen gebrannten Kalks CO_2 einbinden können. Um jedoch signifikante CO_2 -Abscheideraten zu erreichen, muss dem Prozess stetig ein frischer Strom an Make-up CaCO_3 zugeführt werden. Im Vergleich zu natürlichem Kalkstein fällt die Abnahme der CO_2 -Einbindefähigkeit mit zunehmender Anzahl an Karbonisierungs- und Kalzinierungszyklen z.B. für Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) wesentlich geringer aus [77, 78]. Dafür hat Dolomit eine geringe mechanische Stabilität, so dass Dolomit im Vergleich zu natürlichem Kalkstein wesentlich stärker abgerieben wird [79]. Ein weiterer, erheblicher Nachteil von Dolomit ist die Tatsache, dass Magnesium nicht an der Reaktion teilnimmt und somit einen zusätzlichen Ballast für die zirkulierenden Feststoffe darstellt. Außerdem beeinträchtigt das enthaltene Magnesium die Verwertungsmöglichkeiten des ausgeschleusten Materials. Derzeit wird verstärkt an der Entwicklung von Sorbenzien im Hinblick auf dauerhafte hohe Konversionsraten geforscht, z.B. durch Verstärkung der Sorbenzien durch Materialien, die eine höhere Schmelztemperatur aufweisen [80, 81]. Ferner wird untersucht, wie die CO_2 -Einbindefähigkeit von natürlichem Kalkstein, z.B. durch Dampfregenerierung, auch nach einer sehr großen Anzahl an Karbonisierungs- und Kalzinierungszyklen erhöht werden kann [82, 83]. Dabei kommt es über die Bildung von Kalziumhydroxid zu einer Kornvergrößerung, wodurch eine Reaktivierung der Kornoberfläche erfolgt. Da die Entwicklung jedoch nicht

abgeschlossen ist, wird zunächst natürlicher Kalkstein für die CO₂-Abscheidung mittels Carbonate Looping eingesetzt.

Das Make-up beeinflusst maßgeblich die durchschnittliche CO₂-Einbindefähigkeit von CaO. Für den kontinuierlichen Carbonate Looping Prozess lässt sich die durchschnittliche Konversionsrate von CaO zu CaCO₃ daher als Funktion des Make-up F_0 und des zwischen den Reaktoren ausgetauschten Sorbensstroms F_R beispielsweise gemäß Gleichung (3.9) beschreiben, die auf experimentellen und empirischen Untersuchungen basiert [5].

$$X_{ave} = \frac{f_m \cdot (1 - f_w) \cdot F_0}{F_0 + F_R \cdot (1 - f_m)} + f_w \quad (3.9)$$

f_m und f_w sind in dieser Gleichung kalksteinabhängige Konstanten. Für natürlichen Kalkstein haben sich Werte für f_m von 0,77 und für f_w von 0,17 als geeignet erwiesen [84] und werden in den weiteren Betrachtungen entsprechend angesetzt. Aus Gleichung (3.9) wird deutlich, dass mit steigender Rate an frischem Make-up CaCO₃ die CO₂-Einbindefähigkeit von CaO ebenfalls deutlich ansteigt.

Schwefeldioxid (SO₂), das mit dem Rauchgas des vorgeschalteten Kraftwerks dem Carbonator zugeführt wird und bei der Verbrennung von Kohle im Calciner entsteht, reagiert mit CaO und CaCO₃ gemäß Gleichungen (3.10) und (3.11) zu Calciumsulfat (CaSO₄). Durch die weiterführende Reaktion von CaSO₄ mit Wasser entsteht Gips.



Zwar ist die SO₂-Konzentration im Vergleich zur CO₂-Konzentration im Abgas des vorgeschalteten Kraftwerks um ein Vielfaches kleiner, durch die Bildung einer Gipsschicht um die CaO-Partikel und eine Blockierung der Poren durch CaSO₄ reduziert sich jedoch die CO₂-Einbindefähigkeit des kalkstämmigen Sorbens erheblich [85, 86]. Im relevanten Temperaturbereich sind die Reaktionen irreversibel. Erst ab Temperaturen von über 1.000 °C ist die Rückreaktion von CaSO₄ zu CaO und SO₂ und somit eine Regenerierung möglich. Dies ist jedoch nicht erstrebenswert, da das Sorbens dadurch hinsichtlich der CO₂-Einbindefähigkeit

noch verstärkt deaktiviert wird. Daher muss der Gips aus dem System ausgeschleust und durch eine weitere Menge an frischem Make-up CaCO_3 ersetzt werden. Der Einfluss des Schwefels auf die Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 wurde experimentell untersucht [86]. Der aus den Untersuchungen empirisch abgeleitete und in [87] vorgeschlagene Zusammenhang zwischen Schwefelgehalt und CO_2 -Einbindefähigkeit von CaO ist in Gleichung (3.12) dargestellt [86, 87]. Dabei wird der Einfluss des Schwefels auf die Aktivität bzw. die Konversionsrate des CaO zu CaCO_3 berücksichtigt. Die maximale molare Konversionsrate $X_{ave,max}$ wird gemäß Gleichung (3.12) von der molaren Konversionsrate von CaO hinsichtlich CO_2 ohne Schwefeleinfluss X_{ave} (vgl. Gleichung (3.9)), der molaren Schwefelbeladung des Sorbens im System C_S sowie der Sulfatisierungsrate des Sorbens pro Karbonisierungs- und Kalzinierungszyklus C_{SO_2} beeinflusst [86].

$$X_{ave,max} = X_{ave} - \frac{X_{ave} \cdot C_S \cdot C_{SO_2}}{0,05} \quad (3.12)$$

Für die Betrachtungen in den folgenden Kapiteln wird angenommen, dass der Schwefel, der sich im System befindet, vollständig in Form von Gips eingebunden wird. Die Sulfatisierung des Sorbens wird mit 0,5 % angesetzt. Die Schwefelbeladung des Sorbens im System variiert mit der Rate an frischem Make-up CaCO_3 . Durch verstärkte Aufgabe von Make-up und dem damit verbundenen verstärkten Feststoffabzug, der vor dem Hintergrund einer konstanten Feststoffbeladung im System erforderlich wird, kann der Schwefel- bzw. Gipsanteil im System reduziert und die maximale Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 erhöht werden.

Damit CO_2 im Carbonator effektiv und effizient eingebunden werden kann, müssen diverse Voraussetzungen erfüllt sein. Es ist zwingend notwendig, dass eine ausreichende Menge an für die CO_2 -Einbindung geeignetem CaO , d.h. hinsichtlich der CO_2 -Einbindung aktivem Sorbens, im Reaktor zur Verfügung steht. Da die CO_2 -Absorption durch das CaO kontinuierlich erfolgt, muss sichergestellt werden, dass kontinuierlich Sorbens, welches bereits CO_2 eingebunden hat und nur noch eingeschränkt bzw. verlangsamt CO_2 aufnehmen kann, durch regeneriertes Sorbens aus dem Calciner ersetzt wird. Der Austausch von Feststoff zwischen Carbonator und Calciner wird als Feststoffumlauf bezeichnet. Des Weiteren muss sichergestellt werden, dass eine bestmögliche Durchmischung von dem Rauchgas, aus welchem das CO_2 abgeschieden werden soll, und dem Sorbens erreicht wird. Außerdem muss die Kontakt-

zeit zwischen Rauchgas und Sorbens ausreichen, um die CO_2 -Konzentration im Rauchgas möglichst auf die Gleichgewichtskonzentration zu reduzieren.

3.6.3 Grundlagen der Wirbelschichttechnik

Eine sehr gute Durchmischung von Gasen und Feststoffen wird in zirkulierenden Wirbelschichten erreicht. Deswegen sind sowohl für die CO_2 -Einbindung im Carbonator als auch für die Regenerierung des (teil-) karbonisierten Sorbens im Calciner zirkulierende Wirbelschichten empfehlenswert [84]. Ein System aus gekoppelten zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren hat sich für den Carbonate Looping Prozess als geeignet erwiesen [88].

In Wirbelschichten werden generell Feststoffpartikel durch eine aufwärts gerichtete Gas- oder Flüssigkeitsströmung fluidisiert, d.h. in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand versetzt. Die sehr gute Durchmischung von Fluid und Feststoff führt zu einer großen Reaktionsoberfläche zwischen den Reaktanten und somit zu einer ausgezeichneten Wärme- und Stoffübertragung in der Wirbelschicht. Im Carbonator führt die exzellente Durchmischung von Rauchgas und Sorbens, in erster Linie zwischen CO_2 und CaO , sowie eine homogene Temperaturverteilung zu einer bestmöglichen CO_2 -Einbindung. Im Calciner erfolgt bei einer ebenfalls homogenen Temperaturverteilung eine optimale Durchmischung von Kohle, Sauerstoff, rezirkuliertem Rauchgas und Sorbens, so dass einerseits der Kontakt zwischen Kohle und Sauerstoff und somit die Kohleverbrennung sichergestellt und andererseits bei den entsprechenden Temperaturen die Kalzinierung des Sorbens erreicht wird.

Im Folgenden werden einige theoretische Grundlagen von Gas/Feststoffpartikelsystemen, die für die Auslegung und das Verständnis des Carbonate Looping Prozess relevant sind, in aller Kürze vorgestellt und grob beschrieben. Für eingehendere Betrachtungen wird auf die Literatur verwiesen, z.B. [89].

Der Widerstand der Partikel gegenüber dem durchströmenden Gas erzeugt einen Druckverlust über das Wirbelbett. Die Widerstandskraft ist im vorliegenden Fall gleich der Gewichtskraft, die definiert ist als das Verhältnis aus dem Produkt der Summe der Feststoffmasse m_{FS} und der Masse des Gases m_G mit der Erdbeschleunigung g bezogen auf die Querschnittsfläche der Wirbelschicht A_{ws} (Gleichung (3.13)). Aufgrund der geringen Dichte der Gase O_2 , CO_2 und Rauchgas, mit denen die Wirbelschichten beim Carbonate Looping fluidisiert werden, kann

die Masse des Fluidisierungsgases vernachlässigt werden. Der Druckverlust muss durch eine entsprechende Druckerhöhung des Fluidisierungsmediums ausgeglichen werden.

$$\Delta p = \frac{(m_{FS} + m_G) \cdot g}{A_{WS}} \approx \frac{m_{FS} \cdot g}{A_{WS}} \quad (3.13)$$

Für Wirbelschichten wird als charakteristische Größe die sogenannte Leerrohrgeschwindigkeit angegeben. Diese beschreibt die Gasgeschwindigkeit in einem Volumen ohne Feststoffbeladung. Für den Carbonator ist die Leerrohrgeschwindigkeit u_0 nach Gleichung (3.14) als Volumenstrom des eintretenden Rauchgases bezogen auf die Carbonatorfläche A_{carb} definiert.

$$u_0 = \frac{\dot{m}_{RG,carb\,ein}}{\rho_{RG}} \cdot \frac{1}{A_{carb}} \quad (3.14)$$

Im Ruhezustand ($u_0 = 0$) liegt der Feststoff als Schüttung auf dem Fluidisierungs- bzw. Düsenboden. Wird ein bestimmter Fluidisierungsgasvolumenstrom und somit die Lockerungsgeschwindigkeit (englischer Fachbegriff: „minimum fluidization velocity“) der Feststoffpartikel erreicht, werden die Partikel in die Schwebelage versetzt. Übersteigt die Leerrohrgeschwindigkeit die sogenannte Austragsgeschwindigkeit (englischer Fachbegriff: „terminal velocity“) werden die Feststoffpartikel aus der Wirbelschicht ausgetragen. Wirbelschichten mit Leerrohrgeschwindigkeiten unterhalb der Austragsgeschwindigkeit werden als stationäre Wirbelschicht bezeichnet. Wirbelschichten mit Leerrohrgeschwindigkeiten, die die Austragsgeschwindigkeit überschreiten und bei denen die Partikel aufgrund der hohen Geschwindigkeiten aus dem System ausgetragen werden, werden als schnell fluidisierte Wirbelschichten bezeichnet. Die für den Carbonate Looping Prozess eingesetzten zirkulierenden Wirbelschichten gehören zur Gruppe der schnell fluidisierten Wirbelschichten. Die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten führen zu unterschiedlichen Feststoffverteilungen in der Wirbelschicht. In einer schnell fluidisierten oder zirkulierenden Wirbelschicht bildet sich im unteren Teil der Wirbelschicht eine feststoffreiche Phase, die sogenannte dichte Phase (englischer Fachbegriff: „dense phase“), aus. In dieser Phase ist der Feststoffanteil über die Höhe nahezu konstant. Im oberen Teil der zirkulierenden Wirbelschicht nimmt der Feststoffanteil deutlich ab. Dieser Teil wird als dünne Phase (englischer Fachbegriff: „lean phase“) bezeichnet [89]. Durch den verstärkten Kontakt zwischen Gas und Feststoff in der dichten Phase findet der Großteil der CO_2 -Einbindung im Carbonator in der dichten Phase statt. Der aus dem Reaktionsraum des Wirbelschichtreaktors (englischer Fachbegriff: „riser“) zusammen mit dem

Gasstrom ausgetragene Feststoff wird von den Gasen z.B. mit Hilfe eines Zyklonabscheiders, d.h. eines Schwerkraftabscheiders, abgetrennt. Um einen kontinuierlichen Betrieb der Wirbelschicht zu ermöglichen, wird der abgetrennte Feststoff über ein Standrohr (englischer Fachbegriff: „standpipe“), eine Umlaufschleuse (englischer Fachbegriff: „loop seal“), die den Druckabschluss zwischen Riser und Zyklon darstellt, und eine Rückführleitung (englischer Fachbegriff: „return leg“) wieder dem Reaktor zugeführt. Das Fluidisierungsgas tritt über einen Düsenboden in die Wirbelschicht ein. Der Aufbau eines Wirbelschichtreaktors ist in Abbildung 3-9 dargestellt.

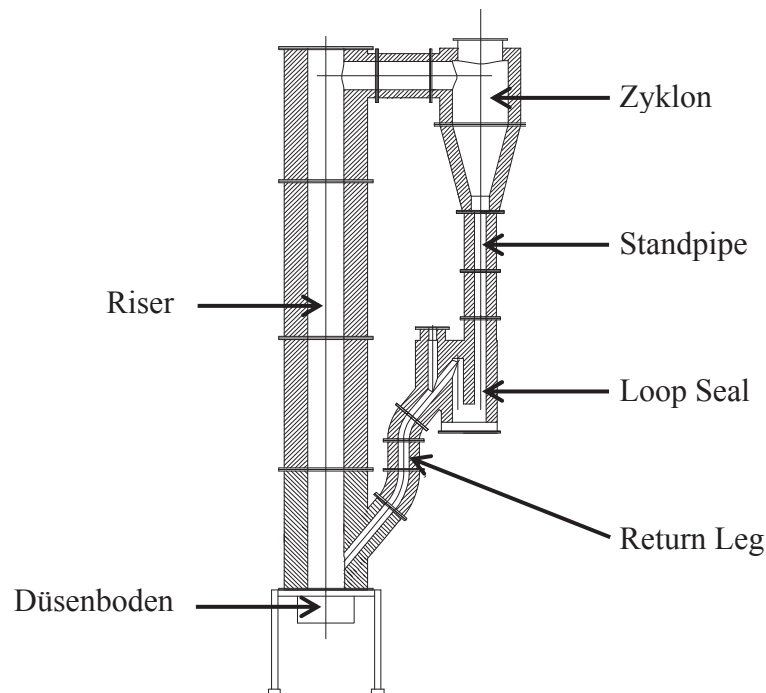


Abbildung 3-9: Aufbau einer zirkulierenden Wirbelschicht

Damit ein Partikel aus der Wirbelschicht ausgetragen werden kann, muss die Gasgeschwindigkeit im Reaktor die erforderliche Austragsgeschwindigkeit für das Partikel überschreiten. Die dimensionslose Austragsgeschwindigkeit u_t^* für ein Partikel mit dem dimensionslosen Durchmesser d_p^* kann über Gleichungen (3.15) und (3.16) abgeschätzt werden [89]. Φ_s bezeichnet dabei die dimensionslose Sphärizität eines Partikels und μ die dynamische Viskosität.

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \cdot \Phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}, \quad 0,5 < \Phi_s < 1 \quad (3.15)$$

mit

$$d_p^* = d_p \cdot \left[\frac{\rho_G \cdot (\rho_{FS} - \rho_G) \cdot g}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad (3.16)$$

Daraus wird ersichtlich, dass mit zunehmendem Partikeldurchmesser die erforderliche Austragsgeschwindigkeit steigt. Damit prinzipiell alle in einer Wirbelschicht vorhandenen Partikel, die unterschiedliche Partikeldurchmesser haben können, ausgetragen werden können, muss die Gasgeschwindigkeit, d.h. die Leerrohrgeschwindigkeit, die Austragsgeschwindigkeit für das größte Partikel überschreiten.

Feststoffpartikel werden nach Geldart entsprechend ihrem Fluidisierungsverhalten in vier Klassen (A-D) unterteilt [90]. Der für das Carbonate Looping Verfahren eingesetzte Kalkstein gehört zu den Feststoffen nach Geldart Klasse B. Dabei haben die Partikel eine mittlere Korngröße im Bereich zwischen 40 µm – 500 µm und eine mittlere Partikeldichte im Bereich zwischen 1400 – 4000 kg/m³. Die Blasenbildung für Feststoffe nach Geldart Klasse B setzt unmittelbar oberhalb der Lockerungsgeschwindigkeit ein.

Für eine kontinuierliche CO₂-Einbindung im Carbonate Looping Prozess muss gewährleistet werden, dass ein ausreichend großer Feststoffmassenstrom zwischen Carbonator und Calciner ausgetauscht wird, d.h. der Feststoffumlauf zwischen den Reaktoren hinreichend groß ist. Dazu muss mindestens die für den benötigten Feststoffumlauf erforderliche Feststoffmenge aus den Reaktoren ausgetragen und in den jeweils anderen Reaktor überführt werden. Über Berechnungen des Feststoffaustrags (englischer Fachbegriff: „entrainment“) kann bereits in der Prozessauslegung sichergestellt werden, dass ausreichend Feststoff aus den beiden Wirbelschichtreaktoren ausgetragen und somit diese Voraussetzung erfüllt wird. In Abhängigkeit der Geldartklasse, d.h. in Abhängigkeit der Art und der Eigenschaften des Feststoffs und seiner Partikelgrößenverteilung, der Feststoffbeladung sowie der Gas- bzw. Leerrohrgeschwindigkeit im Wirbelschichtreaktor ändert sich der Feststoffaustrag aus dem Reaktor. In der Literatur existieren zahlreiche empirische Entrainmentmodelle, über welche der Feststoffaustrag aus einer Wirbelschicht abgeschätzt werden kann [91]. Ein in [92] vorgeschlagenes Modell wurde am EST mit Hilfe experimentell erzeugter Daten validiert. Dabei wurde festgestellt, dass der über dieses Entrainmentmodell abgeschätzte Austrag für Leerrohrgeschwindigkeiten

bis 2,5 m/s sehr gut mit dem tatsächlichen Austrag übereinstimmt. Für Geschwindigkeiten $> 2,5$ m/s ist der in der Realität zu erwartende Austrag jedoch größer, als er über das Entrainmentmodell abgeschätzt wird [93]. Das bedeutet, dass der reale Feststoffaustrag durch die Entrainmentberechnungen unterschätzt wird und daher die Berechnung des Feststoffaustrags konservativ erfolgt. Eine konservative Abschätzung des Feststoffaustrags in den Auslegungsberechnungen für Carbonate Looping ist wichtig, damit der erforderliche Feststoffumlauf zwischen den Reaktoren für den späteren Anlagenbetrieb garantiert werden kann.

In der Regel wird mehr Feststoff, als für umlaufenden Feststoffmassenstrom erforderlich ist, ausgetragen. Die überschüssige ausgetragene Feststoffmenge wird in diesem Fall innerhalb des jeweiligen Reaktors rezirkuliert. D.h., sie verbleibt entweder im Carbonator- oder im Calcinersystem. Über eine Standpipe, ein Loop Seal, welches einen Druckabschluss zwischen Reaktor und Zyklon darstellt, und ein Return Leg wird der Feststoff dem jeweiligen Reaktor wieder zugeführt, während der umlaufende Feststoffmassenstrom in den anderen Reaktor überführt wird (vgl. Abbildung 3-9). Durch die Fluidisierungsgeschwindigkeiten in den Reaktoren wird der Austrag und somit die interne Feststoffrezirkulation beeinflusst.

3.6.4 Potential

Grundlegende Betrachtungen und durchgeführte Machbarkeitsuntersuchungen für die Anwendung von Carbonate Looping an steinkohlegefeuerten Großkraftwerken sind vielversprechend. Techno-ökonomische Analysen haben ergeben, dass die CO_2 -Abscheidung durch Carbonate Looping verglichen mit anderen Post-Combustion-Verfahren, insbesondere den Aminwäschen, zu wesentlich geringeren Wirkungsgradeinbußen des vorgeschalteten Kraftwerks (gegenüber demselben Kraftwerk ohne CCS) führt [4]. Der Wirkungsgradverlust wird vor allem durch den Energiebedarf für die Bereitstellung des Sauerstoffs zur Oxyfuel-Verbrennung im Calciner verursacht. In einer Oxyfuel-Anlage mit einer vergleichbaren elektrischen Leistung wird etwa die dreifache Menge an Sauerstoff benötigt, wie sie für die Verbrennung im Calciner erforderlich ist [84]. Der Wirkungsgradverlust für eine Oxyfuel-Anlage beträgt etwa 9 %-Punkte, so dass der Wirkungsgradverlust für Carbonate Looping auf ca. 3 %-Punkte abgeschätzt werden kann. Durch Prozessberechnungen konnten diese Werte bestätigt werden [4, 34].

Abbildung 3-10 zeigt die Prozessskizze einer Carbonate Looping Anlage, in der CO_2 aus dem Rauchgas eines vorgeschalteten Kohlekraftwerks abgeschieden wird. Die in der exothermen Karbonisierungsreaktion freigesetzte Wärme im Carbonator (Q_1 in Abbildung 3-10), die bei der Abkühlung des Feststoffabzugs aus dem System anfallende Wärme (Q_3 in Abbildung 3-10) sowie die Wärme, die bei der Abkühlung des entkarbonisierten Carbonatorabgases (Q_2 in Abbildung 3-10) und bei der Abkühlung des CO_2 -reichen Calcinerabgases (Q_4 in Abbildung 3-10) anfällt, können zur Dampferzeugung genutzt werden. Aufgrund der hohen Temperaturniveaus der übertragenen Wärmeströme können dabei sehr hohe Dampftemperaturen erreicht werden [34]. Diese ermöglichen eine effiziente Verstromung des Dampfes, die zu einer vergrößerten elektrischen Kraftwerksleistung, also einem Repowering, führt.

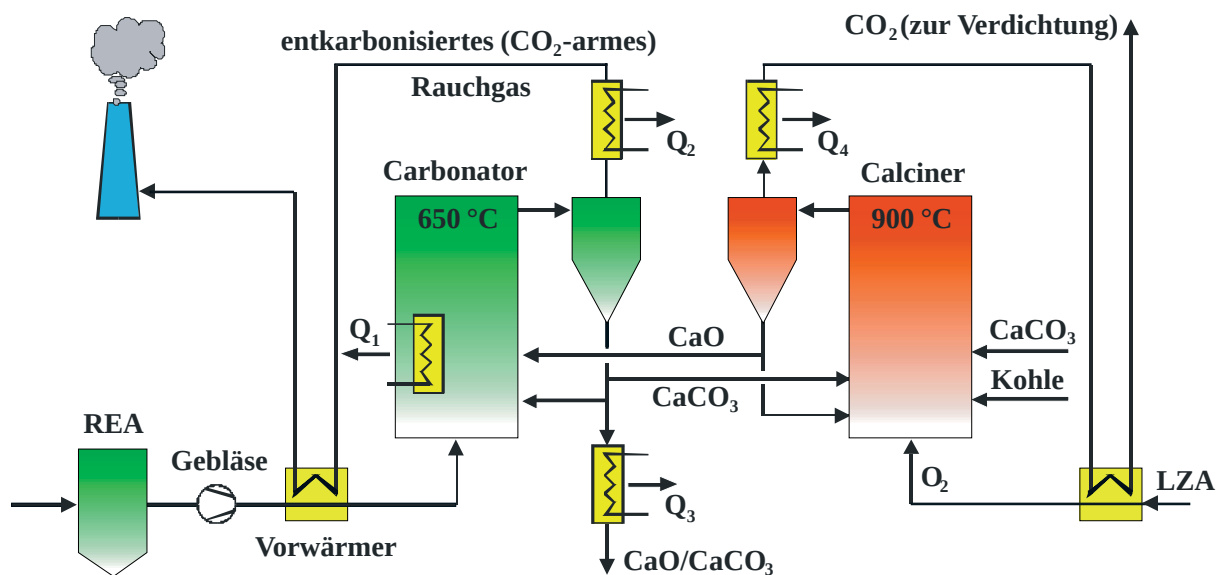


Abbildung 3-10: Prozessskizze einer nachgeschalteten Carbonate Looping Anlage [94]

Für den Carbonate Looping Prozess wurden CO_2 -Vermeidungskosten von etwa 14,5 €/t CO_2 bzw. ca. 20 \$/t CO_2 ermittelt [8, 95]. Diese fallen somit im Vergleich zu den CO_2 -Vermeidungskosten anderer Post-Combustion-Verfahren deutlich geringer aus.

Die Nutzung von natürlichem Kalkstein als Sorbens für den Carbonate Looping Prozess bietet neben seinen chemischen Eigenschaften noch weitere Vorteile. CaCO_3 in Form von natürlichem Kalkstein ist ein verhältnismäßig kostengünstiger Einsatzstoff, der weltweit verfügbar und einfach zu beschaffen ist [84]. Dadurch hat Carbonate Looping das Potential, als CCS-

Verfahren weltweit eingesetzt zu werden und somit maßgeblich zur Reduzierung von energiebedingten CO₂-Emissionen beizutragen [84]. Außerdem besteht die Möglichkeit, den aus dem Carbonate Looping System ausgeschleusten, für die CO₂-Einbindung deaktivierten Kalkstein anderweitig zu verwerten. Dieser kann aufgrund der groben Porenstruktur noch zur SO₂-Einbindung genutzt werden. Aus diesem Grund könnte hinsichtlich der CO₂-Einbindung deaktiviertes Material aus dem Carbonate Looping Prozess noch zur Entschwefelung von Kraftwerksrauchgasen in Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) eingesetzt werden. Ferner ist die Verwertung von deaktiviertem Sorbens in der Zementindustrie zur Klinkerproduktion grundsätzlich möglich und empfehlenswert [96]. Da das hinsichtlich der CO₂-Einbindung verbrauchte Sorbens zum Großteil aus CaO besteht, muss dieser Bestandteil des Sorbens bei der Zementherstellung nicht mehr „gebrannt“ werden. Dadurch sinkt der Energieaufwand der Zementproduktion, und die CO₂-Emissionen bei der Herstellung von Zement können reduziert werden [96]. Dies kann als ein weiterer Vorteil und Nutzen der CO₂-Abtrennung mittels Carbonate Looping im Kraftwerksbereich betrachtet werden.

3.7 Transport von CO₂

Der Transport von CO₂ stellt die Zwischenstufe in der CCS-Prozesskette dar, die die vorangehende CO₂-Quelle mit der darauffolgenden Speicherstätte bzw. der Stätte der Weiterverwertung verbindet [54]. Nach der Separierung wird das CO₂ aufbereitet, verdichtet und im überkritischen Zustand, in seltenen Fällen auch im flüssigen Zustand, dem Ort seines „finalen“ Verwendungszwecks zugeführt [97]. Prinzipiell kann der Transport von CO₂ onshore und offshore in Pipelines, auf dem Wasser in Schiffen, auf der Straße in LKW oder mit dem Schienenverkehr erfolgen. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass sich der CO₂-Transport im großtechnischen Rahmen von CCS lediglich in Pipelines und per Schiff wirtschaftlich ausführen lässt [97]. Die Auswahl des geeigneten Transportmediums wird vor allem von der Transportkapazität, der Entfernung der CO₂-Quelle von der CO₂-Senke und vom Standort der Weiterverwertung (onshore/offshore) beeinflusst [97]. Obwohl der CO₂-Transport den geringsten Anteil an den Gesamtkosten der kompletten CCS-Prozesskette trägt, gehören Planung und Entwicklung seiner Infrastruktur vor allem auf gesetzlicher und regulatorischer Ebene zu den aufwändigsten Schritten in der gesamten Prozesskette [98].

Der Pipelinetransport von CO₂ ist mit dem Transport von Erdgas in Pipelines vergleichbar. Bei Drücken von 150 – 200 bar kann überkritisches CO₂ onshore und offshore transportiert

werden. Da weitreichende Erfahrungen im Pipelinebau existieren, entspricht der Pipelinetransport von CO₂ dem Stand der Technik [97]. CO₂ in Pipelines wird seit mehr als 30 Jahren vor allem in den USA und Kanada zur Verwendung im Bereich der Ausbeutesteigerung erschöpfter Erdölfelder (Enhanced Oil Recovery, EOR) eingesetzt [99]. Investitions- und Kapitalkosten sind für den Großteil der anfallenden Kosten beim Pipelinetransport verantwortlich. Der Transport von CO₂ in Pipelines eignet sich daher vor allem für hohe Fördermengen und für kurze bis mittlere Entfernungen (bis ca. 1.000 – 1.500 km) [54]. Je nach Annahmen und Randbedingungen wurden pro Tonne zu transportierendem CO₂ Kosten von 1 – 20 € abgeschätzt [99-102].

Beim offshore-Schiffstransport von CO₂ wird verflüssigtes CO₂ bei Drücken von 7 – 9 bar mit Temperaturen von etwa -50 bis -55 °C in sogenannten Hybridtankern transportiert. Die Verflüssigung ist sehr energieintensiv und verursacht bis zu 42 % der gesamten Transportkosten [103]. Der Möglichkeit, variable Transportrouten wählen zu können, stehen eine aufwändige Infrastruktur für die Verflüssigung, ggf. onshore-Pipelines, Ver- und Entladeeinrichtungen und Zwischenspeicher an Land gegenüber, die aufgrund des diskontinuierlichen Transports erforderlich werden. Schätzungen gehen dennoch davon aus, dass CO₂ ab Entfernungen von ca. 1.000 – 1.500 km auf Schiffen kostengünstiger als in Pipelines transportiert werden kann [54]. Dabei verursachen die notwendigen Investitionen verhältnismäßig niedrige Kosten, während die Betriebskosten relativ hoch ausfallen. Je nachdem, welche Annahmen getroffen und welche Randbedingungen gewählt werden (Anzahl der Schiffe, Transportkapazität, usw.), errechnen sich pro Tonne zu transportierendem CO₂ Kosten von 15 – 55 € [54, 100, 102, 104].

3.8 Verwertung und Lagerung von CO₂

Der letzte Schritt in der CCS-Prozesskette beinhaltet die Art der Verwendung des in den vorangegangenen Prozessschritten abgetrennten, aufbereiteten und transportierten CO₂. Prinzipiell bestehen zwei Möglichkeiten der Weiterverwertung. Wie in Abbildung 3-11 dargestellt, kann das CO₂ entweder geologisch gespeichert oder im Rahmen einer industriellen Weiterverarbeitung stofflich genutzt werden. Die stoffliche Verwertung des CO₂ wird dabei in physikalische Anwendungen und die Nutzung in chemischen Prozessen unterteilt. Im Bereich der physikalischen und chemischen Nutzung ist CO₂-Verwertung allerdings in der Regel mit einer begrenzten Fixierungsdauer des gespeicherten CO₂ verbunden. Das bedeutet, dass das CO₂

nach unterschiedlich langen Speicherzeiten wieder freigesetzt wird. Dafür kann durch die stoffliche Nutzung nicht selten eine gesteigerte Wertschöpfung erzielt werden.

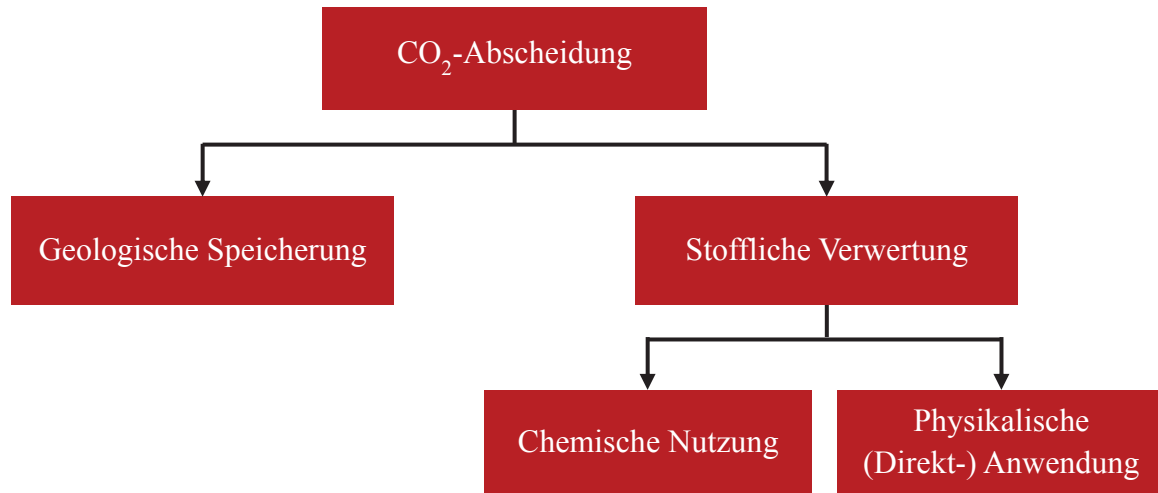


Abbildung 3-11: Möglichkeiten der CO₂-Verwendung

Die Speicherung des CO₂ in geeigneten geologischen Formationen hingegen ist in der Regel nicht mit einer Wertschöpfung im eigentlichen Sinne, sondern mit zusätzlichen Kosten verbunden [105]. Dafür bieten diese Langzeit-Speicherstätten die Möglichkeit, große Mengen an CO₂ aufzunehmen und die Freisetzung des abgeschiedenen CO₂ langfristig zu verhindern [2].

Im Vergleich zu der im Jahr 2010 weltweit emittierten Menge an CO₂ in Höhe von ca. 31 Gt (vgl. Kapitel 2.1) wird mit derzeit gerade einmal ca. 200 Mt/a an CO₂ nur ein Bruchteil der gesamten CO₂-Emissionen stofflich verwertet [106, 107]. Die industrielle Weiterverwertung leistet somit bisher keinen nennenswerten Beitrag zur Reduktion von CO₂-Emissionen [105]. Dennoch bietet sie künftig eine interessante, wenn auch mengenmäßig begrenzte, Alternative zu Speicheroptionen [108]. Aus heutiger Sicht ist eine umfassende, großtechnische Anwendung von CCS nur dann sinnvoll, wenn eine geologische Speicherung des CO₂ erfolgt, um die Freisetzung von klimaschädlichem CO₂ zu verhindern.

3.8.1 Industrielle Nutzung und stoffliche Verwertung

Wie in Abbildung 3-11 dargestellt, beruht die stoffliche Verwertung von CO₂ auf den Säulen „Physikalische (Direkt-) Anwendung“, und „Chemische Nutzung“. Hinsichtlich der Klimare-

levanz sind dabei für die unterschiedlichen Verwertungsmöglichkeiten die Fixierungsmenge und die Fixierungsdauer von entscheidender Bedeutung [55]. Weitere wichtige Bewertungsfaktoren sind die für den weiteren Verwertungsprozess erforderliche CO₂-Reinheit, die Energie- und die CO₂-Bilanz des Produktionsprozesses sowie die erzielte Wertschöpfung [55].

Das derzeitige Potential der physikalischen Nutzung liegt bei etwa 20 Mt CO₂ pro Jahr. Zu den Nutzungsmöglichkeiten zählt unter anderem der Einsatz als Industriegas in der Lebensmittelindustrie, z.B. in Form von Kohlensäure zum Karbonisieren in der Getränkeindustrie oder als Schutzgas zur Konservierung von Lebensmitteln [107]. Darüber hinaus kann CO₂ als Kühl- und Kältemittel, als Reinigungs- und Extraktionsmittel, als Löschmittel und Inertgas sowie zum Imprägnieren von Holz eingesetzt werden [107]. Die Anforderungen an die CO₂-Reinheit sind dabei in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie am höchsten. Der Verband Deutscher Mineralbrunnen beispielsweise schreibt eine Mindestreinheit von 99,95 Vol.-% vor [109]. Eine weitere wichtige physikalische Anwendung von CO₂ liegt in der Ausbeutesteigerung bei der Förderung von Erdöl und Erdgas (Enhanced Oil Recovery, EOR, und Enhanced Gas Recovery, EGR) und zur Methanproduktion in nicht abbaubaren Kohleflözen (Enhanced Coal Bed Methane, ECBM) [2, 106, 110]. Für EOR und EGR wird CO₂ in Erdöl- und Erdgasfelder gepumpt, um einerseits die bestehende Erdöl- und Erdgasproduktion zu erleichtern und Erdöl und Erdgas aus erschöpften Erdöl- und Erdgaslagerstätten zu fördern, das mit konventionellen Methoden nur schwer förderbar, nicht förderbar oder nicht wirtschaftlich förderbar ist, und andererseits um CO₂ zu speichern [111, 112]. Die zusätzlichen Einnahmen durch die Ausbeutesteigerung sind deutlich höher als die Kosten für CCS [29, 113]. Die erforderliche CO₂-Reinheit für EOR beträgt 98 Vol.-% [22].

Im Vergleich zur physikalischen Nutzung hat CO₂ als Synthesebaustein in chemischen Reaktionen eine deutlich größere Bedeutung [107]. Derzeit werden jährlich etwa 180 Mt an CO₂ in chemischen Prozessen eingesetzt [106]. Die mit ca. 112 Mt/a größte Menge an CO₂ wird dabei in der Harnstoffproduktion benötigt, bei der CO₂ und Ammoniak unter hohem Druck reagieren [107, 114]. Deutlich geringere Mengen an CO₂ werden für die Herstellung von Methanol (2 Mt/a), die Herstellung zyklischer Carbonate (0,04 Mt/a) und die Herstellung von Salicylsäure (0,025 Mt/a) benötigt [55]. Daneben gibt es zahlreiche aus Carbonaten und Polycarbonaten bestehende Produkte im Chemie- und Kunststoffsektor, in denen CO₂ als Synthesebaustein eingesetzt wird [55]. In Abhängigkeit der späteren Art der Verwertung reichen für chemische Verwertungsprozesse oft CO₂-Reinheiten von etwa 95 Vol.-% aus [55].

Die Umsetzung von CO₂ mit Wasserstoff zu Kraftstoffen bietet ein sehr großes Potential für die Energiespeicherung [106]. Dieses ist aber nur dann aus CO₂-Bilanzgründen sinnvoll zu erschließen, wenn der zur Reduktion von CO₂ benötigte Wasserstoff aus regenerativen Quellen bereitgestellt wird [106]. Kann allerdings die Bereitstellung von Wasserstoff aus regenerativen Quellen gewährleistet werden, ist es möglich, nicht nutzbaren, regenerativ erzeugten Strom zu speichern. Über die Reaktion von Wasserstoff mit CO₂ nach dem sogenannten Sabatier-Prozess gemäß Gleichung (3.17) entsteht Methan und Wasser [107].



Das Methan kann in das Erdgasnetz gegeben werden und bei Bedarf wieder zur Strom- oder Wärmeerzeugung eingesetzt werden. Der Prozess wird auch als Methanisierung von CO₂ bzw. als Power-to-Gas bezeichnet.

Potential wird CO₂ auch als Einsatzstoff zur Herstellung von Polymeren zugerechnet [107] und der Kultivierung von Mikroalgen, die einen fünffach höheren Biomasseertrag gegenüber Landpflanzen erzielen [115].

3.8.2 Geologische Speicherung

Durch die geologische Speicherung soll abgeschiedenes CO₂ sicher und dauerhaft, d.h. mit einer sehr hohen Fixierungsdauer, der Atmosphäre entzogen werden [55]. Geeignete Speicher, in denen CO₂ durch physikalische und chemische Vorgänge „eingefangen“ bzw. gespeichert wird, müssen neben einer ausreichenden Kapazität, Porosität, Permeabilität und Injektionsfähigkeit sicherstellen, dass kein CO₂ in das Grundwasser, den oberflächennahen Erdboden oder die Atmosphäre entweichen kann [2, 116]. Aus diesem Grund müssen mögliche Speicherstätten von undurchlässigen Gesteinsschichten bzw. gasdichtem Barrieregestein überlagert werden [2]. Potentielle geologische Formationen für die CO₂-Speicherung sind sogenannte saline Aquifere, also tiefgelegene, ungenutzte, soleführende, poröse Gesteinsschichten, nahezu vollständig explorierte Erdgas- und Erdöllagerstätten sowie nicht abbaubare Kohleflöze [2, 55]. Die geologische Speicherung von CO₂ bietet im Gegensatz zur den geringen Mengen an CO₂, die derzeit stofflich verwertet werden, die Möglichkeit, sehr große Mengen an CO₂, also eine sehr große Fixierungsmenge, aufnehmen zu können. Das globale Speicherpotential für Erdöl- und Erdgasfelder wird auf 675 – 1.200 Gt und für nicht-erschließbare Kohleflöze auf 146 – 228 Gt abgeschätzt [117]. Das bei Weitem größte globale Speicherpotential haben jedoch die

salinen Aquifere mit geschätzten Speicherkapazitäten von 2.000 – 20.000 Gt [117]. Die Speicherkapazitäten werden durch rein physikalische Eigenschaften bestimmt. Die tatsächlich nutzbare Speicherkapazität hängt aber von vielen Faktoren, unter anderem von sozioökonomischen Aspekten, ab [55]. Die Speicherung von anthropogenem CO₂ orientiert sich an natürlichen CO₂-Lagerstätten, wie sie beispielsweise im Süden Frankreichs zu finden sind. Diese zeigen, dass eine für geologisch lange Zeiträume effiziente und sichere Speicherung von CO₂ möglich ist [2]. In Norwegen (Sleipner, ca. 1 Mt/a seit 1996), Kanada (Weyburn, 1,8 Mt/a seit 2000) und Algerien (Salah, ca. 1 Mt/a seit 2004) wird die CO₂-Speicherung in CCS-Forschungsprojekten bereits erfolgreich durchgeführt [2].

Überkritisches CO₂ wird in den Speicher injiziert und dort durch verschiedene Rückhaltemechanismen am Austritt gehindert. Durch Adsorptionsvorgänge an Kohle, Lösung in Formationswässern und Kapillarkräfte in kleinen Gesteinsporen sowie Mineralausfällung wird das CO₂ unterirdisch gespeichert [2, 55]. Ferner erfolgt ein struktureller Rückhalt des CO₂ durch Ansammlung unter dem Barrieregestein.

Spezifische Gefahren bei der CO₂-Speicherung erfordern sowohl während der Betriebsphase, d.h. während der CO₂-Injektion, als auch in der Zeit nach der Betriebsphase eine strikte Überwachung. Abgesehen von den schädlichen Klimaauswirkungen muss aus Sicherheits-, Gesundheits- und Umweltgründen gewährleistet werden, dass keine unerwünschte CO₂-Freisetzung erfolgt [116].

Die Kosten für die geologische Speicherung von CO₂ sind in ausgebeuteten Erdöl- und Erdgasfelder (onshore) am geringsten und werden pro Tonne CO₂ mit 1 – 7 € abgeschätzt [118]. Für die onshore Speicherung in salinen Aquiferen fallen voraussichtlich Kosten in Höhe von 2 – 12 € pro Tonne eingelagertem CO₂ an, für die offshore Speicherung in salinen Aquiferen von etwa 6 – 10 € pro Tonne gespeichertem CO₂ [118].

3.9 Öffentliche Akzeptanz

In der breiten europäischen Öffentlichkeit besteht ein erheblicher Kenntnismangel in Bezug auf CCS-Technologien [119, 120]. Generell steht die Gesellschaft jedoch der Anwendung von CCS und insbesondere der geologischen Speicherung von CO₂ sehr skeptisch gegenüber. CCS wird als unsichere, „End-of-Pipe“-Technologie angesehen, die die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern aufrechterhält [121]. Lediglich kleinere Gruppen in der Gesellschaft,

die von CCS in ökonomischer oder anderweitiger Weise profitieren, stehen CCS aufgeschlossen gegenüber [121]. Der Großteil der Bevölkerung bevorzugt anstelle von CCS die Nutzung regenerativer Energien, um CO₂-Emissionen zu vermeiden. Ferner hat ein Großteil der Bevölkerung erhebliche Zweifel an der Sicherheit der CO₂-Speicherung und daran, dass Politik und Industrie in dieser Hinsicht die richtigen Entscheidungen treffen. Außerdem haben die erforderlichen Investitionskosten für CCS eine abschreckende Wirkung [119, 121].

Es müssen große Anstrengungen unternommen werden, um die europäische Bevölkerung von der Notwendigkeit der Anwendung von CCS und der damit verbundenen geologischen Speicherung zu überzeugen [121]. Vor allem durch Aufklärung der breiten Öffentlichkeit, dass CCS eine wichtige Komponente im Kampf gegen den Klimawandel ist, kann aber eine, wenn auch zögerliche, Akzeptanz in der Bevölkerung erreicht werden [119]. Die Kommunikation der angewendeten Sicherheitsmaßnahmen, des eingesetzten Risikomanagements und der Überwachungsstrategien für CCS-Projekte leistet dabei einen wesentlichen Beitrag zum öffentlichen Verständnis und der Zustimmung in der Bevölkerung [119, 122]. Soll CCS als ernstzunehmende CO₂-Vermeidungsoption eingesetzt werden, muss eine mehrheitliche, öffentliche Akzeptanz der CCS-Technologien erreicht werden [123]. Dafür ist eine intensive Kommunikation zwischen Regierungen und der Industrie auf der einen Seite und der Bevölkerung auf der anderen Seite erforderlich [123].

4 Vorindustrielle Entwicklungsstufen des Carbonate Looping Prozesses

Grundlegende Überlegungen und Betrachtungen zeigen, dass Carbonate Looping ein äußerst effizientes Post-Combustion-CCS-Verfahren ist. Es bietet ein großes Potential im Hinblick auf eine effektive und effiziente CO₂-Abscheidung aus den Rauchgasen bereits bestehender Kraftwerke, wenn neben der klimarelevanten Notwendigkeit technische, ökonomische und ökologische Aspekte berücksichtigt werden. Bevor Carbonate Looping als CCS-Technologie im großtechnischen, industriellen Maßstab zur Anwendung kommen und erfolgreich in den Markt eingeführt werden kann, sind zahlreiche Untersuchungen in Versuchsanlagen unterschiedlicher Größe erforderlich. Mit jeder Entwicklungsstufe, d.h. jeder Vergrößerung des experimentellen und verfahrenstechnischen Maßstabs, steigt der finanzielle Aufwand zur Errichtung der entsprechenden Versuchseinrichtung und zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen erheblich. Um das Risiko für die jeweils folgende Entwicklungsstufe zu minimieren, erfolgt deren Umsetzung nur unter der Voraussetzung, dass zuvor ausreichend Nachweise der erfolgreichen Anwendbarkeit der Technologie auf der vorangegangenen Entwicklungsstufe erbracht werden konnten.

In Kapitel 3.6 wurden die theoretischen und verfahrenstechnischen Grundlagen des Carbonate Looping Prozesses vorgestellt. In Laborversuchen, z.B. in thermogravimetrischen Analysatoren (TGA), wurden diese bestätigt, die prinzipielle Funktionalität des Prozesses gezeigt und die experimentelle Basis für weitergehende Untersuchungen gelegt [3]. Kapitel 4.1 beschäftigt sich mit Versuchsanlagen der darauffolgenden Entwicklungsstufe. In kleineren Versuchsanlagen mit einer thermischen Leistung von bis zu 200 kW_{th} wurden vielfältige experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um die Anwendbarkeit des Prozesses jenseits des Labormaßstabs nachzuweisen. Der endgültige Nachweis für die großtechnische Eignung des Carbonate Looping Verfahrens und seine industrielle Anwendbarkeit wurde im semiindustriellen Maßstab erbracht. Versuche, die am Institut für Energiesysteme und Energietechnik an der Technischen Universität Darmstadt in einer 1 MW_{th} Carbonate Looping Versuchsanlage erfolgreich durchgeführt wurden, sind somit ein Meilenstein für den Übergang der Carbonate Looping CCS-Technologie vom Technikumsmaßstab hin zur großtechnischen Anwendung. Die Versuchsdurchführung und die erzielten Ergebnisse stellen daher die Grundlage für die weiteren Entwicklungsstufen dar.

Die Prozessauslegung und der Aufbau einer Carbonate Looping Pilotanlage mit einer thermischen Leistung von ca. 20 MW_{th}, der Entwicklungsstufe, die auf die 1 MW_{th} Carbonate Looping Versuchsanlage folgt, orientiert sich an der EST Versuchsanlage und erfolgt in Anlehnung an diese. Aus diesem Grund werden der Aufbau der 1 MW_{th} Carbonate Looping Versuchsanlage in Kapitel 4.2 vorgestellt und die durchgeführten experimentellen Untersuchungen sowie die erzielten Ergebnisse ausführlich beschrieben.

4.1 Carbonate Looping Versuchsanlagen

In zahlreichen Versuchsanlagen unterschiedlicher Größe wurde nachgewiesen, dass der Carbonate Looping Prozess zur Abtrennung von CO₂ aus den Abgasen fossilgefeuerter Kraftwerke und Industrieanlagen geeignet ist [66, 75, 124-126].

In experimentellen Untersuchungen in einer kontinuierlich betriebenen 30 kW_{th}-Versuchsanlage am Institut Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) in Spanien wurden CO₂-Abscheideraten von 85 % erreicht. Mit andauernder Versuchsdauer sank die CO₂-Abscheiderate jedoch aufgrund der fortschreitenden Deaktivierung des eingesetzten Sorbens [88].

Für unterschiedliche Einstellungen der Betriebsparameter wurden im kontinuierlichen Betrieb einer 10 kW_{th}-Versuchsanlage am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) an der Universität Stuttgart dauerhafte CO₂-Abscheideraten von mehr als 90 % erreicht [127].

Diskontinuierliche Versuche in einer 10 kW_{th}-Versuchsanlage am CANMET Energy Technology Centre in Ottawa, Kanada, belegen, dass im Carbonator hohe CO₂-Abscheideraten von über 90 % erreicht werden können. Ferner wurde gezeigt, dass Feuchtigkeit, d.h. Wasserdampf, im CO₂-reichen Rauchgas einen positiven Einfluss auf die CO₂-Einbindung im Carbonator hat [128, 129].

Des Weiteren wurden in Versuchen in einer kontinuierlich betriebenen 200 kW_{th}-Versuchsanlage am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) an der Universität Stuttgart für unterschiedliche Betriebsbedingungen CO₂-Abscheideraten von mehr als 90 % erreicht [130].

Am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt wird eine 1 MW_{th} Carbonate Looping Versuchsanlage betrieben. Die in dieser Anlage durch-

geführten Carbonate Looping Untersuchungen werden im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben.

In einer Versuchsanlage mit einer thermischen Leistung von 1,7 MW_{th} der Fa. Hunosa am Kraftwerksstandort La Pereda bei Oviedo im Norden Spaniens wurden CO₂-Abscheideraten im Carbonator von 70 – 90 % erreicht [131].

4.2 1 MW_{th} Carbonate Looping Versuchsanlage

Am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt wurde im Jahr 2008 mit der Auslegung, Planung und dem Bau einer 1 MW_{th} Carbonate Looping Versuchsanlage begonnen. Nach der Fertigstellung im Jahr 2010 wurde diese in Betrieb genommen und seither für experimentelle Untersuchungen verwendet [132]. In der aus zwei miteinander gekoppelten Wirbelschichtreaktoren bestehenden Versuchsanlage wurden weltweit erstmalig kontinuierliche Carbonate Looping Versuche zur CO₂-Abscheidung im 1 MW_{th} Maßstab durchgeführt [133]. In zahlreichen Versuchskampagnen wurden für unterschiedliche Betriebsbedingungen CO₂-Abscheideraten des Gesamtprozesses von bis zu 95 % erreicht [134, 135].

4.2.1 Auslegung und Aufbau

Das Herzstück der 1 MW_{th} Carbonate Looping Versuchsanlage am EST bilden die beiden miteinander gekoppelten Wirbelschichtreaktoren Carbonator und Calciner. Das Reaktorsystem ist vollständig feuerfest ausgekleidet, um Wärmeverluste über die Reaktorwände zu minimieren und einen autothermen Betrieb der Versuchsanlage zu ermöglichen. Abbildung 4-1 stellt den Aufbau und die Konfiguration der EST Carbonate Looping Versuchsanlage dar. In der EST-Anlage wird bisher anstelle eines realen Kraftwerksabgases ein synthetisches Rauchgas entkarbonisiert. Dazu wird zunächst Luft, welche über ein Gebläse bereitgestellt wird, mit CO₂ aus einem Tank angereichert und dem Carbonator über einen Düsenboden zugeführt. Das synthetische Rauchgas kann zur Variation und Einstellung von Betriebsparametern in einer elektrischen Vorwärmstrecke auf 350 °C aufgeheizt werden. Im Carbonator findet die Reaktion des CaO mit dem CO₂ statt. Dabei wird das CO₂ durch das CaO eingebunden und aus dem Rauchgas abgetrennt. Nach der Absorption des CO₂ im Carbonator verlässt ein

CO₂-armes Rauchgas die Anlage über einen Saugzug und einen Kamin, nachdem es in einem Wärmeübertrager abgekühlt wurde und staubförmige Verunreinigungen in einem Filter entfernt wurden. Die Gasströme sowie die Zusammensetzung des in den Carbonator eintretenden, CO₂-reichen und des aus diesem austretenden, CO₂-armen Rauchgases werden kontinuierlich gemessen und analysiert.

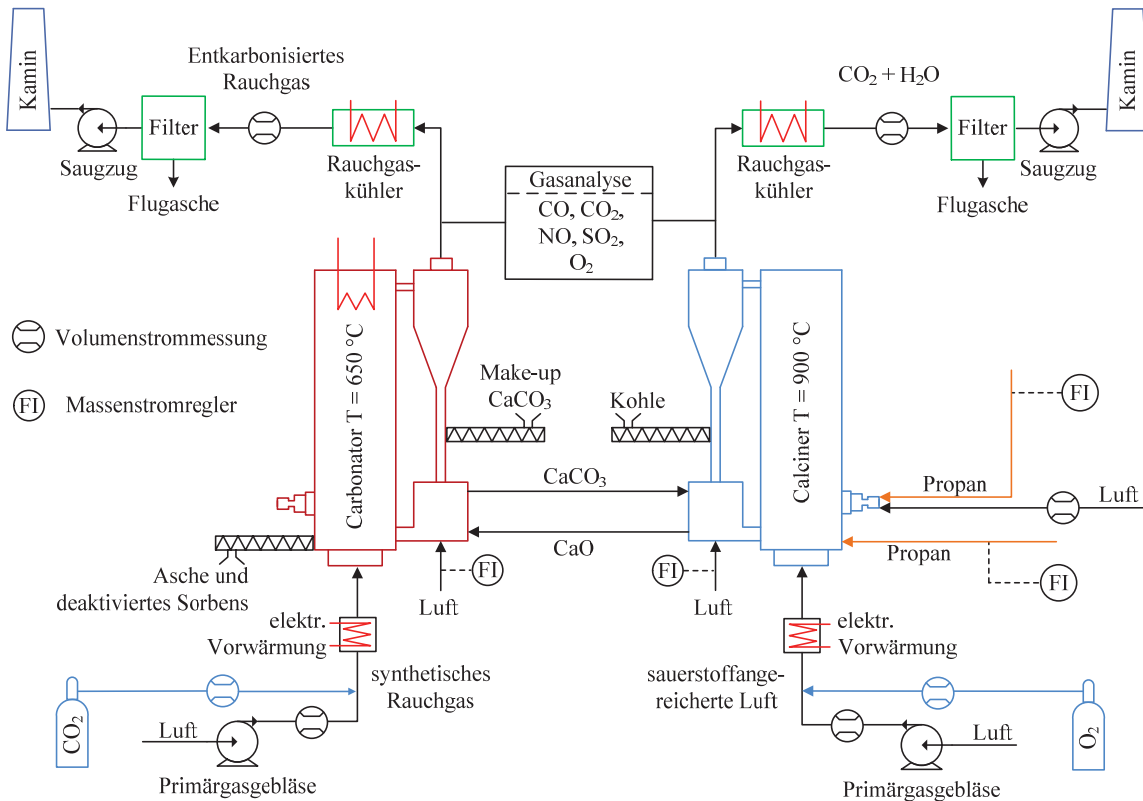


Abbildung 4-1: Aufbau der EST 1 MW_{th} Carbonate Looping Versuchsanlage [135]

Die bei der exothermen Karbonisierungsreaktion freigesetzte Wärme kann über ein internes Kühlsystem, das aus fünf Kühllanlagen besteht, abgeführt und das gewünschte Temperaturniveau im Carbonator eingestellt werden. Je nach Bedarf kann durch Veränderung der Eintauchtiefe der Kühllanlagen in den Carbonator der Wärmeaustrag aus dem Carbonator angepasst werden. Frisches Make-up wird dem Carbonator über ein gravimetrisches Dosiersystem zugeführt. Schließlich besteht die Möglichkeit, über eine Austragsschnecke Feststoffmaterial aus dem Carbonator abzuführen. Carbonator und Calciner sind über eine Kopplungsschnecke miteinander verbunden. Mit Hilfe dieses Volumenförderers, der an das Carbonator Loop Seal

angeschlossen ist, kann der Feststofftransfer von Carbonator zu Calciner präzise vorgegeben und eingestellt werden.

Im derzeitigen Ausbauzustand der Anlage erfolgt die Fluidisierung des Calciners mit Luft. Diese wird über ein Gebläse bereitgestellt und mit Sauerstoff aus einem Tank angereichert. Das Fluidisierungsgas des Calciners kann, wie beim Carbonator auch, in einer elektrischen Vorwärmstrecke bis auf 450 °C aufgeheizt werden. Die Anreicherung der Luft mit Sauerstoff bietet die Möglichkeit, die für die Verbrennung benötigte Sauerstoffmenge bereitzustellen und gleichzeitig die Fluidisierungsgeschwindigkeit im Calciner zu begrenzen. Sowohl Kohle als auch Propan können im Calciner verbrannt und zur Erzeugung der Wärme für die Regeneration des Sorbens, d.h. zum Kalzinieren des Kalksteins, eingesetzt werden. Propan kann über einen Brenner und über eine Bettlanze dem Reaktor zugeführt werden. Während der Brenner vor allem zum Aufheizen des Reaktors genutzt wird, ermöglicht die Propanzuführung über die Bettlanze eine direkte Zugabe des Propans am unteren Reaktorende, also unmittelbar über dem Düsenboden. Dadurch wird eine maximale Wärmefreisetzung in der dichten Phase des Wirbelbetts garantiert. Alternativ kann im Calciner Steinkohlenstaub verbrannt werden. Über ein gravimetrisches Dosiersystem können maximal 150 kg/h Kohlenstaub in den Calciner gegeben werden, was in Abhängigkeit des (unteren) Heizwerts der verwendeten Kohle etwa einer thermischen Leistung von 1 MW_{th} entspricht. Der Volumenstrom und die Zusammensetzung des CO₂-reichen Rauchgases, das den Calciner verlässt, werden kontinuierlich gemessen und analysiert. Bevor das Calcinerabgas über einen Saugzug und einen Kamin an die Umgebung abgegeben werden kann, wird es in einem Wärmeübertrager abgekühlt und in einem Filter von staubförmigen Verunreinigungen befreit.

Der Feststofftransfer von Calciner zu Carbonator wird über zwei in Reihe geschaltete Loop Seals geregelt. In Abhängigkeit des Volumenstroms der Fluidisierungsluft kann der Feststoffstrom eingestellt und geregelt werden.

Neben den in Abbildung 4-1 dargestellten Messeinrichtungen ist die EST-Versuchsanlage über die gesamte Höhe der Reaktoren sowie der angeschlossenen Peripherie mit zahlreichen Temperatur- und Druckmessungen ausgestattet. Details zu den Messeinrichtungen und zu den grundlegenden Auslegungsdaten von Carbonator und Calciner sind in Tabelle 4-1 dargestellt.

Tabelle 4-1: Auslegungsdaten von Carbonator und Calciner [135]

	Carbonator	Calciner
Innendurchmesser CFB	0,59 m	0,4 m
Außendurchmesser CFB (Ausmauerung)	1,3 m	1,0 m
Höhe CFB	8,66 m	11,35 m
Gasanalyse	CO, CO ₂ , O ₂ , SO ₂ , NO	CO, CO ₂ , O ₂ , SO ₂ , NO, H ₂ , CH ₄ , H ₂ O
Temperaturmessung (Reaktorhöhe)	Airbox, 0,25 m, 1,14 m, 5,1 m, 7,23 m	Airbox, 0,28 m, 1,78 m, 7,04 m, 9,73 m
Druckmessung (Reaktorhöhe)	Airbox, 0,14 m, 0,61 m, 2,13 m, 4,76 m, 8,08 m	Airbox, 0,15 m, 0,85 m, 2,15 m, 4,59 m, 5,8 m, 10,11 m

In der nächsten Ausbaustufe wird der Calciner der EST-Versuchsanlage statt mit Luft, die mit Sauerstoff angereichert wird, mit einer Mischung aus CO₂ und O₂ bzw. rezirkuliertem Rauchgas und O₂ fluidisiert werden, um eine reine Oxyfuel-Verbrennung im Calciner zu erreichen. Des Weiteren wird das synthetische Rauchgas, das dem Carbonator zugeführt wird, durch ein kohlestämmiges Rauchgas ersetzt, das in einer vorgeschalteten 1 MW_{th}-Brennkammer durch die Verbrennung von Kohlenstaub erzeugt wird.

4.2.2 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Die ersten Versuche in der 1 MW_{th} Carbonate Looping Versuchsanlage am EST wurden im September 2010 durchgeführt. In diskontinuierlichen Batchtests wurde in nur einem Reaktor das Sorbens alternierend karbonisiert und kalziniert, d.h. es wurde abwechselnd CO₂ von CaO bis zur Sättigung eingebunden und das entstandene CaCO₃ anschließend wieder regeneriert. Die CO₂-Konzentration am Reaktoraustritt konnte beim Karbonisieren bis auf die chemische Gleichgewichtskonzentration reduziert und somit die maximale theoretisch mögliche Menge an CO₂ eingebunden und aus dem synthetischen Rauchgas abgetrennt werden [136].

Im Juli 2011 wurden im Anschluss an die Inbetriebnahme der gekoppelten Reaktorkonfiguration erstmalig kontinuierliche Carbonate Looping Versuche in der EST-Versuchsanlage in Darmstadt durchgeführt. Die Verbrennung von Propan lieferte die für die Kalzinierung im

Calciner erforderliche Wärme. Über 72 h wurde CO₂ eingebunden, CO₂-Gesamtabscheideraten von bis zu 90 % wurden erreicht [133].

Nach den ersten kontinuierlichen Versuchen wurden kleinere Modifikationen und erste anlagentechnische Optimierungsmaßnahmen an der Versuchsanlage umgesetzt. Zur Erhöhung der thermischen Leistung im Calciner wurde die in Kapitel 4.2.1 beschriebene Propanbettlanze installiert. Außerdem wurden der Calcinerzyklon sowie das Calciner Loop Seal so angepasst, dass die Abscheideeffizienz des Zyklons gesteigert werden konnte.

Im Januar und Februar 2012 wurden mit verbesserter Anlagenkonfiguration kontinuierliche experimentelle Carbonate Looping Untersuchungen im 1 MW_{th}-Maßstab durchgeführt. CO₂-Gesamtabscheideraten von bis zu 95 % wurden erreicht [134, 135]. Da die Ergebnisse dieser Versuche die Weiterentwicklung der Technologie maßgeblich beeinflussen und eine wesentliche Grundlage für die folgende Entwicklungsstufe darstellen, sollen sie im Folgenden genauer betrachtet werden.

In der ersten Versuchsphase wurde die Wärme für die Regenerierung des Sorbens im Calciner durch die Verbrennung von Propan bereitgestellt, während der Carbonator durch kontinuierliche CO₂-Einbindung autotherm betrieben wurde. Diese Versuchskampagne wird im Folgenden als „Propankampagne“ bezeichnet. In der zweiten Phase wurde im Calciner staubförmige Kohle verbrannt. Währenddessen wurde im Carbonator kontinuierlich CO₂ eingebunden und dieser autotherm betrieben. Diese Versuchskampagne wird im Folgenden als „Kohlekampagne“ bezeichnet. Zur Prozess erleichterung wurde in beiden Kampagnen die interne Feststoffrezirkulation des Calciners geschlossen, so dass sämtlicher Feststoff, der aus dem Calciner ausgetragen wurde, direkt zum Carbonator geleitet wurde. Die daraus resultierende, verkürzte Verweilzeit des Sorbens im Calciner wurde in Kauf genommen. Gasströme, Geschwindigkeiten und Druckniveaus in den Reaktoren wurden im Hinblick auf einen stabilen Betrieb eingestellt. Die Temperaturen in beiden Reaktoren wurden auf Basis der in Kapitel 3.6.1 vorgestellten, optimalen Betriebsbedingungen gewählt. Die Vorstellung und Beschreibung der Versuchsdurchführungen sowie der Ergebnisse für die Propan- und die Kohlekampagne erfolgt in Anlehnung an [134] und [135].

Propankampagne

Im Januar 2012 wurde während der Propankampagne im Carbonator für eine Dauer von 131 h kontinuierlich CO_2 aus einem synthetischen Rauchgas eingebunden. Im Calciner wurde dabei eine Propanmenge, die einer thermischen Leistung von bis zu $500 \text{ kW}_{\text{th}}$ entspricht, verbrannt. Abbildung 4-2 zeigt die Anlagenkonfiguration sowie Betriebsdaten eines 12-stündigen Auszugs der Propankampagne. Natürlicher Kalkstein mit einer Partikelgrößenverteilung zwischen $100 - 300 \mu\text{m}$ wurde als Sorbens eingesetzt. In diesem Versuchspunkt wurden dem Prozess durchschnittlich 59 kg/h an Make-up CaCO_3 zugeführt. Über die Kühllanlagen wurde Wärme aus dem Carbonator abgeführt und die Reaktortemperatur auf maximal 660°C begrenzt [135].

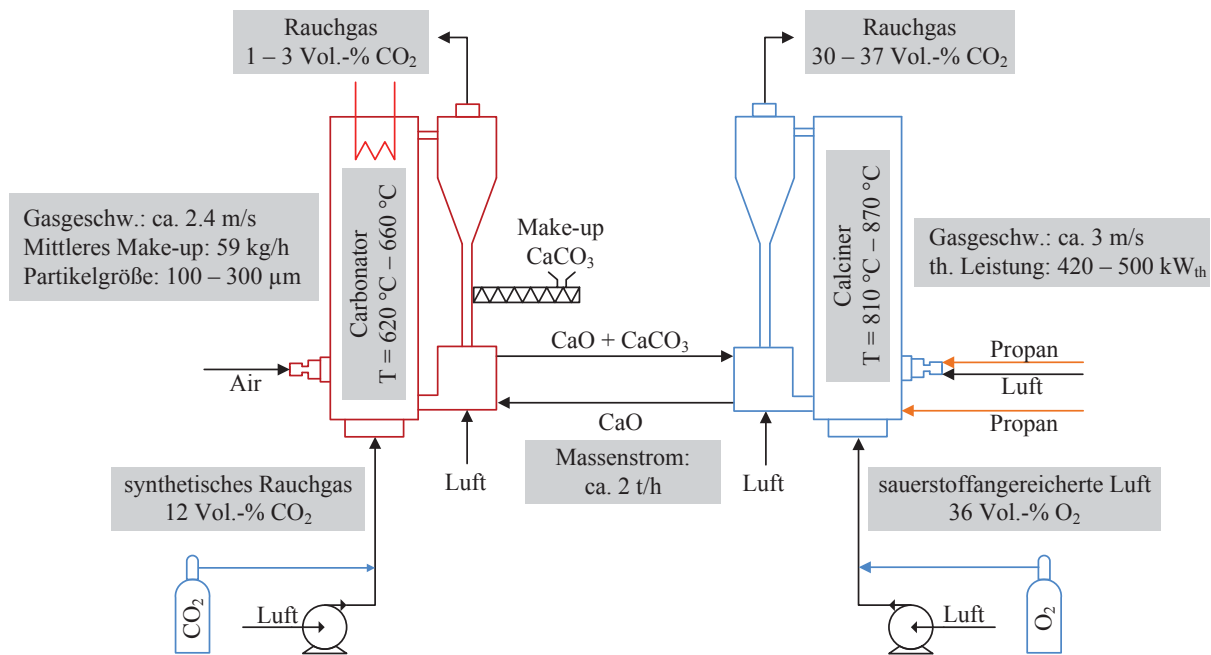


Abbildung 4-2: Konfiguration und Betriebsdaten 1 MW_{th} -Versuchsanlage propangefuerter Calciner

In dieser 12-stündigen Betriebsphase wurde dem Carbonator ein konstanter CO_2 -Massenstrom von 160 kg/h zugeführt, was einer CO_2 -Konzentration im synthetischen Rauchgas am Carbonatoreintritt von 12 Vol.-% entspricht. Die Gasgeschwindigkeit betrug etwa $2,4 \text{ m/s}$ im Carbonator. Ein Feststoffstrom von ca. 2.000 kg/h zirkulierte zwischen den Reaktoren. Unter der Annahme, dass der komplette in den Carbonator eintretende Feststoffstrom aus CaO besteht, entspricht das einem molaren CaO/CO_2 Verhältnis von $11,6$ für diesen Versuchspunkt.

Der Calciner wurde bei einer Gasgeschwindigkeit von etwa 3 m/s mit Luft fluidisiert, die auf einen O₂-Gehalt von ca. 36 Vol.-% angereichert wurde [135].

Abbildung 4-3 zeigt die Verläufe ausgewählter Carbonator- und Calcinerparameter der Propankampagne für die beschriebene 12-stündige Betriebsphase. Im linken Bereich von Abbildung 4-3 sind für diesen Versuchspunkt der Verlauf des CO₂-Massenstroms am Carbonatoreintritt, der Temperatur- und der Druckverlauf in der dichten Phase des Carbonators, die CO₂-Einbinderate im Carbonator sowie die CO₂-Abscheiderate des Gesamtprozesses zu sehen. Auf der rechten Seite von Abbildung 4-3 werden für diesen Versuchspunkt die thermische Leistung des Calciners, der Temperatur- und Druckverlauf im Calciner, die O₂-Konzentration am Calcinereintritt sowie die CO₂-Konzentration am Calcineraustritt dargestellt.

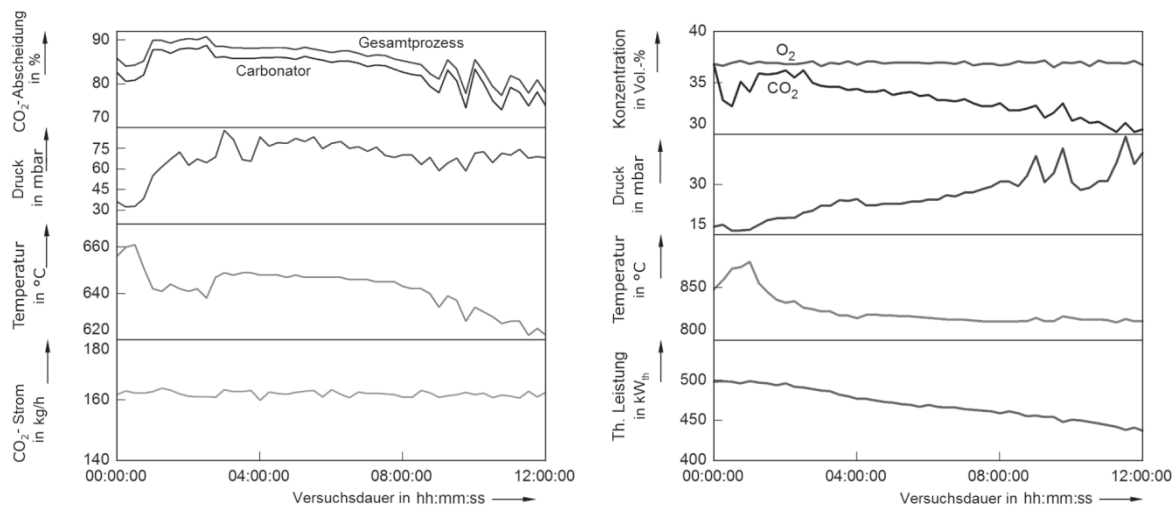


Abbildung 4-3: Propankampagne: Verlauf ausgewählter Parameter für Carbonator und Calciner [135]
(links: Carbonator: zugeführter CO₂-Massenstrom, Temperatur, Druck, Carbonator-CO₂-Abscheiderate und Gesamtabsteiderate; rechts: Calciner: th. Leistung, Temperatur, Druck, O₂-Konzentration am Eintritt, CO₂-Konzentration am Austritt)

In den ersten drei Stunden dieser Versuchsphase korrelieren die CO₂-Abscheideeffizienz und die Temperatur entgegengesetzt. Dies deutet darauf hin, dass CO₂ bis zur chemischen Gleichgewichtskonzentration eingebunden und die CO₂-Einbindung durch das chemische Gleichgewicht limitiert wurde [135].

Zu Beginn des vorgestellten Versuchspunkts wurde der Carbonator bei einer Temperatur von etwa 660 °C betrieben. Wie in Abbildung 4-3 zu erkennen ist, wurden in dieser Phase etwa

80 % des dem Carbonator zugeführten CO_2 abgeschieden. Das Absenken der Betriebstemperatur des Carbonators nach etwa einer Stunde auf 640 – 650 °C beeinflusste die CO_2 -Abscheideeffizienz des Carbonators positiv. Sie stieg auf ca. 85 % an. Im Durchschnitt wurden 136 kg/h CO_2 im Carbonator eingebunden. Unter Berücksichtigung der Oxyfuel-Verbrennung im Calciner wurde nach Gleichung (3.8) eine CO_2 -Gesamtabscheideeffizienz von 92 % erreicht [135].

In den ersten Stunden dieses Versuchspunktes stieg der Bettdruck im Carbonator von 30 mbar auf 60 mbar an, bevor er sich nach ca. vier Stunden Versuchsbetrieb stabilisierte. Dieser Effekt hatte zwei Ursachen. Erstens wurde ein Teil des CaO -Inventars karbonisiert, so dass nach Gleichung (3.13) der Bettdruck stieg. Außerdem wurde zeitgleich durch eine zusätzliche Zugabe von Make-up CaCO_3 das Inventar des Carbonators im Hinblick auf einen stabileren Betrieb erhöht [135].

Nach sechs Stunden Versuchsbetrieb begann die Verringerung der CO_2 -Abscheideeffizienz. Die schlechtere CO_2 -Einbinderate ist auf Beschränkungen durch die Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen, da die Temperatur im Reaktor sank. Dieser Effekt ist widrigen Umgebungsumständen geschuldet, da während der Propankampagne in Darmstadt Außentemperaturen von etwa -15 °C herrschten. Eine dicke Eisschicht auf dem Propantank verringerte die Verdampfungsleistung des Propantanks kontinuierlich und eine immer geringere Propanmenge konnte dem Prozess zugeführt werden, so dass die thermische Leistung des Calciners sank. Dadurch konnte durch die Propanverbrennung nicht mehr ausreichend Wärme erzeugt werden, um das Sorbens vollständig zu kalzinieren. Während die CaO Menge im System kontinuierlich abnahm, nahm der CaCO_3 -Anteil im Inventar stetig zu, was zu einem Anstieg des Bettdrucks im Calciner führte. Wie aus Abbildung 4-3 ersichtlich wird, geht im Calciner die Minderung der thermischen Leistung mit einem Absinken der Temperatur einher. Aufgrund der sich verringernden CaO -Menge, die im Carbonator zur CO_2 -Einbindung zur Verfügung stand, sank auch die CO_2 -Abscheideeffizienz im Carbonator [135].

Kohlekampagne

Im Februar 2012 wurde in der Kohlekampagne die Energie für die endotherme Kalzinierungsreaktion im Calciner durch die Verbrennung von staubförmiger Steinkohle bereitgestellt. 97 % der Kohlepartikel waren im Durchmesser kleiner als 90 μm . Über einen Zeitraum von etwa 30 h wurde im Carbonator kontinuierlich CO_2 aus einem synthetischen Rauchgas einge-

bunden. Dabei wurde der Calciner mit einer thermischen Leistung von bis zu $750 \text{ kW}_{\text{th}}$ betrieben. Abbildung 4-4 zeigt die Anlagenkonfiguration sowie Betriebsdaten für einen 22-stündigen Versuchsbetriebspunkt während der Kohlekampagne.

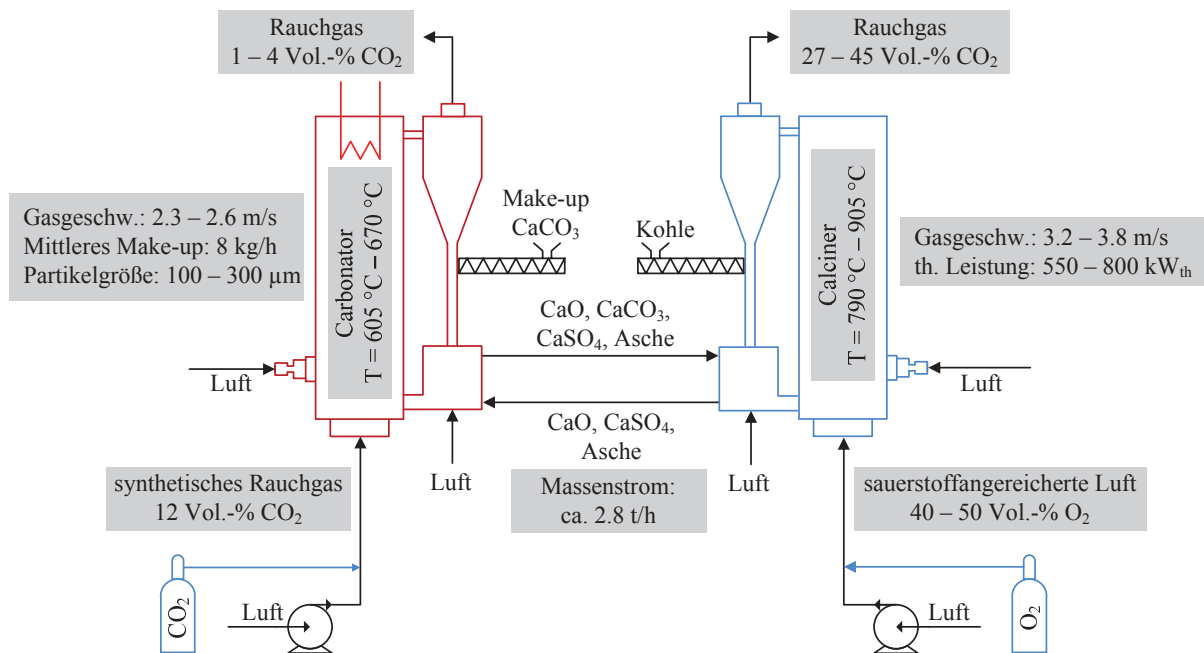


Abbildung 4-4: Konfiguration und Betriebsdaten 1 MW_{th} -Versuchsanlage kohlegefeuerter Calciner

Natürlicher Kalkstein mit einer Partikelgrößenverteilung zwischen $100 - 300 \mu\text{m}$, wie zuvor in der Propankampagne verwendet, wurde als Sorbens eingesetzt. In diesem Versuchspunkt wurde dem Prozess so gut wie kein Make-up zugeführt, um den Effekt der Deaktivierung des Sorbens zu untersuchen. Über die Kühllanzten wurde Wärme aus dem Carbonator abgeführt und die Reaktortemperatur permanent unter 670 °C gehalten. In dieser 22-stündigen Betriebsphase wurde dem Carbonator ein konstanter CO_2 -Massenstrom von 160 kg/h zugeführt, was einer CO_2 -Konzentration im synthetischen Rauchgas am Carbonatoreintritt von 12 Vol.-% entspricht. Die Gasgeschwindigkeit betrug zwischen $2,3 - 2,6 \text{ m/s}$ im Carbonator. Die Luft, die zum Fluidisieren des Calciners verwendet wurde, wurde mit Sauerstoff auf einen O_2 -Gehalt von $40 - 50 \text{ Vol.-%}$ angereichert, um einerseits die Gasgeschwindigkeiten im Calciner im Hinblick auf die Verweilzeit des Sorbens möglichst gering zu halten und andererseits den vollständigen Ausbrand der Kohlepartikel zu gewährleisten. Da die Gasgeschwindigkeit mit $3,2 - 3,8 \text{ m/s}$ in Bezug auf das sehr feine Kalksteinmaterial sehr hoch war, wurde sehr viel

Material aus dem Reaktor ausgetragen. Als Konsequenz wurden die Versuche mit geringem Inventar bei einem niedrigen Bettdruck im Calciner durchgeführt [135].

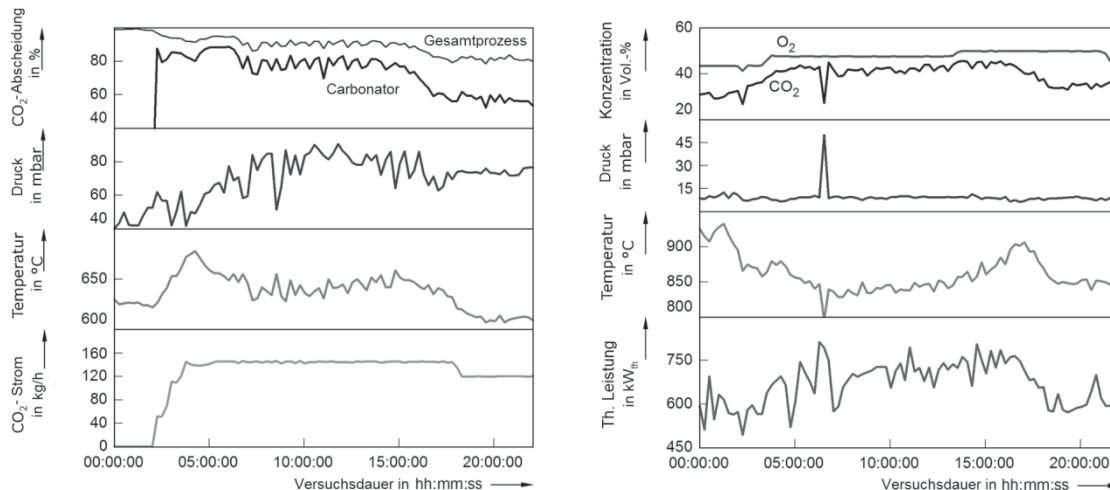


Abbildung 4-5: Kohlekampagne: Verlauf ausgewählter Parameter für Carbonator und Calciner[135]
(links: Carbonator: zugeführter CO_2 -Massenstrom, Temperatur, Druck, Carbonator- CO_2 -Abscheiderate und Gesamtabscheiderate; rechts: Calciner: th. Leistung, Temperatur, Druck, O_2 -Konzentration am Eintritt, CO_2 -Konzentration am Austritt)

Ein Feststoffstrom von ca. 2.800 kg/h zirkulierte zwischen den Reaktoren. Unter der Annahme, dass der komplette in den Carbonator eintretende Feststoffstrom aus CaO bestand, entsprach das einem molaren CaO/CO_2 Verhältnis von 17,2 für diesen Versuchspunkt. Der reale in den Carbonator eintretende Feststoffstrom bestand aber nicht nur aus gebranntem Kalk, sondern auch aus Gips und Asche. Daher war das tatsächliche molare CaO/CO_2 Verhältnis geringer. Aus verfahrenstechnischer Sicht hätte das molare CaO/CO_2 Verhältnis deutlich reduziert werden können. Um die Menge an Inventar im Calciner vor dem Hintergrund des erhöhten Austrags aber trotzdem aufrecht halten zu können, musste der zwischen den Reaktoren zirkulierende Massenstrom über die chemischen Anforderungen hinweg erhöht werden [135].

Abbildung 4-5 zeigt die Verläufe ausgewählter Carbonator- und Calcinerparameter der Kohlekampagne für die beschriebene 22-stündige Betriebsphase. Im linken Bereich von Abbildung 4-5 sind für die Kohlekampagne der Verlauf des CO_2 -Massenstroms am Carbonatoreintritt, der Temperatur- und der Druckverlauf in der dichten Phase im Carbonator, die CO_2 -Einbinderate im Carbonator sowie die CO_2 -Abscheiderate des Gesamtprozesses zu sehen. Auf der rechten Seite von Abbildung 4-5 werden für diesen Versuchspunkt die thermische Leistung des Calciners, der Temperatur- und Druckverlauf im Calciner, die O_2 -

Konzentration am Calcinereintritt sowie die CO₂-Konzentration am Calcinaustritt dargestellt.

Nach zwei Stunden wurde das Fluidisierungsmedium des Carbonators von Luft auf synthetisches Rauchgas umgestellt. Zeitgleich begann im Carbonator die Absorption von CO₂ durch CaO. Die durch die exotherme Reaktion freigesetzte Wärme führte zu einem Temperaturanstieg auf 670 °C. Daraufhin wurde die Reaktortemperatur durch erhöhten Wärmeabtrag über die Kühllanlagen auf die für die CO₂-Einbindung ermittelte, optimale Temperatur von 650 °C (vgl. Kapitel 3.6) abgesenkt. Die CO₂-Abscheiderate erhöhte sich dadurch auf 85 % im Carbonator und auf 91 % für den Gesamtprozess [135].

Unmittelbar nach Beginn der CO₂-Abtrennung im Carbonator sank die Temperatur im Calciner von 920 °C auf 870 °C aufgrund der einsetzenden endothermen Regenerierung des karbonisierten Sorbens. Die CO₂-Freisetzung durch die Kalzinierung und das durch Kohleverbrennung entstandene CO₂ führten zu einer CO₂-Konzentration am Calcinaustritt von mehr als 40 Vol.-%. Um die Temperatur im Calciner wieder zu erhöhen, wurde die thermische Leistung des Calciners, d.h. die zugeführte Kohlemenge, erhöht [135].

Zwischen der zweiten und der siebten Stunde dieser Versuchsphase wurde im Carbonator die maximal mögliche Menge CO₂ abgeschieden. Die CO₂-Konzentration am Austritt des Carbonators erreichte die chemische Gleichgewichtskonzentration. In diesem Zeitraum herrschten im Carbonator extrem stabile Betriebsbedingungen [135].

Nach 16 Stunden wurde die Betriebstemperatur des Calciners auf 610 °C abgesenkt, um den Einfluss der Temperatur auf die CO₂-Einbinderate zu untersuchen. Erwartungsgemäß sank aufgrund der verlangsamten Reaktionskinetik die CO₂-Einbinderate im Carbonator [135].

Die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen und deren experimentelle Bestätigung, die in zahlreichen, unterschiedlichen Einrichtungen und im Besonderen in der EST 1 MW_{th}-Versuchsanlage realisiert wurden, zeigen, dass die effektive, kontinuierliche Abtrennung von CO₂ aus den Abgasen kohlegefeuerter Kraftwerke durch die Anwendung von Carbonate Looping möglich ist. Autothermer Carbonatorbetrieb sowie eine erfolgreiche Regenerierung des Sorbens im Calciner konnten nachgewiesen werden. In beiden Reaktoren wurden gleichzeitig stabile Betriebsbedingungen erreicht. Dabei wurde CO₂ effizient mit hohen Abscheideraten von über 90 % aus den Rauchgasen separiert. Ferner wurde gezeigt, dass das kalkstämmige

Sorbens über lange Zeiträume im Wirbelschichtsystem gehalten werden kann. Somit wurde bestätigt, dass der Kalkstein vor allem während der Erstkalkzinierung mechanisch abgerieben wird, der mechanische Abrieb für folgende Karbonisierungs- und Kalzinierungszyklen aber nahezu vernachlässigt werden kann. Erste Untersuchungen, inwieweit das Sorbens hinsichtlich der CO₂-Einbindefähigkeit chemisch deaktiviert, konnten durchgeführt werden, bedürfen aber sicherlich noch weiterer, genauerer Überprüfungen. Der Einfluss des Make-up auf die mittlere CO₂-Einbindefähigkeit im System ist zwar bekannt, sollte aber ebenfalls im semiindustriellen Maßstab bestätigt werden. Ein im Hinblick auf CO₂-Abscheidung im Carbonator und Kalzinierung im Calciner ausreichend großer Feststoffumlauf zwischen den Reaktoren lässt sich einstellen. Aus verfahrenstechnischer und energetischer Sicht kann dieser aber reduziert werden. Es ist sicherlich sinnvoll, weitere experimentelle Untersuchungen im 1 MW_{th}-Maßstab durchzuführen, um durch gezielte Parameterstudien den Carbonate Looping Prozess zu optimieren.

Dennoch rechtfertigen die bereits erzielten, vielversprechenden Ergebnisse die Weiterentwicklung der Carbonate Looping Technologie im Rahmen der folgenden Entwicklungsstufe. Dazu werden unter Einbeziehung von Erkenntnissen, die in weiteren Untersuchungen in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage durchgeführt werden, sukzessive die Auslegung und Planung, die Errichtung und die Durchführung von Prozessuntersuchungen in einer (Pilot-) Anlage mit einer thermischen Gesamtleistung von etwa 20 MW_{th} erfolgen. Mit der Entwicklung und Auslegung einer 20 MW_{th}-Pilotanlage beschäftigt sich das folgende Kapitel.

5 Entwicklung einer Carbonate Looping Pilotanlage

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass die Erkenntnisse und Forschungsergebnisse der Carbonate Looping Grundlagenforschung im semiindustriellen Maßstab bestätigt werden konnten. Ferner konnte die Eignung von Carbonate Looping zur effektiven und effizienten CO₂-Abtrennung aus den Abgasen fossilgefeuerter Kraftwerke nachgewiesen werden. Carbonate Looping ist somit eine leistungsfähige, vielversprechende Post-Combustion-CCS-Technologie, die an der Schwelle zur großtechnischen und industriellen Anwendbarkeit steht.

Die beschriebenen Carbonate Looping Versuchsanlagen wurden eigens zur Erforschung der Grundlagen des Prozesses und zum Nachweis der Eignung von Carbonate Looping als CCS-Technologie errichtet. Die vollständige Integration in ein bestehendes Kraftwerk, d.h. die Entkarbonisierung eines realen Kraftwerksabgases und die Nutzung der beim Carbonate Looping Prozess auf hohem Temperaturniveau freigesetzten Wärme, die einen der wesentlichen Vorteile der Carbonate Looping Technologie darstellt (siehe Kapitel 3.6), ist bisher nicht erfolgt. Dies ist die Aufgabe der weiteren Entwicklungsstufen des Carbonate Looping Prozesses.

In seiner Zielausbaustufe soll Carbonate Looping zur CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas eines fossilgefeuerten Kraftwerks eingesetzt werden. Die dazu erforderliche, großtechnische Umsetzung der Technologie führt, in Abhängigkeit der Größe des vorgeschalteten Kraftwerks, zu einer thermischen Leistung des Calciners von einigen bis mehreren hundert MW_{th}. Bevor diese marktreife, großtechnische Anwendung von Carbonate Looping erfolgt, ist es zunächst sinnvoll, in der auf die 1 MW_{th}-Versuchsanlage folgenden Entwicklungsstufe eine Carbonate Looping Pilotanlage, d.h. eine Weiterentwicklung einer Versuchsanlage, mit einer thermischen Leistung in der Größenordnung von 20 MW_{th} auszulegen, zu bauen und zu betreiben. Die Gründe dafür sind vielfältig. Der sofortige Bau und Betrieb einer großtechnischen Carbonate Looping Anlage ist zum derzeitigen Zeitpunkt immer noch mit technischen und wirtschaftlichen Unsicherheiten, Herausforderungen und Risiken verbunden. Diese gilt es über die Weiterentwicklung des Verfahrens im Maßstab von 20 MW_{th} zu beseitigen bzw. zu minimieren. So können die in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage gewonnenen Erkenntnisse in der nächst größeren, sinnvollen Anlagengröße umgesetzt, bestätigt und das Verfahren weiterentwickelt werden. Im Dauerbetrieb dieser Pilotanlage können Langzeiteffekte untersucht und weitere Optimierungsmaßnahmen hinsichtlich der Betriebsparameter, z.B. für Feststoffströme (zirkulierender Feststoffstrom, Make-up), ermittelt und angewendet werden. Zur

Untersuchung der Teillastfähigkeit des Carbonate Looping Verfahrens unter realen Bedingungen und Umständen eignet sich eine solche Pilotanlage bestens. Gerade im Hinblick auf Netzlasten, die bedingt durch die Einspeisung von Strom aus Wind- und Sonnenenergie starken Schwankungen ausgesetzt sind, müssen zukünftige CO₂-arme Kraftwerke schnell und flexibel auf Laständerungen reagieren können. Davon betroffen werden auch die nachgeschalteten CO₂-Abscheideanlagen sein. Das dynamische Verhalten des Carbonate Looping Prozesses bei einer Laständerung des Kraftwerks kann in einer solchen Pilotanlage eingehend untersucht werden. Durch die wärmetechnische Verschaltung der Carbonate Looping Pilotanlage mit dem vorgeschalteten Kraftwerk kann ferner eine erste vollständige Kopplung der Carbonate Looping Technologie mit einem bestehenden Kraftwerk erfolgen. Im Wasser-Dampf-Kreislauf des Kraftwerks, d.h. in einem Clausius-Rankine-Kraftwerksprozess, kann ein Großteil der Wärme der Stoffströme des Carbonate Looping Prozesses zur Dampf- und Stromerzeugung genutzt werden.

Bevor die 20 MW_{th}-Pilotanlage gebaut und betrieben werden kann, muss zunächst ein Konzept zur erforderlichen baulichen und technischen Integration der Pilotanlage an ein bestehendes Kraftwerk erarbeitet werden. Dazu erfolgt in den folgenden Kapiteln eine detaillierte Prozessauslegung und -bilanzierung für Normal- und Teillastbetriebszustände. Mit der Prozessauslegung beschäftigt sich Kapitel 5.1 eingehend.

5.1 Auslegung und Anlagenschaltung

Die nächste Entwicklungsstufe des Carbonate Looping Prozesses verfolgt das Ziel, das Verfahren unter „realen“ Bedingungen in einer Pilotanlage weiterzuentwickeln und dabei CO₂ aus einem tatsächlich in einem Kraftwerksprozess erzeugten Abgas abzutrennen. Da es sich im engeren Sinne noch immer um eine Versuchsanlage, wenn auch in größerem Maßstab, handelt, soll die Auslegung und Planung für die Pilotanlage so erfolgen, dass in ihrem späteren Betrieb durch Anpassung und Einstellbarkeit vieler Prozessparameter eine größtmögliche Flexibilität erreicht werden und eine Optimierung des Carbonate Looping Prozesses erfolgen kann. Eine im Hinblick auf diese Anforderungen ausgelegte Pilotanlage erscheint zum jetzigen Zeitpunkt sinnvoller als eine Pilotanlage, die auf ihre energetische Effizienz optimiert wird. Dennoch soll die Wärmeenergie der Feststoff- und Gasströme des Prozesses unter Berücksichtigung von Investitionsanforderungen und somit wirtschaftlichen Überlegungen so sinnvoll wie möglich genutzt werden.

Wie bereits erwähnt, besteht eine wichtige Aufgabe des Carbonate Looping Betriebs in der Pilotanlage darin, unterschiedliche Lastzustände des Verfahrens zu testen und Erkenntnisse über deren Auswirkungen auf den Prozess zu gewinnen. In einer Versuchsanlage sollte auch die zeitliche Flexibilität, d.h. die Möglichkeit, verschiedenste Untersuchungen zu einem beliebigen Zeitpunkt durchführen zu können, gewährleistet sein. Deshalb ist es wichtig, dass das Einstellen unterschiedlicher Lastpunkte der CO₂-Abtrennung im Carbonate Looping Prozess unabhängig vom Lastzustand des vorgeschalteten Kraftwerks (Host-Kraftwerk) ermöglicht wird. Als Host-Kraftwerk ist daher ein Kraftwerk so zu wählen, dass selbst in dessen geringstem Teillastbetriebszustand die Carbonate Looping Pilotanlage noch immer in Volllast, d.h. im Auslegungs- bzw. Normzustand, betrieben werden kann. Um diese Bedingung zu erfüllen, wird der Pilotanlage nicht der vollständige Rauchgasstrom des vorgeschalteten Kraftwerks zugeführt, sondern aus diesem lediglich ein Teilstrom entnommen und in die Carbonate Looping Pilotanlage zur Entkarbonisierung gegeben.

5.1.1 Referenz- bzw. Host-Kraftwerk

Als potentieller, im weiteren Verlauf jedoch als fiktiv betrachteter Standort für die Weiterentwicklung der Carbonate Looping Technologie wird das Grosskraftwerk Mannheim der Grosskraftwerk Mannheim Aktiengesellschaft (GKM) gewählt. Die 20 MW_{th}-Pilotanlage soll in die bestehende Energiebereitstellungsstruktur des GKM integriert und mit den existierenden Erzeugungsanlagen für Strom und Fernwärme sowie deren Verteilungsinfrastruktur wärmetechnisch verschaltet werden.

Der steinkohlegefeuerte Block 6 (Kessel 17) des GKM erfüllt die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Anforderungen an ein Host-Kraftwerk am GKM am besten und wird als Referenz-Kraftwerk der Carbonate Looping Pilotanlage vorgeschaltet. Block 6 weist die geringste Mindestlast aller GKM Steinkohleblöcke auf. Daher ist ein Anlagenbetrieb in diesem Kraftwerksblock auch während der Nacht am wahrscheinlichsten. Ein Betreiben der Carbonate Looping Pilotanlage im Dauerbetrieb wird somit prinzipiell ermöglicht. Die prozess- und anlagentechnische Auslegung der Pilotanlage, die Anbindung und die wärmetechnische Verschaltung erfolgt für diesen Block.

Nach der Anwärmung des Abgases von Block 6 auf 62 °C hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) wird ein Teilstrom aus diesem entnommen und der Carbonate

Looping Pilotanlage zur Entkarbonisierung zugeführt (Abbildung 5-1). Ein Großteil der (Hochtemperatur-) Wärme der Feststoff- und Rauchgasströme aus dem CO₂-Abscheidungsprozess wird zur Dampferzeugung genutzt. Der Dampf wird auf eine Dampfsammelschiene (durchschnittliches Druckniveau: 20 bar) gegeben und zur Stromerzeugung bzw. Fernwärmebereitstellung genutzt. Das CO₂-arme Carbonatorabgas wird dem Hauptabgasstrom des Kraftwerks wieder zugeführt und mit diesem an die Umgebung abgegeben. Der CO₂-Abgasstrom des Calciners wird zur Aufbereitung und Verdichtung einer Gas Processing Unit (GPU) zugeführt.

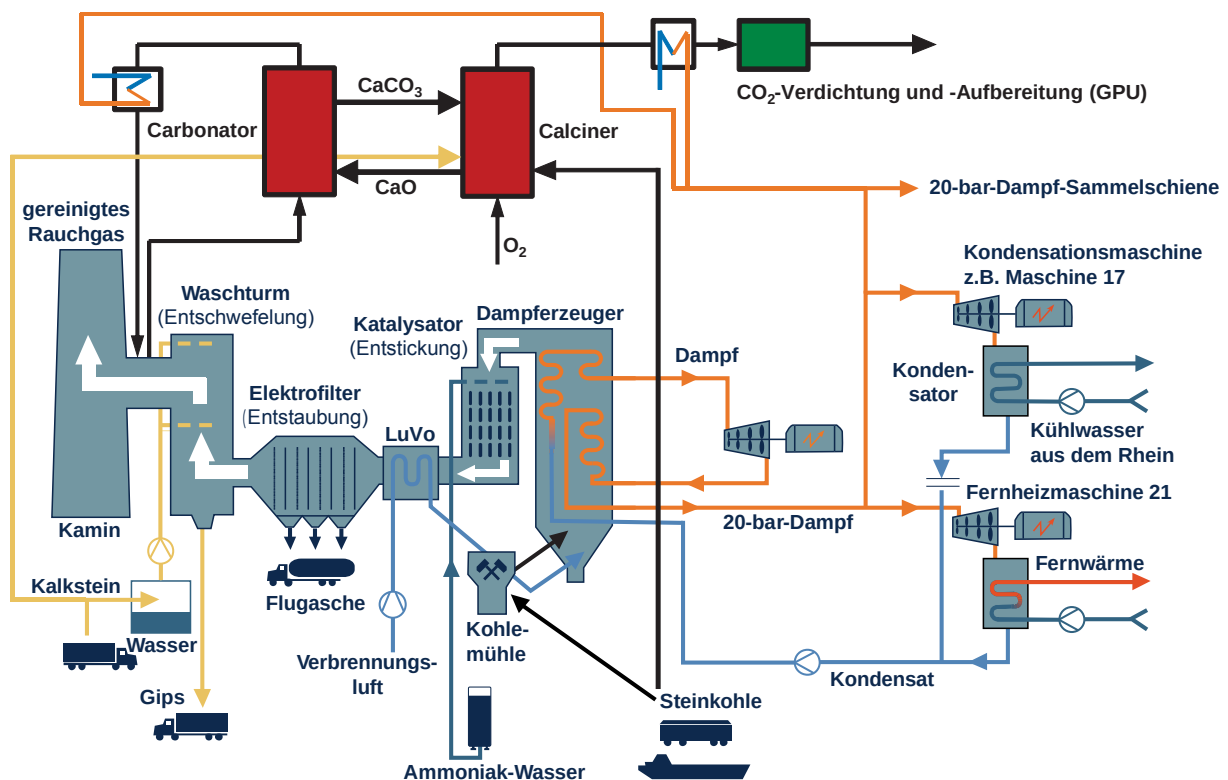


Abbildung 5-1: Integration der Pilotanlage in das bestehende Energiebereitstellungssystem des GKM [137]

Der im Jahr 1975 als heizölgefeuerter Dampferzeuger in Betrieb genommene Block 6 wurde im Jahr 2005 auf Steinkohlefeuerung umgerüstet. Neben der Anpassung des Dampferzeugers wurden im Rahmen der Umbaumaßnahmen die Luftvorwärmer und die SCR-DeNO_x-Anlage in High-Dust-Anordnung angepasst sowie ein Kohleaufbereitungs- und Kohleversorgungs-

system, ein Elektrofilter und eine Rauchgasentschwefelungsanlage neu installiert [138]. Tabelle 5-1 stellt die wesentlichen technischen Daten von Block 6 zusammen.

Tabelle 5-1: Technische Daten Block 6 [138, 139]

Parameter Block 6		
FD-Leistung	t/h	720
FD-Druck	bar	180
FD-Temperatur	°C	530
ZÜ-Dampfleistung	t/h	660
ZÜ-Druck	bar	19
ZÜ-Eintrittstemperatur	°C	243
ZÜ-Austrittstemperatur	°C	530
Brennstoffleistung	MW _{th}	645
Elektrische Bruttoleistung	MW _{el}	280
Elektrische Nettoleistung	MW _{el}	255
Elektrischer Bruttowirkungsgrad	–	43,4 %
Elektrischer Nettowirkungsgrad	–	39,5 %

Der Frischdampf (FD) wird auf eine Temperatur von 530 °C bei einem Druck von 180 bar überhitzt. Die Dampfparameter nach der Zwischenüberhitzung (ZÜ) betragen 19 bar und 530 °C. Im Auslegungspunkt erreicht Block 6 bei einer Brennstoffleistung von 645 MW_{th} eine elektrische Nettoleistung von 255 MW_{el} und somit einen elektrischen Nettowirkungsgrad von 39,5 %. Dabei wird davon ausgegangen, dass der im Block 6, Kessel 17, erzeugte Dampf nach der Entspannung in der Hochdruckturbine (HD-Turbine) ausschließlich zur Stromerzeugung in der Mitteldruck- und Niederdruckturbine (MD- bzw. ND-Turbine) Maschine 17, die eine elektrische Klemmleistung von 180 MW_{el} hat, genutzt wird. Die Infrastruktur des GKM bietet die Möglichkeit, den Dampf, der nach der Entspannung in der Hochdruckturbine in die Dampfsammelschiene eingespeist wird, auch zur Stromerzeugung in den anderen an diese Dampfsammelschiene angeschlossenen Turbinen oder zur Fernwärmebereitstellung zu nutzen (Abbildung 5-1). Für die weiteren Betrachtungen wird jedoch ausschließlich die Verstromung des Mittel- und Niederdruckdampfes von Block 6 in Maschine 17 berücksichtigt.

Im Vergleich zu modernen Steinkohlekraftwerken, wie beispielsweise der sich am GKM im Bau befindliche Block 9, der bei Frischdampfparametern von 600 °C, 290 bar und Dampfpa-

rametern nach der Zwischenüberhitzung von 610 °C, 58 bar einen elektrischen Nettowirkungsgrad von über 46,4 % erreicht [140], sind die Dampfparameter von Block 6 relativ niedrig. In erster Linie ist dies auf das Alter des Blocks und auf die Umrüstung im Jahr 2005 zurückzuführen, bei der die ursprüngliche Ausführung beibehalten wurde, sofern dies möglich war. Die Verstromung des Dampfes mit vergleichsweise niedrigen Dampfparametern und nicht vorhandene HD-Vorwärmer führen zu einem verhältnismäßig moderaten elektrischen Wirkungsgrad. Bei der Betrachtung und Bewertung der Verstromung des in der Carbonate Looping Pilotanlage erzeugten Dampfes ist dies stets zu berücksichtigen.

Aus dem Speisewasserbehälter wird Speisewasser abgezogen, der Druck des Speisewassers in der elektrisch betriebenen Speisewasserpumpe auf knapp 200 bar erhöht und dem Dampferzeuger zur Verdampfung und Überhitzung zugeführt. Der dort produzierte Dampf wird in der HD-Turbine zur Stromerzeugung entspannt. Während ein geringer Anteil des Dampfes am HD-Turbinenausstritt zur Entgasung und Vorwärmung des Speisewassers im Speisewasserbehälter genutzt wird, wird der überwiegende Teil des Dampfes in den Dampferzeuger zurückgeführt und dort zwischenüberhitzt (siehe Abbildung 5-2). Anschließend wird der Dampf im MD- und ND-Teil der Dampfturbine zur Stromproduktion weiterentspannt, bevor er im Kondensator in den flüssigen Aggregatzustand überführt wird.

Der Druck des Kondensats wird in der Kondensatpumpe auf 30 bar erhöht. Dampf aus fünf Anzapfungen (A1 – A5) im MD- und ND-Teil der Dampfturbine wird zur regenerativen Kondensat- bzw. Speisewasservorwärmung genutzt (siehe Abbildung 5-2). Dabei wird der Dampf der Anzapfungen A1 und A2 zunächst in den Enthitzern E1 und E2 gekühlt und die übertragene Wärme zur Kondensat- bzw. Speisewasservorwärmung genutzt, bevor er in den Kondensatvorwärmern K1 bzw. K2 kondensiert und das Kondensat anschließend unterkühlt wird. Der über die Anzapfungen A3, A4 und A5 aus der Dampfturbine entnommene Dampf wird in den Kondensatvorwärmern K3, K4 und K5 kondensiert und anschließend unterkühlt.

In der Simulationssoftware Ebsilon® wurde ein Modell des Wasser-Dampf-Kreislaufs von Block 6 des GKM erstellt, um diesen massen- und energietechnisch zu bilanzieren und die Stromerzeugung in Block 6 berechnen zu können. Zunächst erfolgt die Bilanzierung des Auslegungsfalls für diesen Kraftwerksblock (Lastfall 100 % des Host-Kraftwerks), bevor in den nächsten Schritten Teillastbetriebszustände des Kraftwerks untersucht werden.

Abbildung 5-2 zeigt den Aufbau und die Verschaltung des Wasser-Dampf-Kreislaufs von Block 6 in Epsilon®. Eine vergrößerte Darstellung dieser Abbildung ist in Anhang A zu finden.

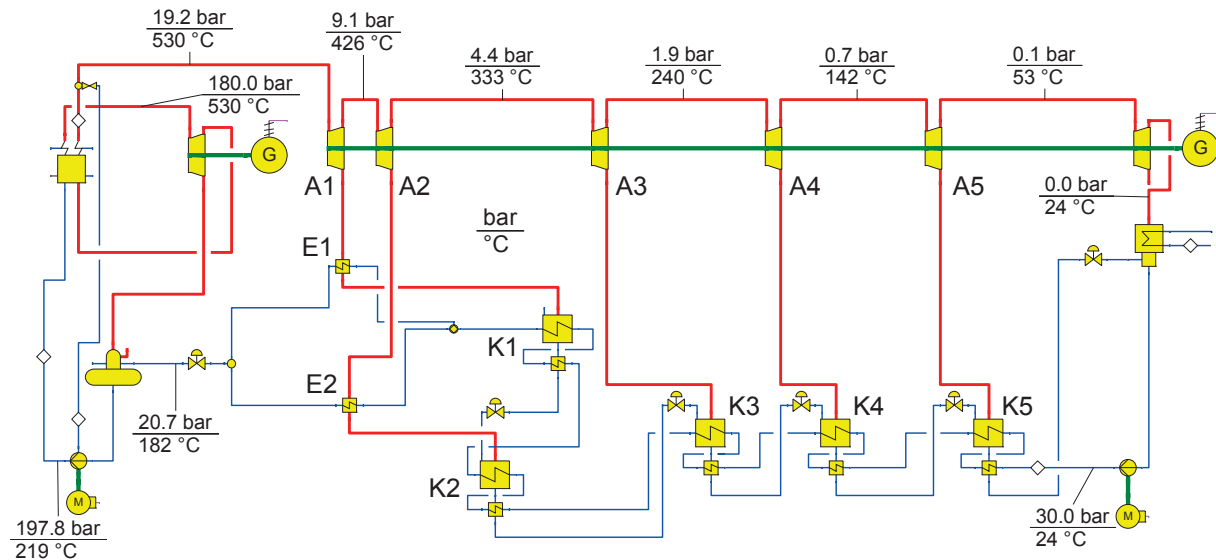


Abbildung 5-2: Schaltung Wasser-Dampf-Kreislauf GKM Block 6 in Epsilon®

Für den Auslegungsfall des Host-Kraftwerks werden die Dampfparameter für Frischdampf, zwischenüberhitzten Dampf, Anzapfungen und Dampf am Kondensatoreintritt sowie Temperaturen des Speisewassers am Austritt der Vorwärmer entsprechend den Angaben des Betreibers („Wärmeschaltbild Garantiefall 100 %“) vorgegeben [139]. Ferner werden die Brennstoffleistungen für die Frischdampferzeugung und die Zwischenüberhitzung des Dampfes übernommen. Dampferzeuger-, Turbinen- und Generatorwirkungsgrade sowie Druckverluste in den Komponenten und elektrischer Eigenbedarf werden nach Vorgabe eingestellt [139, 141].

Über die Vorgabe der elektrischen Leistung der HD- bzw. MD- und ND-Turbine errechnet sich in der Simulation die Frischdampfmenge für den Volllastbetrieb iterativ zu 202,18 kg/s. Gegenüber einer Frischdampfmenge von 200,00 kg/s, die seitens des Betreibers vorgegeben wird und aus der Auslegung („Wärmeschaltbild Garantiefall 100 %“) hervorgeht [139], beträgt der Fehler der Simulationsberechnung des Frischdampfmassenstroms im Vergleich zur Vorgabe lediglich 1,0 % und ist somit akzeptabel. Der Fehler ist hauptsächlich auf unterschiedliche Vorgaben für den elektrischen Eigenbedarf von Block 6 zurückzuführen. Während im „Wärmeschaltbild Garantiefall 100 %“ ein elektrischer Eigenbedarf von 22,4 MW_{el}

angegeben wird, der allerdings nur die „Großverbraucher“ wie Pumpen, Gebläse und Kohleaufbereitung berücksichtigt [139, 142], beträgt der tatsächliche, aus Betriebsdaten empirisch ermittelte elektrische Eigenbedarf im Auslegungsfall etwa $24,9 \text{ MW}_{\text{el}}$ und ist somit im Vergleich zur Vorgabe im „Wärmeschaltbild Garantiefall 100 %“ um ca. $2,5 \text{ MW}_{\text{el}}$ erhöht [141]. Dieser „reale“ Eigenbedarf wird in der Simulation angesetzt und führt zu minimalen Abweichungen ($< 1 \%$) zwischen den im Wärmeschaltbild angegebenen Werten und den Simulationsergebnissen und ist somit vernachlässigbar.

Generell gilt, dass der elektrische Nettowirkungsgrad für Kraftwerksblöcke mit abnehmender Blockleistung deutlich absinkt. Abbildung 5-3 zeigt den Verlauf des realen elektrischen Nettowirkungsgrades von Block 6 in Abhängigkeit seiner Nennleistung. Während Block 6 im Auslegungsfall (Lastfall 100 %) einen maximalen elektrischen Nettoverstromungswirkungsgrad von 39,5 % erreicht, können im 30%igen Teillastbetrieb nur noch 32 % (netto) der eingesetzten Brennstoffenergie als Strom ins Netz eingespeist werden. In diesem Teillastbetrieb wird eine elektrische Nettoleistung von $76,4 \text{ MW}_{\text{el}}$ bereitgestellt.

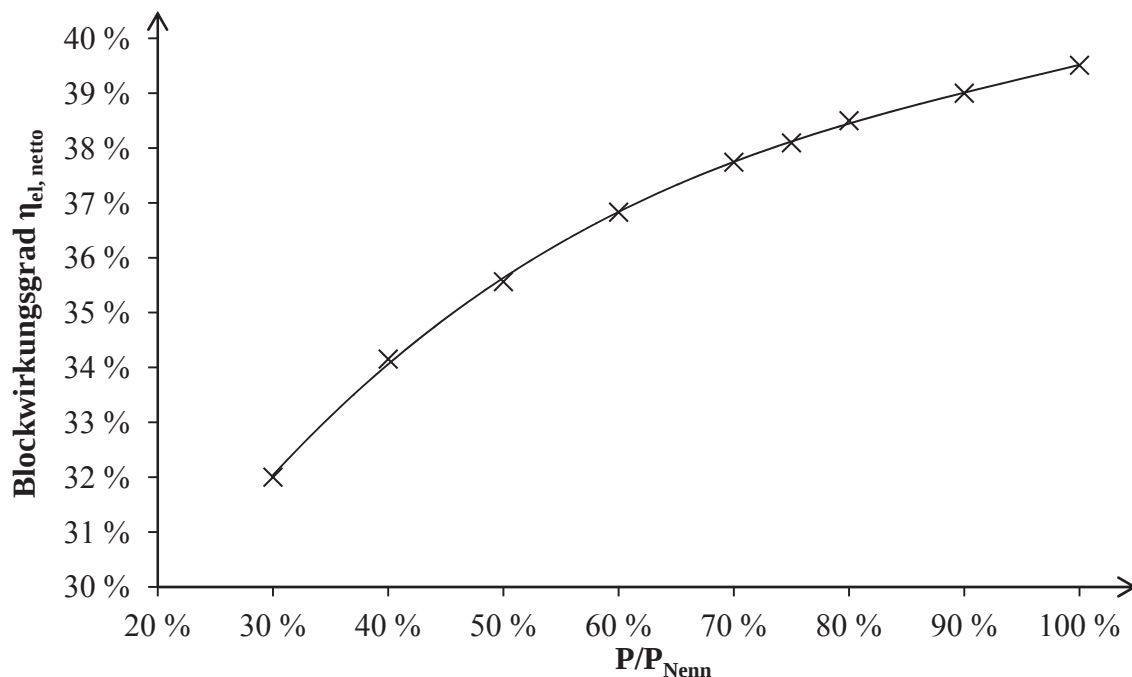


Abbildung 5-3: El. Wirkungsgrad (Netto) GKM Block 6 in Abhängigkeit der Blockleistung

Teillastfälle werden ausgehend von der Simulation des Auslegungsfalls ebenfalls mit Hilfe des Epsilon®-Modells bilanziert. Die Blockleistung wird dazu in Schritten von 10 %-Punkten bis zum minimalen Teillastbetriebszustand von 30 % der Nennleistung verringert. Eine Ver-

änderung der Dampfparameter, die Reduzierung der Turbinenwirkungsgrade sowie ein Absinken des elektrischen Eigenbedarfs werden dabei berücksichtigt. Seitens des Betreibers können keine detaillierten Angaben hinsichtlich der Verringerung des Dampferzeugerwirkungsgrades im Teillastbetrieb gemacht werden. Aus diesem Grund wird der Dampferzeugerwirkungsgrad als Korrekturfunktion so in die Simulationsberechnungen der Teillastbetriebszustände implementiert, dass sich als Ergebnis der Simulationsberechnungen der in Abbildung 5-3 dargestellte reale Verlauf des Nettowirkungsgrades ergibt.

Um die Plausibilität der Korrekturfunktion, also des Verlaufs des Dampferzeugerwirkungsgrads in Abhängigkeit von der Blockleistung, überprüfen zu können, wird dieser in Abbildung 5-4 dargestellt. Ausgehend von einem Dampferzeugerwirkungsgrad von 93,64 % im Auslegungsfall fällt dieser im Teillastbetrieb zunehmend stärker ab, bis er im 30%igen Lastfall einen Wert von knapp 87 % erreicht. Der Verlauf des Dampferzeugerwirkungsgrades erscheint sinnvoll bzw. stellt einen realistischen Verlauf dar, so dass die Implementierung des Dampferzeugerwirkungsgrads in den Teillastbilanzierungen gerechtfertigt ist.

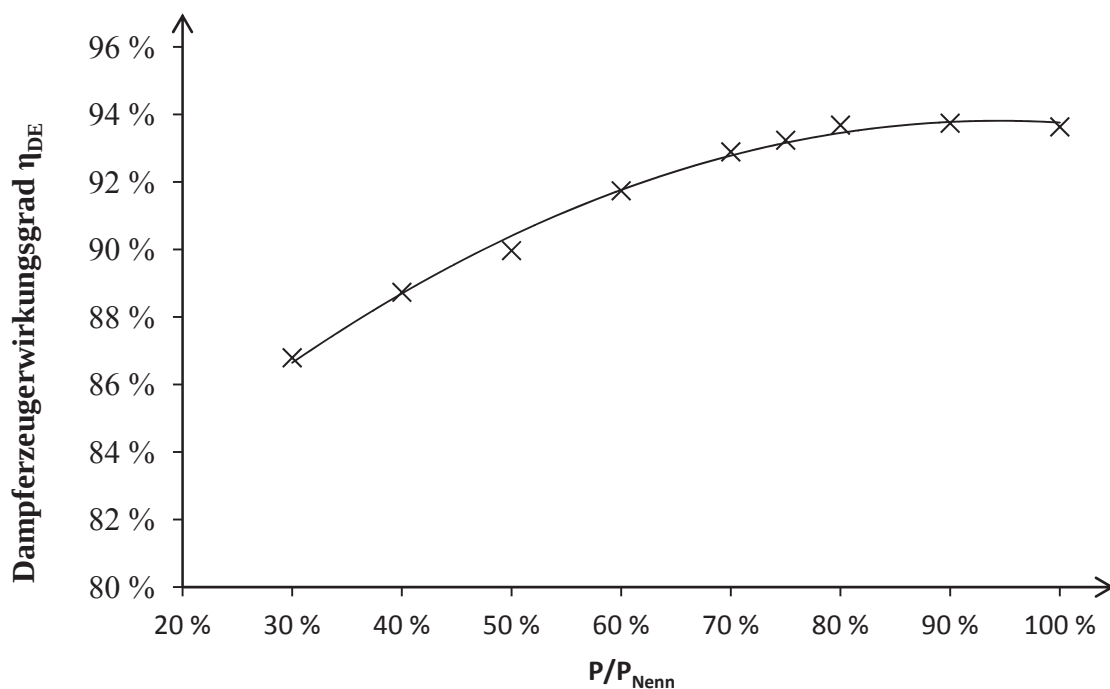


Abbildung 5-4: Dampferzeugerwirkungsgrad GKM Block 6 in Abhängigkeit der Blockleistung

5.1.2 Prozesstechnische Auslegung der Carbonate Looping Pilotanlage

Die prozesstechnische Auslegung der Carbonate Looping Pilotanlage erfolgt unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Ergebnisse aus der 1 MW_{th}-Versuchsanlage. Erkenntnisse hinsichtlich verfahrenstechnischer Prozessanforderungen und einer geeigneten Prozessführung, die am EST und in anderen Versuchsanlagen erzielt wurden, werden aufgenommen, angewendet und, soweit möglich, umgesetzt. Der Aufbau und die Anlagenschaltung orientieren sich ebenfalls weitestgehend an der EST 1 MW_{th}-Versuchsanlage und berücksichtigen die im Versuchsbetrieb erzielten Erfahrungen. Für die Pilotanlage erforderliche Änderungen gegenüber der 1 MW_{th}-Versuchsanlage werden in Kapitel 5.1.3 beschrieben und begründet.

Annahmen, die für die Prozessauslegung der 20 MW_{th}-Pilotanlage erforderlich sind, werden grundsätzlich konservativ getroffen. Das bedeutet, dass in der Regel von einem zu ungünstigen Verhalten der Einflussgrößen auf den Prozess ausgegangen wird und verhältnismäßig unvorteilhafte Vorgaben gemacht werden. Es werden für die Auslegung etwas ungünstigere Werte angenommen, als sie tatsächlich in der Realität erwartet werden. Durch diese Vorgehensweise und die in der Auslegung großzügig berücksichtigten Toleranzen soll sichergestellt werden, dass errechnete Maximal- und Grenzwerte aufgrund ihrer „Überschätzung“ in der Auslegung im späteren Anlagenbetrieb nicht erreicht bzw. überschritten werden. Die prozesstechnische Auslegungsoptimierung erfolgt im Anschluss an den Betrieb der Pilotanlage auf Basis der erzielten Ergebnisse. Optimierte Prozessvorgaben werden die Wirtschaftlichkeit und Kosteneffizienz einer großtechnischen Carbonate Looping Anwendung maßgeblich beeinflussen und daher bei einer Großanlage im Vordergrund stehen.

Die thermische Leistung der Pilotanlage von 20 MW_{th} setzt sich aus der thermischen (Abgas-) Leistung des vorgeschalteten Kraftwerks und der thermischen Leistung des Calciners zusammen. Im Auslegungsfall der Pilotanlage, im Folgenden als Normbetrieb bezeichnet, wird der Carbonator der 20 MW_{th} Carbonate Looping Anlage in Volllast betrieben. Dazu wird eine (maximale) Rauchgasmenge entsprechend einer thermischen Leistung des vorgeschalteten Hauptkraftwerks von 12 MW_{th} zur CO₂-Abscheidung in den Carbonator geführt. Die Leistung des Calciners beträgt dabei, je nach Vorgabe der Prozessparameter und der daraus resultierenden benötigten Wärmeleistung, zwischen 5 MW_{th} und 11 MW_{th}. Die prozesstechnische Auslegung erfolgt zunächst für den Normbetrieb der Pilotanlage. In einem weiteren Schritt wird

gezeigt, dass sich mit dieser Auslegung ebenfalls der Teillastbetrieb der Pilotanlage realisieren lässt.

Die Partikelgrößenverteilung (PSD) des zirkulierenden Feststoffes hat einen erheblichen Einfluss auf die Auslegung, z.B. der Zyklone, die CO₂-Abtrennung, die Kalzinierung etc. In der Pilotanlage soll Kalkstein verwendet werden, der eine PSD im Anlieferungszustand (Ausgangs-PSD) gemäß Tabelle 5-2 aufweist.

Tabelle 5-2: Ausgangs-PSD Kalkstein [143]

Partikelgröße in μm	Massenanteil (Ausgangsmaterial) in %
< 200	7,5
200 – 315	12,3
315 – 500	46,5
500 – 630	30,3
630 – 710	2,7
> 710	0,7

Bei dem Kalkstein handelt es sich um ein Standardprodukt der Rheinkalk GmbH, die zur Lhoist-Gruppe gehört. Die mittlere Partikelgröße des eingesetzten Kalksteins beträgt 468 μm . Durch die Verwendung eines Standardprodukts sind die permanente Verfügbarkeit sowie eine Anschaffung des Sorbens zu verhältnismäßig günstigen Konditionen gewährleistet.

In der ersten kontinuierlichen Carbonate Looping Kampagne in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage wurde Kalkstein mit einer vergleichbaren PSD eingesetzt. Aufgrund einer limitierten Leistung des Primärgasgebläses des Carbonators wurde in den in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Versuchskampagnen in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage jedoch feinkörnigerer Kalkstein verwendet. Dieser hatte eine PSD von 100 – 300 μm und eine mittlere Partikelgröße von ca. 180 μm . Das gröbere Material, das in der Pilotanlage eingesetzt werden soll, bietet den Vorteil, auch nach dem unvermeidlichen mechanischen Abrieb während der Erstkalkzinierung immer noch „relativ grob“ und für höhere Fluidisierungsgeschwindigkeiten geeignet zu sein. Höhere Fluidisierungsgeschwindigkeiten sind im Vergleich zu geringeren Leerrohrgeschwindigkeiten vorteilhaft, weil dadurch bei einem identischen Gasdurchsatz die Querschnittsfläche der Reaktoren reduziert werden kann und diese kleiner gebaut werden können. Dadurch werden die

Investitionskosten für die Reaktoren verringert. Die Betriebserfahrungen aus der 1 MW_{th}-Versuchsanlage legen nahe, dass gröberes Feststoffmaterial gerade im heißen Zustand im Vergleich zu feinerem Material nicht so stark zu Agglomerationen neigt. Des Weiteren kann bei einer breiteren Partikelgrößenverteilung das Grenzkorn der Zyklone leichter eingestellt werden, so dass nur die feinste Fraktion des Feststoffinventars aus dem Wirbelschichtsystem über die Zyklone verloren geht.

Beide Wirbelschichtreaktoren werden für Gas- bzw. Leerrohrgeschwindigkeiten von 5,5 m/s bei einer vorgegebenen Reaktorhöhe von 20 m ausgelegt. Im Auslegungspunkt beträgt somit die Verweilzeit der Gase etwa 3,6 s. Die in den Versuchen in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage gesammelten Erfahrungen haben gezeigt, dass diese Verweilzeit im Carbonator ausreicht, um bei geeigneten Randbedingungen (ausreichende Menge an aktivem Sorbens, geeignetes Temperaturniveau etc.) die theoretisch maximal mögliche CO₂-Menge aus dem Rauchgas abzutrennen und im Calciner das karbonisierte Sorbens vollständig regenerieren zu können (siehe Kapitel 4.2.2). Die Leerrohrgeschwindigkeit ist ausreichend hoch gewählt, um auch die größten Feststoffpartikel aus dem Carbonator austragen zu können. Für 710 µm grobe, frische CaCO₃-Partikel (Partikeldichte 2.650 kg/m³) errechnet sich auf Basis der Gleichungen (3.15) und (3.16) eine Austragsgeschwindigkeit von 5,3 m/s. Diese größten Partikel sammeln sich somit nicht am unteren Ende des Carbonators auf dessen Boden an, sondern können aus dem Reaktor ausgetragen werden.

Wie in Abschnitt 3.6.2 beschrieben, muss dem Prozess kontinuierlich Make-up CaCO₃ zugeführt werden. Dadurch wird Sorbens ersetzt, dessen Fähigkeit, CO₂ einzubinden, sich durch permanente Karbonisierungs- und Kalzinierungszyklen sowie durch die Reaktion mit SO₂ verringert hat. Außerdem führt mechanischer Abrieb des kalkstämmigen Sorbens zu einem stetigen Verlust an sehr feinen Feststoffpartikeln über die Zyklone aus dem Wirbelschichtsystem. Zur Aufrechterhaltung des Inventars muss dieser Feststoffverlust ebenfalls durch die Zugabe von Make-up ausgeglichen werden. Der kontinuierliche Abrieb, Abzug und Verlust an Feststoff aus dem System sowie die permanente Zugabe an frischem Make-up CaCO₃ führen dazu, dass sich eine stationäre, mittlere Partikelgrößenverteilung (auch als „steady state“ PSD bezeichnet) des sich in der Pilotanlage befindlichen Sorbens einstellt. Unter Annahme des Abriebmodells gemäß [144] ergibt sich eine PSD des Sorbens für den stationären Betriebszustand der Pilotanlage (stationäre PSD), die in Tabelle 5-3 aufgeführt ist. Die mittlere Partikelgröße hat sich durch Abrieb im Vergleich zu dem frischen Material von 468 µm auf

298 μm verringert. Das entspricht einer durchschnittlichen Verringerung der mittleren Partikelgröße von etwa 35 %.

Tabelle 5-3: Stationäre PSD CaCO_3 und CaO ; Zyklonwirkungsgrad

Partikelgröße in μm	Massenanteil in %	Abscheideeffizienz Zyklone in %
0 – 10	0,06	15,0
10 – 25	0,11	35,0
25 – 50	0,43	75,0
50 – 100	4,83	99,0
100 – 200	12,72	99,7
200 – 315	44,32	99,9
315 – 500	33,30	99,9
500 – 710	4,24	99,9

Die Abscheideeffizienz der Zyklone ändert sich mit der Partikelgröße des abzuscheidenden Feststoffs. Prinzipiell werden Feststoffpartikel in Zyklonen umso schlechter abgeschieden, je kleiner sie sind. Vor diesem Hintergrund wird die Abscheideeffizienz für die unterschiedlichen Partikelgrößenklassen für CaO und CaCO_3 gemäß Tabelle 5-3 festgelegt. Während die Partikel, die einen größeren Durchmesser als 200 μm haben, zu 99,9 % im Wirbelschichtsystem gehalten werden können, verringert sich die Abscheideeffizienz bis auf 15 % für Partikel, die kleiner als 10 μm sind. Diese sehr feinen Partikel haben allerdings einen Massenanteil von weniger als 0,06 %. Der Zyklongesamtwirkungsgrad für den eingesetzten Feststoff mit stationärer PSD gemäß Tabelle 5-3 errechnet sich zu 99,6 %. Zyklonwirkungsgrade sind immer im Verhältnis zu sehen. Auch wenn die errechnete Gesamtabdscheideeffizienz zunächst sehr hoch erscheint, führt der Zyklonwirkungsgrad bei sehr hohen Umlaufraten zu einem sehr hohen Massenverlust aus dem System. Wie im Weiteren gezeigt wird, werden im Auslegungsfall der Pilotanlage mehr als 152.000 kg/h an Feststoffmaterial aus dem Riser des Carbonators ausgetragen und in den Zyklon zur Abscheidung geführt. Da im Carbonatorzyklon gemäß Auslegung 99,6 % dieses Massenstroms abgeschieden und vom Gasstrom abgetrennt werden, hat das zur Folge, dass zusammen mit dem Gasstrom etwas mehr als 600 kg/h an sehr feinem Feststoff aus dem Wirbelschichtsystem ausgetragen werden und daher verloren gehen. Zyklone, die dem Stand der Technik entsprechen, haben eine Abscheideeffizienz von mindestens

99,9 % und werden in modernen Wirbelschichtanlagen eingesetzt. Dadurch wird der Feststoffverlust über die Zyklone minimiert. Da die Auslegung der Pilotanlage und ihrer Komponenten jedoch konservativ erfolgen soll, ist die Annahme und Vorgabe eines „mäßigen“ Zyklonwirkungsgrades von 99,6 % akzeptabel und wird entsprechend angesetzt. In den Auslegungsberechnungen wird daher ein größerer Feststoffverlust ermittelt, als er für den späteren Betrieb der Pilotanlage erwartet wird.

Die aus der Verbrennung von Kohle im Calciner stammenden Aschepartikel sind deutlich kleiner als die kalkstämmigen Feststoffpartikel im System, da Kohlenstaub mit einer mittleren Partikelgröße von 42 μm (Tabelle 5-4) und einem Aschegehalt von 8,6 % eingesetzt wird (Tabelle 5-5).

Tabelle 5-4: PSD Kohlenstaub

Partikelgröße in μm	Massenanteil in %
< 25	30,7
25 – 40	21,4
40 – 63	25,7
63 – 90	19,2
90 – 125	2,9
> 125	0,1

Aus diesem Grund werden die Aschepartikel von den Zyklonen deutlich schlechter abgeschieden als die kalkstämmigen Feststoffpartikel. Da keine gesicherten Daten aus den Versuchen der 1 MW_{th}-Versuchsanlage darüber verfügbar sind, wie effizient oder ineffizient Aschepartikel von den Zyklonen, insbesondere vom Calcinerzyklon, abgeschieden werden, wird ein Zyklonwirkungsgrad von 25 % für die Asche festgelegt. Das bedeutet, dass 75 % der Asche das Wirbelschichtsystem unmittelbar nach der Kohleverbrennung zusammen mit dem CO₂-reichen Calcinerabgas über den Calcinerzyklon verlassen.

Im Kraftwerks- und Pilotanlagenbetrieb werden geeignete Kohlesorten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, Heizwerten und Eigenschaften eingesetzt. Der Heizwert der Kohle, die in Block 6 standardmäßig verwendet wird, variiert zwischen 23 MJ/kg und 30 MJ/kg [138]. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen der thermischen Leistung des dem Carbonator

zugeführten Abgasstroms und der thermischen Leistung des Calciners zu erreichen, ist es sinnvoll, für die Auslegungsbetrachtungen davon auszugehen, dass im vorgeschalteten Kraftwerk und im Calciner die gleiche Kohle eingesetzt wird. Für die Auslegung der Pilotanlage wird eine Designkohle definiert, deren Zusammensetzung sich an der kolumbianischen Steinkohle aus El Cerrejón orientiert. Die Zusammensetzung der Designkohle ist in Tabelle 5-5 zusammengestellt.

Tabelle 5-5: Zusammensetzung Designkohle

Komponente	Massenanteil im Rohzustand in %
Wasser (<i>w</i>)	15,4
Asche (<i>a</i>)	8,6
Kohlenstoff (<i>c</i>)	59,95
Wasserstoff (<i>h</i>)	4,5
Schwefel (<i>s</i>)	0,7
Stickstoff (<i>n</i>)	1,2
Sauerstoff (<i>o</i>)	9,65

Die Designkohle hat im Rohzustand einen Kohlenstoffgehalt von 59,95 % und einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen von 28,8 %. Der Schwefelgehalt der kolumbianischen El Cerrejón Kohle ist mit 0,7 % verhältnismäßig gering. Ein niedriger Schwefelanteil ist für den Carbonate Looping Prozess günstig, da nach Gleichungen (3.10) und (3.11) eine geringere Menge an aktivem CaO durch die Reaktion zu CaSO₄ deaktiviert wird.

Nach Gleichung (5.1) (Heizwertberechnung nach Boie [145]) errechnet sich für die Designkohle unter Berücksichtigung der in Tabelle 5-5 aufgeführten Zusammensetzung ein Heizwert von 23,8 MJ/kg.

$$H_u = 34,8 \cdot c + 93,9 \cdot h + 6,3 \cdot n + 10,5 \cdot s - 10,8 \cdot o - 2,44 \cdot w \quad (5.1)$$

Die Designkohle liegt somit am unteren Ende des Heizwertbandes der in Block 6 eingesetzten Kohlesorten.

Die Zusammensetzung des Rauchgases, das aus dem Hauptabgasstrom des vorgeschalteten Host-Kraftwerks entnommen und dem Carbonator zugeführt wird, kann über eine Verbren-

nungsrechnung für die Designkohle bestimmt werden. Die Berechnung führt allerdings im Ergebnis zu geringeren mittleren Werten des Sauerstoff- und Wassergehalts, als sie in der Realität im Rauchgas von Block 6 gemessen werden. Durch Leck-, Falsch- und Oxidationsluft im Luftvorwärmer und in der REA sowie durch eine Anreicherung des Rauchgases mit Wasser in der Nassentschwefelung ergeben sich in der Realität im Vergleich zur Verbrennungsrechnung höhere Sauerstoff- und Wasserkonzentrationen im Rauchgas. Um für die Auslegung jedoch den „realen“ mittleren Sauerstoff- und Wassergehalt des Rauchgases von Block 6 zu berücksichtigen und dennoch die Designkohle als Brennstoff den Auslegungsrechnungen zugrunde zu legen, wird folgendes Vorgehen gewählt: Für die Designkohle wird eine (fiktive) Verbrennungsrechnung mit einer Luftzahl von $\lambda = 1$ durchgeführt. Das bedeutet, dass die Kohle mit der theoretisch minimalen Luft- bzw. Sauerstoffmenge verbrannt wird, die zur vollständigen Umsetzung erforderlich ist. Im Rauchgas ist somit kein Sauerstoff mehr enthalten. Anschließend wird die sich aus der Berechnung ergebende Zusammensetzung des Rauchgases so angepasst, dass der O_2 -Gehalt und der H_2O -Gehalt des Rauchgases, welches in den Carbonator eintritt, den gemessen mittleren Werten von Block 6 entsprechen. Dazu wird eine Anreicherung des Rauchgases mit Luft auf einen O_2 -Gehalt von 4,82 Vol.-% (f) und mit Wasserdampf auf einen H_2O -Gehalt von 10,7 Vol.-% (f) vorgenommen bzw. simuliert. Der SO_x -Wert des Rauchgases des Hauptkraftwerks wird durch eine simulierte „Entschwefelung“ ebenfalls an die tatsächlichen Werte angepasst (80 mg/Nm³ bzw. 28 ppm).

Tabelle 5-6 fasst die Zusammensetzung des Rauchgases des Host-Kraftwerks für den Normbetrieb der Pilotanlage zusammen. Dabei wird sowohl die Zusammensetzung des Rauchgases nach der Verbrennungsrechnung mit $\lambda = 1$ sowie die Zusammensetzung des Rauchgases nach der Anreicherung mit Luft und Wasserdampf, also die Zusammensetzung des Rauchgases, wie es nach der Auslegung in den Carbonator eintritt, angegeben. Tabelle 5-6 führt ferner die Massenströme der Rauchgaskomponenten sowie den Gesamtmassenstrom des Rauchgases für den Normbetrieb, d.h. bezogen auf eine thermische Leistung des Host-Kraftwerks von 12 MW_{th}, auf. Der Rauchgasstrom, der der Carbonate Looping Pilotanlage zugeführt wird, wird aus dem Rauchgas des vorgeschalteten Host-Kraftwerks hinter der REA-Anwärmung mit einer Temperatur von 62 °C bei einem gegenüber der Atmosphäre leichten Überdruck von 4 mbar entnommen.

Tabelle 5-6: Zusammensetzung und Massenströme Rauchgas Host-Kraftwerk für den Normbetrieb ($\dot{m}$ = Massenstrom; x_i = Massenanteil; n_i = Stoffmengen bzw. Volumenanteil)

	$\dot{m}_{RG}^*$ in kg/h	$x_{i, RG}^*$ in %	$n_{i, RG}^*$ in %	$\dot{m}_{RG}^{**}$ in kg/h	$x_{i, RG}^{**}$ in %	$n_{i, RG}^{**}$ in %
CO ₂	3.984	24,6	16,6	3.984	18,6	12,3
SO ₂	25	0,2	0,1	1	$6,2 \cdot 10^{-5}$	28 ppm
H ₂ O	1.009	6,2	10,3	1.421	6,6	10,7
N ₂	11.156	69,0	73,1	14.899	69,5	72,2
O ₂	0	0,0	0,0	1.136	5,3	4,8
Summe	16.175	100	100	21.442	100	100

(* = Zusammensetzung RG für Verbrennung Designkohle mit $\lambda = 1$;

** = Zusammensetzung RG nach Luft- und Wasseranreicherung sowie Entschwefelung)

Die Wärme, die für die Regenerierung des Sorbens im Calciner erforderlich ist, wird durch Verbrennung von Kohlenstaub in einer reinen Oxyfuel-Atmosphäre erzeugt. Zur Vermeidung von Temperaturspitzen wird dazu reiner Sauerstoff mit Rezirkulationsgas, welches hauptsächlich aus CO₂ und Wasserdampf besteht, gemischt und dem Calciner über den Düsenboden zugeführt. Die Durchmischung zwischen Gas und Feststoff, in diesem Fall insbesondere von Sauerstoff und Kohlenstaub, ist in einer zirkulierenden Wirbelschicht zwar sehr gut. Um jedoch einen vollständigen Ausbrand der Kohle im Calciner zu erreichen bzw. zu gewährleisten, muss die Verbrennung mit (leichtem) Sauerstoffüberschuss durchgeführt werden. Der Sauerstoffüberschuss wird so gewählt, dass der Sauerstoffgehalt des aus dem Calciner austretenden Abgases 3 Vol.-% (f) beträgt. Als Oxidationsmittel im Calciner wird technischer Sauerstoff eingesetzt. Das bedeutet, dass die O₂-Reinheit 95 Vol.-% beträgt. In den Betrachtungen wird angenommen, dass die restlichen 5 Vol.-% aus Stickstoff bestehen.

Die Pilotanlage wird für eine Konversionsrate des CaO zu CaCO₃, d.h. einer CO₂-Einbindefähigkeit des CaO, von 11,25 % im Carbonator ausgelegt. Bei einer angenommenen Aktivität des CaO gegenüber CO₂ von 15 % wird durch die Reduzierung der Konversionsrate auf 11,25 % der Einfluss des Schwefels auf die Reaktivität des Sorbens gemäß Formel (3.12) berücksichtigt. Dabei wird eine Auslegungs-Make-up-Rate von 1.500 kg/h zugrunde gelegt. Die im Vergleich zu der minimalen Konversionsrate, die in Kapitel 3.6 angegebenen wurde, sehr niedrige Auslegungskonversionsrate wird gewählt, um die Anlage für einen relativ unvorteilhaften Betriebszustand auszulegen. Als Folge einer besseren Konversionsrate, die für die Realität zu erwarten ist, reduziert sich der benötigte Feststoffmassenaustausch zwischen

den Reaktoren, und die thermische Leistung sowie der Sauerstoffbedarf für die Oxyfuel-Verbrennung im Calciner sinken. Um bei ungünstigsten Eigenschaften und Verhalten der Betriebsstoffe die Pilotanlage dennoch betreiben zu können, wird diese konservative Annahme der Konversionsrate gewählt.

Über die Volumenströme der Gase, die dem Carbonator und dem Calciner zugeführt werden, können die benötigten Querschnittsflächen der Reaktoren berechnet werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Gasströme unmittelbar beim Eintritt in den Reaktor die jeweilige Betriebstemperatur des entsprechenden Reaktors angenommen haben. Vor diesem Hintergrund errechnet sich die Querschnittsfläche des Carbonators für die Auslegungsbetriebstemperatur des Carbonators von 650 °C zu 2,82 m² und der Durchmesser unter der Annahme einer zylinderförmigen Ausführung des Carbonators zu 1,89 m. Für eine Auslegungsbetriebstemperatur des Calciners von 950 °C, auf die im folgenden Kapitel näher eingegangen wird, errechnet sich dessen Querschnittsfläche zu 1,38 m² und der Durchmesser unter der Annahme einer zylinderförmigen Ausführung des Calciners zu 1,32 m.

Der Feststoffaustrag aus den Reaktoren wird mit Hilfe der Entrainmentmodelle, die in Kapitel 3.6 vorgestellt wurden, abgeschätzt.

5.1.3 Änderungen gegenüber 1 MW_{th}-Versuchsanlage

Die Pilotanlage soll für den Betrieb mit einem größtmöglichen Maß an Flexibilität ausgelegt werden, um die Einstellung, Anpassung und Variation von möglichst vielen Betriebsparametern zu gewährleisten. So sollen beispielsweise unterschiedliche Kalksteinarten, Kalkstein mit wechselnden Partikelgrößenverteilungen und Kohlepartikel unterschiedlicher Größe eingesetzt werden, um ihren Einfluss auf den Prozess untersuchen und diesen optimieren zu können. Eine weitere Anforderung, die es bei der Auslegung zu berücksichtigen gilt, ist die Minimierung der (Investitions-) Kosten für die Pilotanlage, um im Anschluss an die Entwicklung und Auslegung der Pilotanlage den tatsächlichen Bau und Betrieb der Anlage zu ermöglichen. Diese Anforderung steht im Widerspruch zur geforderten Flexibilität, mit der zwangsläufig eine Erweiterung und Ausrüstung mit aus derzeitiger Sicht nicht unbedingt für den Prozess erforderlichen Komponenten, Einrichtungen etc. verbunden ist. Vor diesem Hintergrund werden einige Veränderungen in der Prozessauslegung und der Anlagenschaltung gegenüber der EST 1 MW_{th}-Versuchsanlage vorgenommen. Des Weiteren erfordert das Hochskalieren der

Anlage einige Änderungen im Aufbau und der Komponentenauswahl. Die Änderungen im Anlagenaufbau und der Anlagenschaltung sowie geänderte Annahmen werden im Folgenden näher beleuchtet.

Um die Carbonatortemperatur auf der für die CO_2 -Einbindung optimalen Temperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$ zu halten (siehe Kapitel 3.6), muss die durch die exotherme Karbonisierungsreaktion freigesetzte Wärme abgeführt werden. Dazu soll in der 20 MW_{th} -Pilotanlage im Gegensatz zur 1 MW_{th} -Versuchsanlage die Wärme nicht über in den Carbonator ragende Kühllanzen abgeführt werden. Der Wärmeaustrag über Kühllanzen gefährdet die homogene Temperaturverteilung im Wirbelschichtreaktor, da der Teil, in dem sich die Kühllanzen befinden, übermäßig abgekühlt wird und in diesem Bereich die Temperatur unter $650\text{ }^\circ\text{C}$ absinken kann. In der Pilotanlage wird der in den Carbonator eintretende Feststoffstrom, der aus CaO , CaSO_4 und Asche besteht, in einem Fließbettkühler soweit abgekühlt, dass sich im Carbonator durch die freigesetzte Wärme eine Temperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$ einstellt.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der 1 MW_{th} -Versuchsanlage und der 20 MW_{th} -Pilotanlage besteht in der Nutzung der aus dem Prozess abzuführenden Wärmemengen. Während in der 1 MW_{th} -Versuchsanlage die Abgasströme und die aus dem System ausgeschleusten Feststoffströme über separate Kühlkreisläufe abgekühlt und die Wärme anschließend an die Umgebung abgegeben wird, sollen die entsprechenden Wärmemengen in der Pilotanlage zur Dampferzeugung genutzt werden. Die Wärme des Carbonatorabgases, die Wärme des Calcinerabgases sowie die Wärme des Feststoffstroms, der in den Carbonator eintritt, werden zur Dampferzeugung genutzt (Abbildung 5-5). Auch die Wärme des Feststoffs, der aus dem Carbonator abgezogen wird, könnte zur Dampferzeugung genutzt werden. Wie jedoch in Kapitel 5.2.3 gezeigt wird, ist diese Wärmemenge verhältnismäßig klein. Aus diesem Grund wird die Wärme, die bei der Abkühlung des aus dem System abgezogenen Feststoffs übertragen wird, angesichts der Investitionskosten, die für Anschaffung, Installation und Verschaltung des entsprechenden Dampferzeugers notwendig wären, nicht zur Dampferzeugung eingesetzt, sondern stattdessen auf ein Kühlwassersystem übertragen.

Um die Investitionskosten für die Pilotanlage so gering wie möglich zu halten, wird auf eine Vorwärmung des dem Carbonator zugeführten Abgases über eine Wärmeverschiebung aus dem Carbonator- oder dem Calcinerabgas verzichtet. Stattdessen kann das CO_2 -reiche Abgas, das dem Carbonator zugeführt wird, über Dampf vorgewärmt werden, der im GKM erzeugt wird. Neben geringeren Investitionskosten wird durch diese Entkopplung die Flexibilität der

Pilotanlage gesteigert, da die Temperatur des dem Carbonator zugeführten Abgases unabhängig vom Carbonate Looping Prozess variiert, also bei Bedarf erhöht oder abgesenkt werden kann. Des Weiteren bleiben nach erfolgter Aufwand- / Nutzen-Abwägung vor dem Hintergrund des möglichst variabel zu gestaltenden Versuchsbetriebs bei minimierten Investitionskosten Wärmeströme auf relativ niedrigem Temperaturniveau (z.B. hinter den Filtern) ungenutzt. Eine energetische Optimierung der Carbonate Looping Anlage wird in Kapitel 6 untersucht und betrachtet.

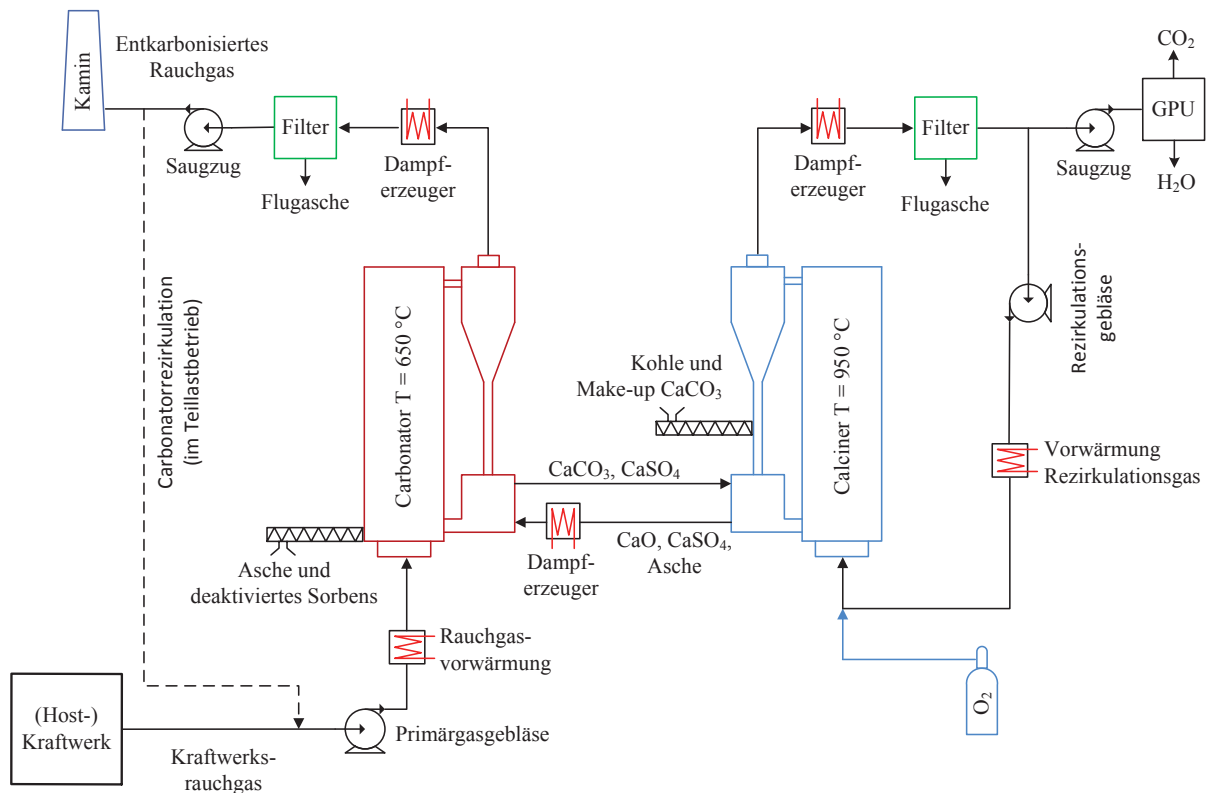


Abbildung 5-5: Vereinfachte Auslegung und Anlagenschaltung der 20 MW_{th} Carbonate Looping Pilotanlage

Im Vergleich zu den in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage durchgeführten Versuchen mit synthetischem Rauchgas enthält das Rauchgas des vorgeschalteten Host-Kraftwerks einen signifikanten Wasseranteil (siehe Kapitel 5.1.2). Dieser beeinflusst die CO₂-Einbinderate im Carbonator positiv [128, 129]. Obwohl sogar in den experimentellen Untersuchungen in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage, die aufgrund des fehlenden Wasseranteils im synthetischen Rauchgas bei ungünstigeren Bedingungen durchgeführt wurden, CO₂-Abscheideraten im Carbonator von über 85 % erreicht wurden (Kapitel 4.2.2) und in anderen Versuchseinrichtungen sogar bis zu 90 % des CO₂ aus dem zugeführten Rauchgas abgeschieden werden konnte (Kapitel 4.1),

wird für die Auslegung der Pilotanlage eine CO₂-Einbinderate für den Carbonator von 80 % angesetzt. Das bedeutet, dass in der Auslegung davon ausgegangen wird, dass 80 % des mit dem Rauchgas des vorgeschalteten Kraftwerks zugeführten CO₂ im Carbonator abgetrennt werden. Im späteren Betrieb der Pilotanlage sollten jedoch höhere Abscheideraten erreicht werden können.

Im Teillastbetrieb der Carbonate Looping Pilotanlage kann es dazu kommen, dass die dem Carbonator zugeführte Rauchgasmenge und somit die dortige Gasgeschwindigkeit im Carbonator nicht mehr ausreicht, um den Austrag der größten Feststoffpartikel noch gewährleisten zu können (vgl. Kapitel 3.6.3). Um die Pilotanlage mit stark verminderter Last dennoch betreiben zu können und gleichzeitig den Feststoffaustrag auch der größten Partikel zu ermöglichen, muss die Gaszufuhr zum Carbonator ggf. erhöht werden. Dazu wird, wie in Abbildung 5-5 dargestellt, eine Rezirkulationsmöglichkeit für entkarbonisiertes Carbonatorabgas vorgesehen. Im Teillastbetrieb kann somit bei Bedarf CO₂-armes Abgas hinter dem Carbonatorsaugzug entnommen und dem CO₂-reichen Rauchgas des Host-Kraftwerkes zugeführt werden, bevor dieses zur Entkarbonisierung in den Carbonator gegeben wird.

Die Komponenten, die zur Kopplung der beiden Reaktoren in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage eingesetzt werden (Förderschnecke bzw. zwei in Reihe geschaltete Loop Seals), werden in der Pilotanlage durch sogenannte Feststoffspieße ersetzt, die standardmäßig in der industriellen Wirbelschichttechnik eingesetzt werden. Das Einstellen des Spaltes zwischen konischem Spieß und dazugehörigem Ventilsitz ermöglicht die Vorgabe, Anpassung und Regelung des Feststoffmassenstroms. Im Gegensatz zu Feststoffförderschnecken haben Feststoffspieße keine rotierenden Teile und erweisen sich daher als robuster und weniger schadensanfällig.

Um das Calcinerabgas der 20 MW_{th}-Pilotanlage nicht mit Stickstoff zu verdünnen, wird der Calciner nicht wie in den bisherigen in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage durchgeführten Versuchen mit sauerstoffangereicherter Luft, sondern als „reine“ oxyfuel-gefeuerte Wirbelschicht betrieben. Dabei wird neben dem technischen Sauerstoff, welcher als Oxidationsmittel im Calciner verwendet wird, CO₂-reiches Calcinerabgas zur Vermeidung von Temperaturspitzen bei der Kohleverbrennung in den Calciner rezirkuliert. Der technische Sauerstoff und das Rezirkulationsgas werden vor der Zuführung in den Calciner im Verhältnis 40/60 (40 Vol.-% O₂, 60 Vol.-% Rezirkulationsgas) gemischt. Die Atmosphäre des Calciners besteht somit fast ausschließlich aus O₂, CO₂ und Wasserdampf. Das Rezirkulationsgas wird aus dem Abgasstrom des Calciners hinter dem Filter und vor dem Saugzug bei einer Temperatur von 160 °C

entnommen (Abbildung 5-5). Über einen in den heißen Abgasstrom des Calciners integrierten Wärmeübertrager wird das Rezirkulationsgas auf 450 °C vorgewärmt, bevor es mit dem Sauerstoff, der mit Umgebungstemperatur in die Pilotanlage eingebracht wird, zusammengeführt wird. Um einen möglichen „Rohrbrand“, d.h. die Reaktion des Sauerstoffs mit dem in der Metallverbindung des Rohres beinhaltenen Kohlenstoff, zu verhindern, muss sichergestellt werden, dass die Temperatur des Rezirkulations-O₂-Mischgases aufgrund des hohen Sauerstoffanteils 350 °C nicht überschreitet.

Der Calciner wird für eine Betriebstemperatur von 950 °C ausgelegt. Zwar hat sich die für den Calciner anvisierte Temperatur von 900 °C in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage als geeignet erwiesen, es wurden in dieser allerdings bisher ausschließlich Carbonate Looping Versuche mit einem semi-oxyfuel-gefeuerten Calciner durchgeführt. Wie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben, beeinflusst die Atmosphäre im Calciner die erforderliche Kalzinierungstemperatur. Für einen CO₂-Partialdruck von 1 bar beträgt die Gleichgewichtstemperatur 900 °C. Die Kalzinierung verläuft bei dieser Temperatur jedoch relativ langsam (vgl. 3.6.1), so dass für eine hinreichend schnelle Reaktion entweder die Temperatur erhöht oder der Partialdruck abgesenkt werden muss. Die Atmosphäre im Calciner besteht aber neben CO₂ auch aus Wasserdampf und O₂. Der CO₂-Partialdruck ist somit geringer als 1 bar, eine Betriebstemperatur des Calciners von 900 °C sollte für die vollständige Kalzinierung des Sorbens ausreichen. Da aber bislang im 1 MW_{th}-Maßstab diesbezüglich keine abschließenden Erkenntnisse erzielt wurden, wird, vor dem Hintergrund einer konservativen, sicheren, mit Reserven versehenen Auslegung, die Auslegungsbetriebstemperatur für den Calciner auf 950 °C festgelegt. Die voraussichtlich zu hoch angesetzte Auslegungstemperatur wird höchstwahrscheinlich im späteren Pilotanlagenbetrieb nicht benötigt werden, so dass der Energiebedarf des Calciners in den Auslegungsberechnungen vermutlich überschätzt wird.

In der 1 MW_{th}-Versuchsanlage wird das Make-up CaCO₃ in den Carbonator gegeben. Dies ist gegenüber einer Dosierung des Make-up in den Calciner vorteilhaft, da bei der exothermen Karbonisierungsreaktion freigesetzte Wärme genutzt werden kann, um das Make-up-Material von Raumtemperatur auf 650 °C aufzuwärmen. Wird das Make-up stattdessen in den Calciner gegeben, muss die für die Aufwärmung erforderliche Wärme durch Verbrennung von Kohle aufgewendet werden. Da die Kohle im Calciner mit reinem Sauerstoff verbrannt wird und die Sauerstoffbereitstellung sehr energieintensiv ist (vgl. Kapitel 3.3.1), verschlechtert sich durch die Make-up-Dosierung in den Calciner die energetische Effizienz des Carbonate Looping

Prozesses. Dennoch soll das Make-up in der 20 MW_{th}-Pilotanlage standardmäßig in den Calciner gegeben werden. Im Calciner wird das frische Sorbens vollständig kalziniert und die Partikeldichte verringert sich von etwa 2.650 kg/m³ für frisches CaCO₃ auf ca. 1.600 kg/m³ für CaO. Im Carbonator steigt zwar anschließend die Partikeldichte des Sorbens durch Teilkarbonisierung wieder auf ca. 2.100 kg/m³ an. Zur Fluidisierung und zum Feststoffaustrag der größten und somit schwersten teilkarbonisierten Sorbenspartikel aus der Wirbelschicht ist allerdings im Vergleich zu frischem, reinem CaCO₃ eine geringere Leerrohrgeschwindigkeit erforderlich. Daher verhindert die Make-up-Dosierung in den Calciner gerade bei verminderter Gasgeschwindigkeit im Carbonator, d.h. vor allem im Teillastbetrieb, eine mögliche Ansammlung grober und somit „schwerer“ CaCO₃-Partikel am Boden des Carbonators. Vor dem Hintergrund eines variablen und vielseitigen Pilotanlagenbetriebs und im Hinblick auf eine spätere energetische Optimierung der Pilotanlage erscheint aber die Möglichkeit, den Kalkstein außer in den Calciner auch alternativ in den Carbonator aufgeben zu können, als äußerst sinnvoll. Die potentielle energetische Verbesserung der Pilotanlage durch diese Maßnahme wird in Kapitel 6.1 untersucht.

Die Unterschiede zwischen dem in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage in den experimentellen Untersuchungen des Jahres 2012 eingesetzten und dem für die Pilotanlage vorgesehenen Kalkstein wurden bereits in Kapitel 5.1.2 beschrieben. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen der 1 MW_{th}-Versuchsanlage und der 20 MW_{th}-Pilotanlage besteht im Umgang mit bzw. der Verwendung des Abgasstroms (CO₂-Stroms), der den Calciner verlässt. Während dieser in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage nach der Analyse seiner Zusammensetzung an die Umgebung abgegeben wird, soll das in der Pilotanlage abgeschiedene CO₂ weiterverwendet werden. Aus diesem Grund wird es einer Gasaufbereitungsanlage (GPU) zugeführt und je nach Anwendungsanforderung aufbereitet und verdichtet.

5.2 Prozessberechnungen

Auf Basis der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Annahmen und Grundlagen für die Auslegung erfolgen die Massen- und Energiebilanzierung der Pilotanlage sowie die Berechnung der wärmetechnischen Integration der Pilotanlage in den vorgeschalteten Kraftwerksblock.

Mittels stationärer Prozesssimulation werden zunächst die Betriebsparameter für die 20 MW_{th}-Pilotanlage berechnet. Ausgehend von der Berechnung des Normbetriebs werden verschiedene weitere Betriebszustände in Teillast definiert und für diese die Betriebsparameter ebenfalls bestimmt. Die Ergebnisse werden genutzt, um anschließend die wärmetechnische Verschaltung zwischen Pilotanlage und vorgeschaltetem Kraftwerksblock zu simulieren und die Auswirkungen auf die Stromerzeugung in Block 6 sowie die Energieeffizienz der Carbonate Looping Pilotanlage zu bestimmen.

5.2.1 Aspen Plus® Simulationsmodell

Die stationäre Prozesssimulation wird im Allgemeinen genutzt, um unter der Vorgabe und Festlegung von Rahmenbedingungen, wie beispielsweise von Ein- und ggf. auch Austrittsparametern, das Verhalten von Prozessen und Komponenten zu überprüfen und die optimale Auslegung von Komponenten zu ermöglichen [146]. Zur stationären Bilanzierung von Masse und Energie eignet sich die Software Aspen Plus®. Aus diesem Grund erfolgt die Simulation des Carbonate Looping Prozesses in der 20 MW_{th}-Pilotanlage mit Hilfe eines in Aspen Plus® erstellten Prozessmodells. Dieses basiert auf einem für die 1 MW_{th}-Versuchsanlage entwickelten Modell, das anhand der dort erzielten Versuchsergebnisse validiert wurde [147]. Unter Berücksichtigung der beschriebenen Rahmenbedingungen und Änderungen gegenüber der EST-Versuchsanlage wurde das Modell für die 20 MW_{th}-Pilotanlage angepasst und weiterentwickelt.

Neben Vorgaben wie der Gaszusammensetzung am Eintritt in die Carbonate Looping Anlage und in den Carbonator, Temperaturen und Drücken, der CO₂-Einbinderate im Carbonator, der Aktivität des Sorbens bzw. der Konversionsrate von CaO zu CaCO₃ und der zuzuführenden Make-up-Menge wird für den Calciner die Kohlezusammensetzung sowie der Sauerstoffüberschuss für die Kohleverbrennung vorgegeben. Unter Berücksichtigung der Vorgaben werden die Betriebsparameter für den angestrebten Betriebszustand ermittelt. Dabei sind Ergebnisse

und Angaben zu den zirkulierenden Feststoffströmen, Zufuhr an Kohle, anfallender Asche, Feststoffabzug aus der Anlage über Filter und Bodenabzug, und zu Gasströmen, wie benötigter O_2 -Menge, Gaszusammensetzungen am Austritt von Carbonator und Calciner, rezirkulierter Gasströme etc. von besonderer Relevanz. Der Ergebnisdatensatz stellt die Grundlage für die endgültige Dimensionierung der Pilotanlage dar.

Abbildung 5-6 zeigt den Aufbau des Carbonate Looping Prozessmodells in Aspen Plus®. Die gleiche Abbildung in vergrößerter Darstellung befindet sich in Anhang B.

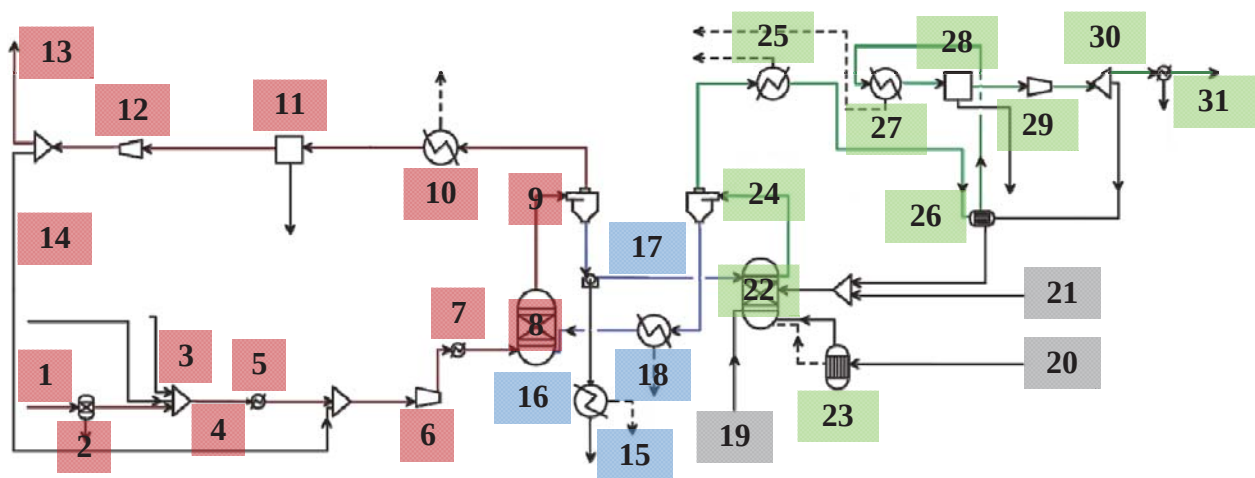


Abbildung 5-6: Aufbau des Carbonate Looping Prozessmodells der Pilotanlage in Aspen Plus®

Die Zusammensetzung und der Massenstrom des Rauchgases am Eintritt in die Carbonate Looping Anlage (1 in Abbildung 5-6) werden gemäß der auf Seite 84 in Tabelle 5-6 aufgeführten Zusammensetzung für die Verbrennungsrechnung mit $\lambda = 1$ vorgegeben. Die anschließende Entschwefelung des Rauchgases wird über eine Vorgabe in der Prozessmodellierung, eine in Aspen Plus® sogenannte „Design Specification“, so ausgeführt (2 in Abbildung 5-6), dass die Konzentration des Gasstroms (4 in Abbildung 5-6) der Vorgabe von 80 mg/Nm^3 entspricht. In 3 in Abbildung 5-6 erfolgt, wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, die Anreicherung des Rauchgases mit Luft und Wasserdampf auf die in Tabelle 5-6 aufgeführte Zusammensetzung beim Eintritt in den Carbonator. Die simulationstechnische Umsetzung der Anreicherung erfolgt ebenfalls über eine Design Specification. Nach der simulierten Anwärmung hinter der REA auf 62°C (5 in Abbildung 5-6) wird das Rauchgas im Primärgasgebläse auf 200 mbar verdichtet (6 in Abbildung 5-6) und in einem Dampf-Gas-Vorwärmer auf 160°C (7 in Abbildung 5-6) erwärmt, bevor es in den Carbonator zur CO_2 -Abtrennung gegeben wird. 8 in Abbildung 5-6 stellt den Carbonator dar, in dem die chemische Absorption von CO_2 durch

CaO unter Freisetzung von Wärme stattfindet. In dem Aspen Plus® Modell wird der Reaktor als „RStoic“-Reaktor ausgeführt. Dabei wird keine standardmäßig im Programm implementierte Reaktionskinetik angewendet, sondern die Stöchiometrie sowie der Anteil des aktiven, also zur CO₂-Einbindung nutzbaren CaO-Anteils, spezifisch vorgegeben. Wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, wird die Konversionsrate des Sorbens zu CaCO₃ mit 11,25 % angesetzt. Im Zyklonabscheider (9 in Abbildung 5-6), dessen Effizienz gemäß Tabelle 5-3 eingestellt wird, erfolgt die Trennung des CO₂-armen Abgases, das das Wirbelschichtsystem verlässt, und des Feststoffs, der im Wirbelschichtsystem gehalten wird. Das Carbonatorabgas wird im Rauchgaskühler (10 in Abbildung 5-6) von 650 °C auf 160 °C abgekühlt. Der Filter, der sich im Abgasstrang des Carbonators befindet (11 in Abbildung 5-6), scheidet sämtliche staubförmigen Bestandteile ab, die zuvor nicht im Zyklon abgetrennt wurden und daher das Wirbelschichtsystem mit dem Abgas verlassen haben. Anschließend wird im Saugzug (12 in Abbildung 5-6) das CO₂-arme Rauchgas auf einen Überdruck gegenüber der Atmosphäre von 20 mbar gebracht. Im Normbetrieb sowie in einigen Teillastfällen verlässt der vollständige CO₂-arme Rauchgasstrom die Carbonate Looping Anlage über Strang 13 in Abbildung 5-6. Falls jedoch im Teillastbetrieb die Abgasmenge, die der Carbonate Looping Anlage aus dem Host-Kraftwerk zugeführt wird, nicht ausreicht, um die für den Austrag der „schwersten“ Feststoffpartikel aus dem Carbonator erforderliche Fluidisierungsgeschwindigkeit zu erreichen (vgl. Abschnitt 5.1.3), muss dem Abgasstrom hinter dem Carbonator eine Teilmenge entnommen und zum Carbonator rezirkuliert werden. Eine Design Specification überprüft, ob die aus dem Host-Kraftwerk zugeführte Rauchgasmenge ausreicht, um im Carbonator die geforderte, minimale Leerrohrgeschwindigkeit von 3,75 m/s zu erreichen, und berechnet bei Bedarf die erforderliche Menge an zu rezirkulierendem Abgas. Diese wird ggf. dem Rauchgas des vorgeschalteten Kraftwerks über Strang 14 in Abbildung 5-6 zugeführt.

Der gesamte Feststoffaustrag aus dem Carbonator, der den zum Calciner transferierten, den aus dem System abgezogenen und den im Carbonator intern rezirkulierten Feststoffstrom berücksichtigt, ist für den Feststoffverlust über den Zyklon ausschlaggebend (9 in Abbildung 5-6). Dieser wird über ein Entrainmentmodell errechnet und in der Simulation entsprechend eingestellt. Im Simulationsmodell selbst wird die interne Feststoffrezirkulation des Carbonators nicht abgebildet. Stattdessen werden in der Simulation ausschließlich die Feststoffströme berechnet, die entweder in den Calciner transferiert (17 in Abbildung 5-6) oder zum Schließen der Massenbilanz über den Feststoffabzug (15 in Abbildung 5-6) aus dem Sys-

tem abgezogen werden. Der aus dem System abgezogene Feststoffstrom wird im Feststoffkühler (16 in Abbildung 5-6) von 650 °C auf 160 °C abgekühlt.

22 in Abbildung 5-6 stellt den Calciner dar. Dieser ist als „RGibbs“, d.h. als Gibbs-Gleichgewichtsreaktor ausgeführt. Somit wird im Calciner das chemische Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen Komponenten bei einer vorgegebenen Temperatur durch Minimierung der Gibbs'schen freien Enthalpie berechnet. Gemäß Kapitel 5.1.3 wird die Betriebstemperatur des Calciners mit 950 °C festgelegt. Über zwei Berechnungsblöcke werden sowohl die zur Aufheizung und Kalzinierung erforderliche Kohlemenge als auch die zur Verbrennung benötigte Sauerstoffmenge berechnet. Die Kohle und der Sauerstoff werden dem Calciner über 20 bzw. 21 in Abbildung 5-6 zugeführt. Da die Gibbs'sche freie Enthalpie für Kohle, welche in Aspen Plus® als „nicht-herkömmliche“ Komponente („nonconventional component“) deklariert wird, von dem Programm nicht berechnet werden kann [148], wird die Kohle aus simulationstechnischen Gründen zunächst in ihre Bestandteile zerlegt (23 in Abbildung 5-6) und diese anschließend in den Calciner gegeben. Die zur Zerlegung benötigte Energie wird in der Energiebilanzierung des Calciners berücksichtigt.

Im Calcinerzyklon (24 in Abbildung 5-6) erfolgt die Trennung von Feststoff und Calcinerabgas. Dem Carbonator entsprechend wird der gesamte aus dem Calciner ausgetragene Feststoff über Entrainmentberechnungen bestimmt. Der Feststoffstrom, der mit dem Gasstrom über den Zyklon aus dem Wirbelschichtsystem ausgetragen wird, berechnet sich aus der vorgegebenen Abscheideeffizienz des Calcinerzyklons und dem gesamten Feststoffaustrag. Der Verlust an Feststoff über den Zyklon wird daraufhin im Modell eingestellt. Der interne Calciner-Feststoffumlauf wird jedoch in der Prozesssimulation nicht berücksichtigt.

Dem vom Calciner in den Carbonator zurückgeführten Feststoffstrom wird im Fließbettkühler (18 in Abbildung 5-6) Wärme entzogen. Über eine Design Specification wird dabei die Abkühlung des Feststoffstromes so berechnet, dass sich im Carbonator eine Betriebstemperatur von 650 °C einstellt. Das Calcinerabgas wird zunächst in einem Wärmeübertrager von 950 °C auf 470 °C abgekühlt (25 in Abbildung 5-6). Diesem nachgeschaltet ist ein weiterer Wärmeübertrager (26 in Abbildung 5-6), in dem die bei der weiteren Abkühlung des CO₂-reichen Abgases übertragene Wärme dazu genutzt wird, das dem Calciner zugeführte Rezirkulationsgas auf 450 °C vorzuwärmen. Stromabwärts dieses Rezirkulationsgasvorwärmers wird das Calcinerabgas in einem dritten Wärmeübertrager auf 160 °C abgekühlt (27 in Abbildung 5-6), bevor im nachgeschalteten Filter die staubförmigen Bestandteile

des Rauchgases abgeschieden werden (28 in Abbildung 5-6). Das Saugzuggebläse (29 in Abbildung 5-6) bringt das Calcinerabgas gegenüber der Atmosphäre auf einen Überdruck von 20 mbar. Die Menge an Calcinerabgas, die zum Calciner rezirkuliert wird, um einerseits das in Abschnitt 5.1.3 angegebene Verhältnis von O_2/CO_2 einzustellen und andererseits die erforderliche Fluidisierungsgeschwindigkeit zu gewährleisten, die auch den Austrag der „schwersten“ Partikel aus dem Calciner ermöglicht, wird in einem „Splitter“ (30 in Abbildung 5-6) vom Hauptabgasstrom des Calciners abgezogen. Bevor ein möglichst reiner CO_2 -Strom die Anlage verlässt und in die GPU eintritt, wird in einem Wärmeübertrager (31 in Abbildung 5-6) das im Abgas enthaltene Wasser auskondensiert.

5.2.2 Lastfälle

In der in den Kapiteln 5.1.2 und 5.1.3 beschriebenen Auslegung wurde ausschließlich der Normbetrieb, d.h. der Volllastbetrieb der Pilotanlage, zugrunde gelegt und berücksichtigt. Im späteren Pilotanlagenbetrieb sollen jedoch neben Parametervariationen im „Lastfall 100 %“ Erkenntnisse über das Teillastverhalten von Carbonate Looping gesammelt sowie Betriebserfahrungen für unterschiedliche Lastpunkte gewonnen werden. Daher werden ausgehend vom Auslegungslastfall weitere Lastfälle definiert. Anhand der in Prozessberechnungen für diese Teillastbetriebszustände erzielten Ergebnisse wird überprüft, welche Auswirkungen der Teillastbetrieb auf den Prozess selbst und auf die eingesetzten Aggregate hat. Sollten sich z.B. für Komponenten oder Aggregate im Teillastbetrieb auslegungsbestimmende Zustände ergeben, müssen diese auch für den Normbetriebszustand berücksichtigt werden. Auf diese Weise wird die Funktionsfähigkeit der Pilotanlage sowohl für den Volllast- als auch den Teillastbetrieb gewährleistet.

In den einzelnen Lastfällen wird entweder die thermische Leistung des vorgeschalteten Host-Kraftwerks, die Konversionsrate des CaO zu $CaCO_3$ oder die zugegebene Make-up-Rate variiert. In allen Lastfallvarianten ist sicherzustellen, dass die chemische Gleichgewichtskonzentration für CO_2 im Carbonator bzw. im Abgas nicht unterschritten wird. Dieser Aspekt ist vor allem dann zu berücksichtigen, wenn die Rezirkulation von Carbonatorabgas erforderlich werden sollte, da in diesem Fall das in den Carbonator eintretende Rauchgas „verdünnt“ wird. Tabelle 5-7 stellt die für die 20 MW_{th} -Pilotanlage definierten Lastfälle (*LF*) zusammen. Ferner werden diese im Folgenden näher beschrieben.

Tabelle 5-7: Lastfälle Carbonate Looping Pilotanlage

Lastfall		LF1	LF2	LF3	LF4	LF5	LF6	LF7
Lastfall Host-Kraftwerk	%	100	75	75	75	50	50	40
Th. Leistung Host-Kraftwerk	MW _{th}	12	9	9	9	6	6	4,8
$\dot{m}_{RG,CL-Anlage_{ein}}$	kg/h	21.442	16.082	16.082	16.082	10.721	10.721	8.577
$\dot{V}_{RG,CL-Anlage_{ein}}^*$	m ³ (i.B.)/h	20.245	15.183	15.183	15.183	10.122	10.122	8.098
Konversionsrate CaO zu CaCO ₃	%	11,25	11,25	12,14	11,25	11,25	12,45	11,50
Make-up	kg/h	1.500	1.500	1.500	1.200	815	1.200	750

(* bezogen auf eine Rauchgastemperatur von 62 °C und einen Überdruck von 4 mbar)

Lastfall 1 (LF1):

Lastfall 1 stellt den Auslegungslastfall bzw. den Normbetriebszustand der Pilotanlage dar, wie er in den Kapiteln 5.1.2 und 5.1.3 beschrieben ist. Das Host-Kraftwerk wird bezogen auf die 20 MW_{th}-Pilotanlage in Vollast mit einer thermischen Leistung von 12 MW_{th} betrieben. Dabei wird der Carbonate Looping Pilotanlage ein Rauchgasmassenstrom von 21.442 kg/h aus dem vorgeschalteten Kraftwerk zugeführt. Das entspricht bei einer Rauchgastemperatur von 62 °C und einem Überdruck gegenüber der Atmosphäre von 4 mbar einem (Betriebs-) Rauchgasvolumenstrom von 20.245 m³/h. An Make-up CaCO₃ werden dem Prozess 1.500 kg/h zugeführt. Dadurch berechnet sich nach Gleichung (3.12) die Konversionsrate des CaO zu CaCO₃ zu 11,25 % und wird entsprechend vorgegeben.

Lastfall 2 (LF2):

In Lastfall 2 wird das vorgeschaltete Host-Kraftwerk mit einer thermischen Leistung von 9 MW_{th} betrieben. Ein gegenüber LF1 entsprechend geringerer Rauchgasmassenstrom bzw. Rauchgasvolumenstrom wird der Pilotanlage aus dem vorgeschalteten Kraftwerk zugeführt (vgl. Tabelle 5-7). Die Make-up-Zugabe sowie die Konversionsrate von CaO zu CaCO₃ werden wie in LF1 mit 1.500 kg/h bzw. 11,25 % angesetzt, obwohl sich nach Gleichung (3.12) eine Konversionsrate von CaO zu CaCO₃ von etwas mehr als 12 % errech-

net. Dadurch wird die ohnehin schon sehr unvorteilhaft angenommene CO_2 -Einbindefähigkeit von CaO (vgl. Kapitel 5.1.2) noch einmal konservativer angesetzt und ein noch „ungünstiger“ Betriebszustand betrachtet. Die Berechnungen für *LF2* unterschätzen daher die tatsächlich zu erwartenden Zustände voraussichtlich deutlich.

Lastfall 3 (LF3):

Lastfall 3 entspricht Lastfall 2 mit dem Unterschied, dass die Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 nach Gleichung (3.12) iterativ bestimmt wurde und in der Prozessbilanzierung mit 12,14 % angesetzt wird.

Lastfall 4 (LF4):

Lastfall 4 entspricht Lastfall 2 mit dem Unterschied, dass die Make-up-Rate iterativ so angepasst wurde, dass sich nach Gleichung (3.12) eine Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 von 11,25 % errechnet. Als Ergebnis der Iteration ergibt sich eine Make-up-Rate von 1.200 kg/h.

Lastfall 5 (LF5):

In Lastfall 5 wird das vorgeschaltete Host-Kraftwerk mit einer thermischen Leistung von 6 MW_{th} und somit mit 50 % des Volllastfalls betrieben. Ein Rauchgasmassenstrom von 10.721 kg/h bzw. ein Rauchgasvolumenstrom von $10.122 \text{ m}^3/\text{h}$ im Betriebszustand wird der Pilotanlage aus dem vorgeschalteten Kraftwerk zugeführt. Die Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 wird gegenüber *LF1* mit 11,25 % konstant gehalten und die Make-up-Rate nach Gleichung (3.12) zu 815 kg/h bestimmt.

Lastfall 6 (LF6):

Lastfall 6 entspricht Lastfall 5 mit dem Unterschied, dass bei vorgegebener Make-up-Rate von 1.200 kg/h sich nach Gleichung (3.12) eine Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 von 12,45 % errechnet und dieser Wert in der Prozessbilanzierung berücksichtigt wird.

Lastfall 7 (LF7):

In Lastfall 7 wird das vorgeschaltete Host-Kraftwerk mit einer thermischen Leistung von $4,8 \text{ MW}_{\text{th}}$ und somit mit 40 % des Volllastfalls betrieben. Ein Rauchgasmassenstrom von 8.577 kg/h bzw. ein Rauchgasvolumenstrom von $8.098 \text{ m}^3/\text{h}$ im Betriebszustand wird der Pilotanlage aus dem vorgeschalteten Kraftwerk zugeführt. Eine Make-up-Zugabe von 750 kg/h sowie eine daraus nach Gleichung (3.12) berechnete Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 von 11,50 % werden für die Prozessberechnungen vorgegeben.

5.2.3 Ergebnisse Carbonate Looping Normbetrieb

Über das in Kapitel 5.2.1 vorgestellte Simulationsmodell werden zunächst unter Zugrundelegung der vorgestellten Auslegungsvorgaben und Prozessrahmenbedingungen die stationären Betriebsparameter für den Normbetrieb bestimmt.

Das aus dem vorgeschalteten Host-Kraftwerk zur CO₂-Abscheidung in die Carbonate Looping Pilotanlage geführte Rauchgas (Zusammensetzung gemäß Tabelle 5-6) erfährt im Carbonator durch die Aufheizung von 160 °C auf 650 °C eine Volumenzunahme von 20.245 m³(i.B.)/h auf 55.763 m³(i.B.)/h (Tabelle 5-8). Über die Vorgabe der Auslegungsl eerrohrgeschwindigkeit von 5,5 m/s errechnet sich für den Carbonator eine (Auslegungs-) Querschnittsfläche von 2,82 m² und unter der Annahme, dass der Riser des Carbonators als Zylinder ausgeführt ist, ein Durchmesser von 1,89 m.

Der umlaufende Feststoffmassenstrom, der vom Carbonator in den Calciner überführt werden muss und hauptsächlich aus CaCO₃, CaO und Gips besteht, errechnet sich zu knapp 41 t/h. Berechnungen des Feststoffaustrags aus dem Carbonator über das in Kapitel 3.6.3 vorgestellte Entrainmentmodell ergeben für den Normbetrieb einen aus dem Carbonator ausgetragenen Feststoffmassenstrom von mehr als 152 t/h, so dass die interne Feststoffrezirkulation im Carbonator zu etwa 111 t/h bestimmt wird. Das bedeutet, dass knapp 75 % des ausgetragenen Feststoffs im Wirbelschichtsystem des Carbonators gehalten werden. Wie in Abschnitt 3.6.3 beschrieben, wird jedoch der tatsächliche Feststoffaustrag durch das verwendete Entrainmentmodell unterschätzt. In der Realität dürfte sich daher ein deutlich größerer Feststoffaustrag und somit ein noch höherer interner Carbonator-Feststoffumlauf ergeben.

Etwa 590 kg/h an Feststoff verlassen das Wirbelschichtsystem des Carbonators mit dem CO₂-armen Gasstrom durch den Zyklon. Dieser Feststoffstrom, der sich größtenteils aus staubförmigen Bestandteilen zusammensetzt, wird im Filter aus dem Gasstrom abgetrennt. Tabelle 5-8 fasst die Ergebnisse des Feststoffumlaufs zusammen.

Tabelle 5-8: Berechnungsergebnisse Normbetrieb

		Carbonator (bei 650 °C)	Calciner* (bei 950 °C)	Calciner** (bei 950 °C)
Gasgeschw.	m/s	5,5	5,5	8,1
$\dot{V}_{RG}$	m ³ (i.B.)/h	55.763	27.278	40.086
Feststoffaustrag	kg/h	152.097	78.575	163.546
interner Um- lauf	kg/h	110.485	39.729	124.701
$\dot{m}_{FS,umlaufend}$	kg/h	40.976	38.422	38.422

(* = Berechnung mit Volumenstrom am Calcinerintritt;

** = Berechnung mit Volumenstrom am Calciner Austritt)

Im Carbonator werden gemäß Vorgabe 80 % des zugeführten CO₂ abgeschieden (3.187 kg/h von 3.984 kg/h). Der CO₂-Anteil im Rauchgas verringert sich von 12,3 Vol.-% im Rauchgas, das der Pilotanlage zugeführt wird, auf 2,7 Vol.-% im CO₂-armen Carbonatorabgas am Austritt der 20 MW_{th}-Anlage. Die vollständige Zusammensetzung des Carbonatorabgases ist in Tabelle 5-9 aufgeführt.

Im Calciner wird das Sorbens bei 950 °C regeneriert. Die Bereitstellung der Wärme, die zur Kalzinierung, zur Aufheizung des aus dem Carbonator mit 650 °C transferierten Feststoffstroms und des mit Umgebungstemperatur zugeführten Make-up-Stroms sowie zur Aufwärmung des Sauerstoffs und des Rezirkulationsgases auf die Betriebstemperatur des Calciners benötigt wird, erfolgt durch die Verbrennung von Steinkohle. Im stationären Normbetrieb müssen dafür etwa 1.650 kg/h an Kohle (Kohlezusammensetzung gemäß Tabelle 5-5) umgesetzt werden, was einer thermischen Leistung des Calciners von 10,9 MW_{th} entspricht. Unter den in den Kapiteln 5.1.2 und 5.1.3 getroffenen Annahmen und Vorgaben werden zur Verbrennung der Kohle 3.322 kg/h an Sauerstoff benötigt.

Die errechnete Calcinerleistung von 10,9 MW_{th} (48 % der Gesamtleistung) ist im Verhältnis zur Leistung des vorgeschalteten Kraftwerks von 12 MW_{th} (52 % der Gesamtleistung) sehr groß. Dies ist vor allem auf die getroffenen Annahmen zurückzuführen und dem eigentlichen Einsatzzweck der Pilotanlage geschuldet, nämlich der Weiterentwicklung der Carbonate Looping Technologie zur CO₂-Abscheidung in einem Anlagentyp der nächsten Entwicklungsstufe

anstatt einer energetischen Optimierung der Pilotanlage. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass Annahmen bewusst konservativ, bewusst ungünstig und mit viel Optimierungspotential getroffen wurden. Unter Ausschöpfung dieses Potentials lässt sich die Calcinerleistung im Vergleich zur Leistung des vorgeschalteten Kraftwerks, wie in Kapitel 6 gezeigt wird, deutlich reduzieren.

Tabelle 5-9: Zusammensetzung Carbonator- und Calcinerabgas am Austritt der Pilotanlage im Normbetrieb

		Carbonatorabgas am Austritt Pilot- anlage (feucht)	Calcinerabgas am Austritt Pilotanlage (feucht)	Calcinerabgas am Austritt Pilotanlage (trocken)
CO ₂	Vol.-%	2,72	72,31	92,48
N ₂	Vol.-%	80,06	2,64	3,38
O ₂	Vol.-%	5,34	3,22	4,12
H ₂ O	Vol.-%	11,88	21,83	0,03

Das Rezirkulations-O₂-Mischgas, das dem Calciner mit einer berechneten (Misch-) Temperatur von 311 °C zugeführt wird, erfährt durch die Temperaturerhöhung auf 950 °C eine Volumenzunahme auf 27.278 m³(i.B.)/h (Tabelle 5-8). Unter Berücksichtigung der vorgegebenen Auslegungsleerrohrgeschwindigkeit von 5,5 m/s berechnet sich eine (Auslegungs-) Querschnittsfläche des Calciners von 1,32 m² und unter der Annahme, dass der Riser des Calciners zylinderförmig ausgeführt wird, ein Durchmesser von 1,38 m. Zur Auslegung der Calcinergeometrie wird jedoch nur der Volumenstrom am Calcinereintritt berücksichtigt, der lediglich aus Sauerstoff und Rezirkulationsgas besteht. Dabei wird ignoriert, dass bei der Verbrennung von Kohle im Calciner (überwiegend) CO₂ und Wasserdampf entstehen und außerdem durch die Kalzinierung des Sorbens eine zusätzliche Menge an CO₂ freigesetzt wird. Daher verlässt den Calciner ein wesentlich größerer Gasvolumenstrom (40.086 m³(i.B.)/h) im Vergleich zum Volumenstrom am Calcinereintritt. Wird die zuvor berechnete Querschnittsfläche des Calciners zugrunde gelegt, dann verlässt der Gasstrom den Calciner mit einer Geschwindigkeit von ca. 8,1 m/s. Wird der Feststoffaustrag aus dem Calciner unter Berücksichtigung des Volumenstroms am Calcinereintritt bei 950 °C berechnet, ergibt sich ein Austrag von ca. 78 t/h. Etwa 38 t/h davon werden zum Carbonator transferiert, der interne Feststoffumlauf im Calciner beträgt knapp 40 t/h. Wird der Gasvolumenstrom am Reaktorausstritt zur Berechnung des Feststoffaustrags zugrunde gelegt, erhöht sich

der Gesamtaustrag auf knapp 164 t/h. Dadurch errechnet sich ein interner Feststoffumlauf im Calciner von etwa 125 t/h, während sich der zum Carbonator transferierte Feststoffstrom nicht ändert. Tabelle 5-8 fasst die Ergebnisse der berechneten Feststoffströme zusammen. In der Realität werden sich im Calciner Werte für Gasgeschwindigkeit und Feststoffaustrag ergeben, die zwischen den beschriebenen Extremfällen liegen. Da ein Großteil der CO₂-Freisetzung durch die Kalzinierung und ein Großteil der Abgasentstehung durch die Kohleverbrennung in der dichten Phase der Wirbelschicht stattfindet, wird der tatsächliche Austrag und die tatsächliche Gasgeschwindigkeit deutlich näher an den berechneten Werten liegen, die sich unter Berücksichtigung des Volumenstroms am Calcinaustritt ergeben.

Im Normbetrieb werden zusammen mit dem CO₂-reichen Abgas etwa 420 kg/h an Feststoff über den Calcinerzyklon aus dem Wirbelschichtsystem ausgetragen. Unter Berücksichtigung von Kalzinierung und Karbonisierung in den Reaktoren ist der kontinuierlich dem Wirbelschichtsystem zugeführte Massenstrom an Make-up größer als der Feststoffmassenstrom, der über die beiden Wirbelschichtzyklone kontinuierlich aus dem Wirbelschichtsystem ausgetragen wird und dem System somit verloren geht. Um das Inventar im Wirbelschichtsystem konstant zu halten, muss eine zusätzliche Menge an Feststoff aus dem System abgezogen werden (15 in Abbildung 5-6, vgl. Abschnitt 5.2.1). Dieser notwendige Feststoffabzug berechnet sich für den Normbetrieb zu etwa 50 kg/h. Der zwischen den Reaktoren umlaufende Feststoffmassenstrom enthält einen aus Gips und Asche bestehenden „Inertanteil“ in Höhe von etwa 5 %.

Abbildung 5-7 zeigt einen Ausschnitt aus Abbildung 5-6 unter besonderer Beachtung der Wärmeübertrager (WÜ), die mit WÜ1 – WÜ5 gekennzeichnet sind. Im Fließbettkühler (WÜ1) wird der Feststoffstrom, der vom Calciner in den Carbonator transferiert wird, im Normbetrieb von 950 °C auf 636 °C abgekühlt. Dadurch wird gewährleistet, dass sich, unter Berücksichtigung der durch die exotherme Reaktion im Carbonator freigesetzten Wärme, im Carbonator eine Betriebstemperatur von 650 °C einstellt. Im Fließbettkühler wird im Normbetrieb eine Wärmeleistung von etwa 3,3 MW_{th} übertragen.

Um die maximal zulässige Betriebstemperatur des Filters nicht zu überschreiten, wird in Rauchgaskühler WÜ2 das CO₂-arme Abgas, das den Carbonator mit 650 °C verlässt, auf 160 °C abgekühlt. Dabei wird eine Wärmemenge mit einer Leistung von etwa 3 MW_{th} aus dem Carbonatorabgas abgeführt.

Der aus dem Wirbelschichtsystem abgezogene Feststoffstrom wird in WÜ5 von 650 °C auf 160 °C abgekühlt. Im Normbetrieb wird unter den getroffenen Annahmen eine verhältnismä-

ßig kleine Feststoffmenge aus dem Wirbelschichtsystem abgezogen (wie zuvor beschrieben ca. 50 kg/h). Die in WÜ5 übertragene Wärmeleistung beträgt daher lediglich 0,1 MW_{th}. Aufgrund der geringen Wärmeleistung soll die übertragene Wärme nicht zur Dampferzeugung genutzt werden (vgl. Abschnitt 5.1.3).

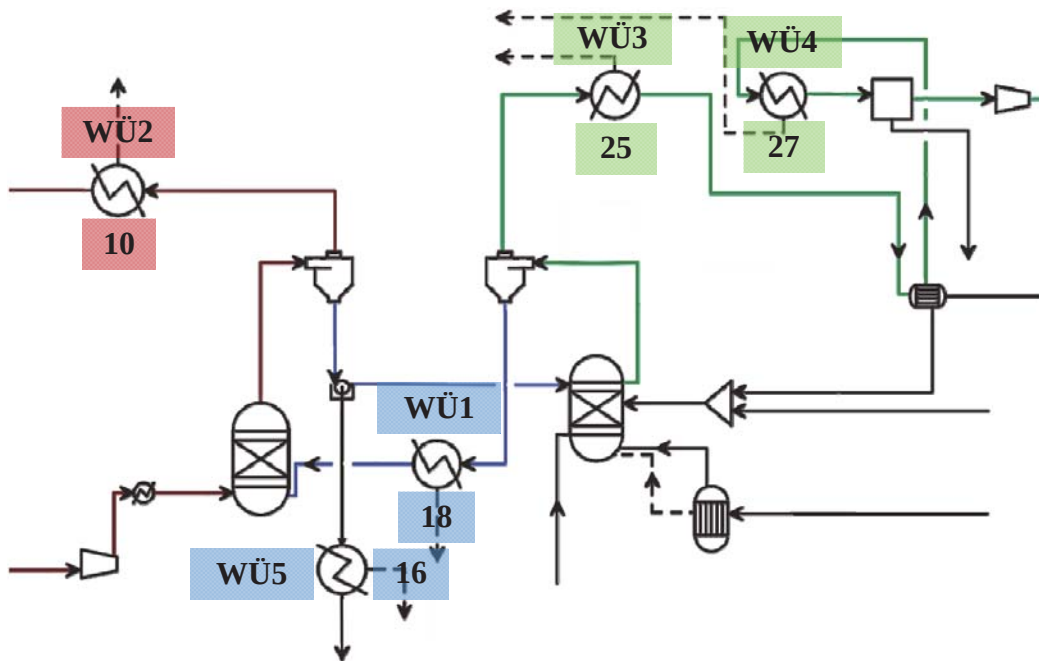


Abbildung 5-7: Relevante Wärmeübertrager Pilotanlage

Das Calcinerabgas wird zunächst in Wärmeübertrager WÜ3 von 950 °C auf 470 °C und dann in WÜ4, der dem Rezirkulationsgasvorwärmer nachgeschaltet ist, von 358 °C auf die maximal zulässige Betriebstemperatur des Filters von 160 °C abgekühlt. Dabei werden Wärmeleistungen von etwa 2,7 MW_{th} bzw. ca. 1 MW_{th} übertragen, die zur Dampferzeugung genutzt werden können. Tabelle 5-10 fasst die in den Wärmeübertragern WÜ1 – WÜ5 übertragenen Wärmeleistungen sowie die primärseitigen Eintritts- und Austrittstemperaturen zusammen.

Tabelle 5-10: Übertragene Wärmeleistungen Normbetrieb

		WÜ1	WÜ2	WÜ3	WÜ4	WÜ5
Temperatur Eintritt WÜ	°C	950	650	950	358	650
Temperatur Austritt WÜ	°C	636	160	470	160	160
Wärmeleistung WÜ	MW _{th}	3,29	2,98	2,71	0,96	0,01

Das Calcinerabgas, das die Pilotanlage verlässt und der GPU zugeführt wird, enthält einen CO₂-Anteil von mehr als 72 Vol.-% im feuchten Zustand und von mehr als 92 Vol.-%, nachdem das im Abgas enthaltene Wasser auskondensiert wurde. Die vollständige Gaszusammensetzung des Calcinerabgases beim Verlassen der Pilotanlage im feuchten sowie im trockenen Zustand ist in Tabelle 5-9 aufgeführt.

Die CO₂-Gesamtabscheideeffizienz, die sowohl die CO₂-Abtrennung im Carbonator als auch das bei der Oxyfuel-Verbrennung im Calciner entstehende CO₂ berücksichtigt, berechnet sich nach Gleichung (3.8) für den Auslegungsfall bzw. den Normbetriebszustand zu 90,29 %.

5.2.4 Wärmetechnische Integration Pilotanlage in Block 6

Die Wärme der Gas- und Feststoffströme des Carbonate Looping Prozesses soll, soweit möglich und sinnvoll einsetzbar, zur Dampferzeugung genutzt werden. Wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, soll der produzierte Dampf mit einer Temperatur von 530 °C und einem Druck von 19,2 bar in die am GKM existierende Dampfsammelschiene gegeben werden. In der Realität kann der Dampf aus der Sammelschiene in sämtlichen Maschinen, die an die Dampfsammelschiene angeschlossen sind, zur Stromerzeugung bzw. Fernwärmebereitstellung genutzt werden. Im Folgenden wird allerdings ausschließlich die Verstromung des Dampfes über den Wasser-Dampf-Kreislauf von Block 6 und insbesondere die Verstromung des Mittel- und Niederdruckdampfes in Maschine 17 betrachtet (vgl. Abbildung 5-1 und Kapitel 5.1.1).

Über die energetische Bilanzierung des Carbonate Looping Prozesses wurden für den Normbetrieb der Pilotanlage die Wärmeleistungen bzw. die Wärmemengen ermittelt, die in den Wärmeübertragern WÜ1 – WÜ5 aus den Stoffströmen abgeführt werden müssen (vgl. Tabelle 5-10) und zur Dampfproduktion eingesetzt werden können. Mit Hilfe eines in Ebsilon® erstellten Modells wird die Dampferzeugung in der Pilotanlage simuliert. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturniveaus der Stoffströme erfolgt die Berechnung der Dampfprodukti-

on in der Simulation in drei Dampferzeugern. Dampferzeuger 1 entspricht Wärmeübertrager WÜ1, Dampferzeuger 2 entspricht Wärmeübertrager WÜ2. Dampferzeuger 3 setzt sich aus den Wärmeübertragern WÜ3 und WÜ4 zusammen. Zur Dampferzeugung wird Kondensat mit einer Temperatur von 140 °C und einem Druck von 30 bar eingesetzt. Durch Kondensattemperaturen von deutlich über 100 °C wird rauchgasseitige Kondensation, die zu schwerwiegenden Schäden durch Korrosion und somit zu Beeinträchtigungen des betrieblichen Ablaufs führen kann, vermieden. Der Dampf am Austritt der Dampferzeuger hat eine Temperatur von 530 °C und einen Druck von 19,2 bar.

Die in der Prozessbilanzierung in Aspen Plus® errechneten Wärmemengen, die zur Dampferzeugung eingesetzt werden sollen, werden über eine Excel®-Schnittstelle an das Ebsilon®-Modell übergeben. Unter Berücksichtigung der vorgegebenen Kondensattemperatur, der Dampftemperatur sowie des Drucks stellen Regler für jeden Dampferzeuger die benötigte Kondensat- und somit die erzeugte Dampfmenge auf der Primärseite so ein, dass die übertragene Wärme vollständig zur Dampferzeugung genutzt wird und die vorgegebenen Dampfparameter entsprechend erreicht werden. Über die Vorgabe der sekundärseitigen Temperaturen am Eintritt und am Austritt der Dampferzeuger wird sichergestellt, dass keine unzulässigen Zustände, d.h. keine Pinch-Point-Verletzungen, in den Wärmeübertragern / Dampferzeugern auftreten.

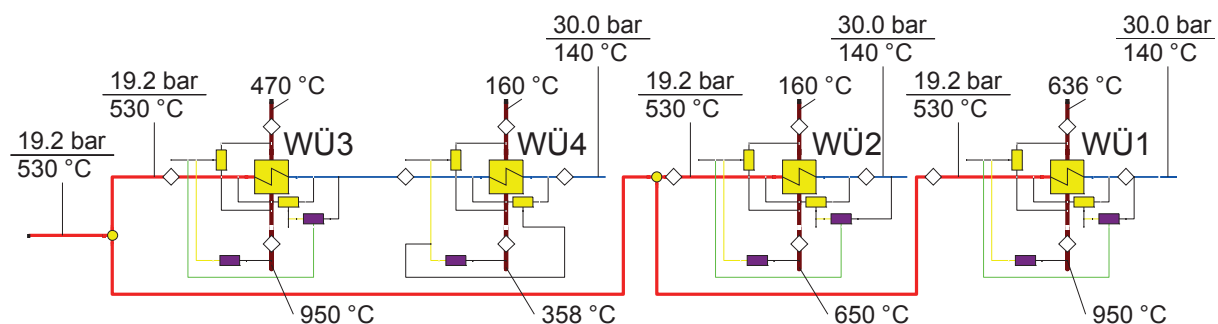


Abbildung 5-8: Dampferzeugung 20 MW_{th}-Pilotanlage in Ebsilon® im Normbetrieb

In WÜ1 und WÜ2 wird zunächst das unterkühlte Kondensat auf Verdampfungstemperatur vorgewärmt, anschließend vollständig verdampft und die produzierte Dampfmenge abschließend auf 530 °C überhitzt. WÜ3 und WÜ4 werden so verschaltet, dass die in WÜ4 übertragene Wärme zur Aufheizung des unterkühlten Kondensats und zur Teilverdampfung genutzt wird, während die weitere, vollständige Verdampfung des Kondensats und die Überhitzung

des Dampfes in WÜ3 erfolgt. Die in den drei Dampferzeugern produzierte Dampfmenge wird anschließend zusammengeführt. Abbildung 5-8 zeigt die Schaltung der Dampferzeugung in der Pilotanlage sowie Temperaturen und Drücke für den Normbetrieb.

Die in der Pilotanlage produzierte Gesamtdampfmenge wird im Ebsilon®-Modell, wie es auch für die tatsächliche Ausführung geplant ist, in Block 6 dem Dampf nach der Zwischenüberhitzung und vor dem Eintritt in den Mitteldruckteil der Dampfturbine zugeführt (Abbildung 5-9) und zur Stromerzeugung genutzt.

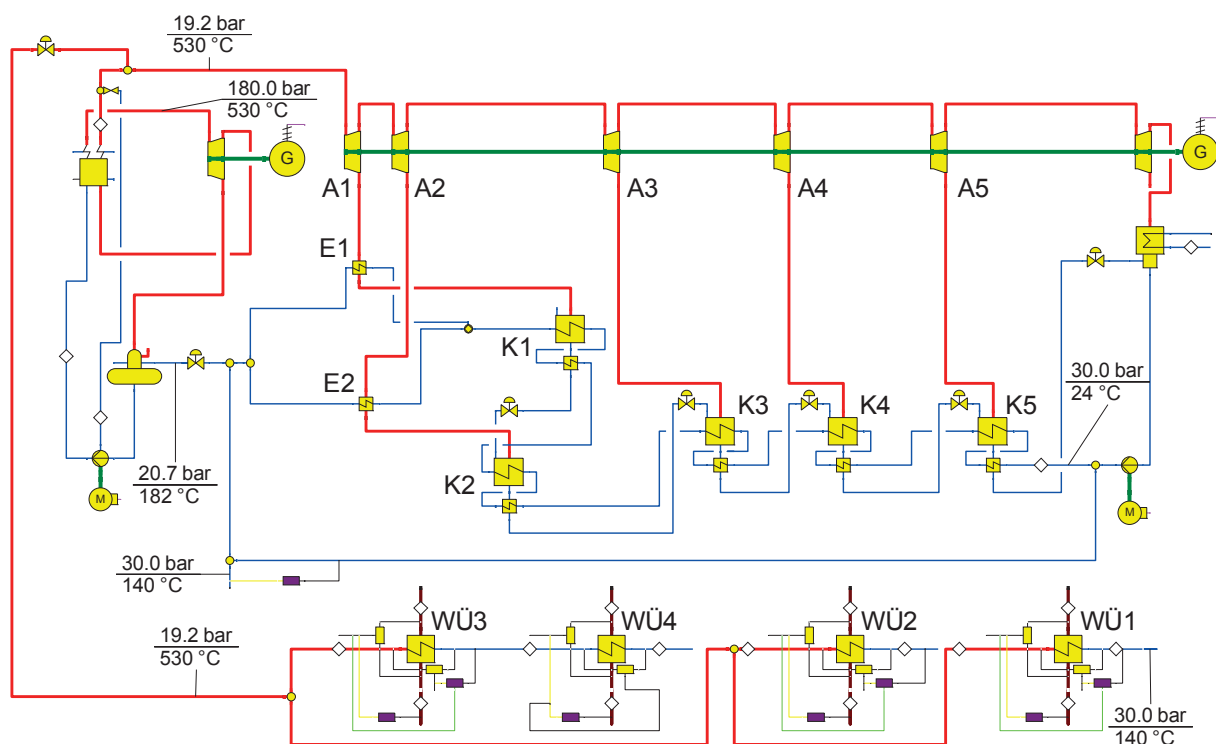


Abbildung 5-9: Verschaltung Block 6 und 20 MW_{th}-Pilotanlage in Ebsilon®

Die Entnahme des zur Dampferzeugung in der Pilotanlage benötigten Kondensats aus Block 6 erfolgt an zwei Stellen, unmittelbar hinter der Kondensatpumpe sowie hinter der letzten Kondensatvorwärmstufe vor dem Eintritt in den Speisewasserbehälter. Die beiden Ströme werden über einen Regler so berechnet bzw. eingestellt, dass die Temperatur des Kondensats beim Eintritt in die Dampferzeuger der Pilotanlage 140 °C beträgt und die aus Block 6 entnommene Kondensatmenge der in der Pilotanlage erzeugten Dampfmenge entspricht.

5.2.5 Ergebnisse wärmetechnische Integration Normbetrieb

Ausgehend von der Blockberechnung ohne Integration der Pilotanlage aus Kapitel 5.1.1 werden zunächst für den Normbetrieb wasserdampf-seitige Zustände und Parameter unter Berücksichtigung des in Block 6 und der 20 MW_{th}-Pilotanlage produzierten Dampfes berechnet. Im nächsten Schritt wird dann untersucht, welche elektrische Mehrleistung sich durch die Nutzung der Wärme des Carbonate Looping Prozesses der Pilotanlage ergibt. Abschließend wird die Effizienz der Verstromung des in der Pilotanlage erzeugten Dampfes betrachtet.

In WÜ1 wird der Feststoffstrom abgekühlt, um die Betriebstemperatur im Carbonator auf 650 °C zu regeln. Dabei wird Wärme mit einer Leistung von 3,29 MW_{th} in den Wasserdampf-Kreislauf übertragen. Die übertragene Wärme reicht aus, um 1,116 kg/s Kondensat, das mit 140 °C dem Wärmeübertrager/Dampferzeuger zugeführt wird, vollständig zu verdampfen und auf 530 °C zu überhitzen. Bei identischen Kondensat- und Dampfparametern wird in WÜ2 1,011 kg/s Dampf produziert. In Dampferzeuger 3, der aus WÜ3 und WÜ4 besteht, sind es 1,245 kg/s an Dampf. Die Werte sind in Tabelle 5-11 aufgeführt.

Tabelle 5-11: Leistungen Wärmeübertrager und erzeugte Dampfmenge Normbetrieb

		WÜ1	WÜ2	WÜ3 + WÜ4	Summe
T _{ein} Kondensat	°C	140	140	140	–
T _{aus} Dampf	°C	530	530	530	–
Übertragene Leistung	MW _{th}	3,29	2,98	3,66	9,93
Erzeugte Dampfmenge	kg/s	1,116	1,011	1,245	3,372

In der 20 MW_{th}-Pilotanlage wird im Normbetrieb in den drei Dampferzeugern Wärme mit einer Gesamtleistung von 9,93 MW_{th} übertragen (bei einer eingesetzten Brennstoffleistung von 10,9 MW_{th} im Calciner). Dabei werden in Summe 3,372 kg/s Dampf erzeugt und Block 6 zur Verstromung zugeführt. Für die Stromerzeugung in Block 6 errechnet sich daraus eine elektrische (Brutto-) Mehrleistung von 3,20 MW_{el}.

Bei der Berechnung der Bruttostromerzeugung wird der elektrische Eigenbedarf der Carbonate Looping Pilotanlage nicht berücksichtigt. Dieser setzt sich für die Carbonate Looping Technologie aus dem Strombedarf für die Sauerstoffbereitstellung und dem Strombedarf an-

derer Verbraucher der Carbonate Looping Anlage wie Pumpen, Gebläse, Kohleaufbereitung etc. zusammen. Im Folgenden wird zwischen elektrischem Eigenbedarf für Sauerstoffbereitstellung und elektrischem Eigenbedarf „sonstiger“ Verbraucher unterschieden. Die elektrische Leistung der GPU, die von der geforderten CO₂-Reinheit und der CO₂-Verdichtung abhängt, wird in den Betrachtungen nicht berücksichtigt.

Der Strombedarf für die Sauerstoffbereitstellung wird mit 184,4 kWh/t an bereitgestelltem O₂ angesetzt [39]. Bei einer benötigten Sauerstoffmenge von 3.322 kg/h im Normbetrieb (vgl. Abschnitt 5.2.3) berechnet sich für die Sauerstoffbereitstellung eine erforderliche elektrische Leistung von etwa 0,61 MW_{el}. Der elektrische Eigenbedarf für die sonstigen Verbraucher wird in Anlehnung an den in Kapitel 5.1.1 angegebenen Eigenbedarf von Block 6 berechnet. Dazu wird das Verhältnis aus elektrischem Eigenbedarf von Block 6 und in Block 6 eingesetzter Brennstoffleistung gebildet und auf die thermische Leistung des Calciners bezogen. Dieses Vorgehen wird gewählt, da für die Pilotanlage bislang keine Angaben hinsichtlich des Energiebedarfs für die Kohleaufbereitung und den Kohletransport vorliegen. Durch ausschließliche Ermittlung der elektrischen Eigenbedarfswerte für Pumpen und Gebläse der 20 MW_{th}-Anlage würde der tatsächliche elektrische Eigenbedarf unterschätzt. Über die Eigenbedarfsabschätzung berechnet sich für die sonstigen Verbraucher im Normbetrieb eine erforderliche elektrische Leistung von knapp 0,43 MW_{el}. Somit beträgt der komplette elektrische Eigenbedarf der 20 MW_{th}-Pilotanlage etwa 1,04 MW_{el}, also knapp ein Drittel der elektrischen Bruttomehrleistung.

Aus den angegebenen Werten berechnet sich bezogen auf die Calcinerleistung ein theoretischer elektrischer Bruttowirkungsgrad der Carbonate Looping Pilotanlage von 29,34 % und ein theoretischer Nettowirkungsgrad der Verstromung des in der Carbonate Looping Pilotanlage eingesetzten Brennstoffs von 19,79 %. Bei einer elektrischen Nettomehrleistung von etwa 2,2 MW_{el} sinkt der elektrische Nettogesamtwirkungsgrad der aus Block 6 und Pilotanlage bestehenden Gesamtanlage gegenüber dem elektrischen Nettowirkungsgrad von Block 6 um 0,33 %-Punkte von 39,51 % auf 39,18 %. Die Wirkungsgradangaben sind jedoch mit äußerster Vorsicht zu behandeln. Berechnete und angegebene Wirkungsgrade spiegeln zwar den Status quo der 20 MW_{th}-Pilotanlage wider, stellen aber nicht die effizienteste energetische Nutzung dar. Die Weiterentwicklung der Versuchsanlage wird unter Berücksichtigung der Parameter Flexibilität und Minimierung der Investitionskosten ausgelegt, so dass eine breite,

größtechnische Untersuchung des Carbonate Looping Prozesses ermöglicht wird. Die erzeugte Wärme wird unter den angegebenen Umständen so sinnvoll wie möglich genutzt.

5.2.6 Ergebnisse Teillastbetrieb

Nach erfolgter Bilanzierung des Normbetriebs im vorangegangenen Kapitel werden im Folgenden die Ergebnisse der Prozessbilanzierungen der in Kapitel 5.2.2 definierten Lastfälle *LF2* bis *LF7* vorgestellt. Tabelle 5-12 fasst die Ergebnisse der Berechnungen aller für den Betrieb der 20 MW_{th}-Pilotanlage betrachteten Lastfälle des Carbonate Looping Prozesses (*LF1* – *LF7*) zusammen. Tabelle 5-13 beinhaltet für die angegebenen Lastfälle eine Auflistung der Wärmeleistungen, die in den Wärmeübertragern zur Dampferzeugung genutzt werden, sowie die Ergebnisse der wärmetechnischen Integration der Carbonate Looping Pilotanlage in Block 6.

In allen definierten Lastfällen werden im Carbonate Looping Prozess mehr als 90 % des CO₂ abgeschieden und somit CO₂-Gesamtabscheideraten von über 90 % erzielt. Die jeweils mit 80 % vorgegebene CO₂-Abscheiderate im Carbonator wird in jedem Lastfall erreicht. Bei der CO₂-Einbindung im Carbonator wird dabei ferner gewährleistet, dass CO₂ maximal bis zur chemischen Gleichgewichtskonzentration eingebunden wird. Die geringste CO₂-Konzentration im Carbonatorabgas wird mit 1,7 Vol.-% in Lastfall *LF7* erreicht, die chemische Gleichgewichtskonzentration beträgt nach Gleichung (3.6) bei 650 °C 1,2 Vol.-% (vgl. Kapitel 3.6.1).

Um den Austrag aller Feststoffpartikel aus dem Carbonator, also auch den Austrag der größten rekarbonierten CaCO₃-Partikel (Partikeldichte ca. 2.100 kg/m³) zu gewährleisten, wird eine minimale Leerrohrgeschwindigkeit von 3,75 m/s benötigt. Der Rauchgasstrom, der aus dem vorgeschalteten Kraftwerk zur CO₂-Abscheidung in den Carbonator geführt wird, reicht in den Lastfällen *LF5*, *LF6*, und *LF7* nicht aus, um im Carbonator, der gemäß Auslegung einen Querschnitt von 2,82 m² aufweist (vgl. Kapitel 5.2.3), die erforderliche Gasgeschwindigkeit zu erzielen. Zur Vergrößerung des Volumenstroms, der dem Carbonator zugeführt wird, und somit zur Steigerung der Gasgeschwindigkeit im Carbonator wird CO₂-armes Carbonatorabgas in den Carbonator rezirkuliert (vgl. Kapitel 5.2.3). Durch die Zusammenführung des Rauchgases des vorgeschalteten Kraftwerks mit dem CO₂-armen Carbonatorabgas wird das Kraftwerksrauchgas „verdünnt“, d.h. der volumenmäßige CO₂-Anteil im Rauchgas

sinkt. Dies hat aber keinen Einfluss auf die abzuscheidende Menge an CO₂, da sich der CO₂-Massenstrom im Rauchgas, das dem Carbonator zugeführt wird, nicht verringert.

Tabelle 5-12: Ergebnisse I Lastfälle Carbonate Looping Pilotanlage

Lastfall		LF1	LF2	LF3	LF4	LF5*	LF6*	LF7*
CO ₂ -Abscheide- rate (gesamt)	%	90,29	90,38	90,15	90,30	90,30	90,15	90,27
Th. Leistung Calcinier	MW _{th}	10,90	8,45	8,20	8,23	5,80	5,86	4,80
$\dot{m}_{Kohle}$	kg/h	1.649	1.278	1.240	1.245	877	886	727
$\dot{m}_{O_2}$	kg/h	3.322	2.574	2.498	2.507	1.766	1.784	1.463
$\dot{v}_{Gas,Carb.}$	m/s	5,5	4,12	4,12	4,12	3,75*	3,75*	3,75*
Feststoffaustrag Carbonator	t/h	152,1	84,3	84,3	84,3	68,7	68,7	68,7
Interner Umlauf Carbonator	t/h	110,5	53,5	55,6	53,2	46,6	48,9	50,9
$\dot{m}_{FS,umlauf,Carb.}$	t/h	41,0	30,1	28,0	30,6	21,7	19,1	17,4
$\dot{v}_{Gas,Calc.}^{**}$	m/s	8,1	6,3	6,1	6,1	4,3	4,4	3,6
Feststoffaustrag Calcinier**	t/h	163,5	105,7	101,1	100,3	51,3	53,6	35,1
Interner Umlauf Calcinier**	t/h	124,7	77,0	74,5	71,2	30,7	35,3	18,6
$\dot{m}_{FS,umlauf,Calc.}$	t/h	38,4	28,4	26,3	28,7	20,4	18,1	16,4

(* = inkl. rezirkuliertem Carbonatorabgas; ** = Berechnung mit Volumenstrom am Calcineraustritt)

In jedem der betrachteten Lastfälle wird im Carbonator wesentlich mehr Feststoff ausgetragen, als vom Carbonator zum Calciner transferiert wird. Das Verhältnis im Carbonator zwischen internem Feststoffumlauf und Feststoff, der zum Calciner überführt wird, schwankt zwischen 1,74 in *LF4* und 2,93 in *LF7*. Das bedeutet, dass jeweils eine größere Feststoffmenge im Carbonator intern zirkuliert als zum Calciner transferiert wird, was einen positiven Einfluss auf die Feststoffverweilzeit im Carbonator hat.

Auch im Calciner ist für jeden der betrachteten Lastfälle gewährleistet, dass ausreichend Feststoff ausgetragen wird, um sowohl die Feststoffmenge, die im Carbonator benötigt wird und zu diesem transferiert werden muss, als auch einen ausreichenden internen Feststoffumlauf sicherzustellen. Legt man den Volumenstrom am Calcineraustritt der Berechnung zugrunde (vgl. Abschnitt 5.2.3), variiert das Verhältnis aus internem Umlauf und der zum Carbonator transferierten Feststoffmenge zwischen 3,25 im Lastfall *LF1* (Auslegungslastfall) und 1,13 im Minimallastfall *LF7*. Die intern im Calciner zirkulierende Feststoffmenge ist somit stets größer als die zum Carbonator überführte.

Die thermische Calcinerleistung sinkt im Teillastbetrieb. Unter den getroffenen Annahmen steigt jedoch mit abnehmender Last der Anteil der thermischen Calcinerleistung an der thermischen Leistung der Gesamtanlage, die aus Carbonate Looping Anlage und vorgeschaltetem Kraftwerk besteht. Im 40%igen Teillastbetrieb (*LF7*) sind die thermische Leistung des vorgeschalteten Host-Kraftwerks und die des Calciners nahezu identisch.

Anhand der Lastfälle *LF2*, *LF3* und *LF4* bzw. *LF5* und *LF6* lässt sich der Einfluss der Menge an Make-up CaCO_3 , die dem Prozess zugeführt wird, und der Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 auf die Prozessparameter sowie die thermischen und elektrischen Leistungen verdeutlichen. Dieser Einfluss soll im Folgenden besonders für die drei 75 %-Lastfälle *LF2*, *LF3* und *LF4* betrachtet werden.

Ausgehend von Lastfall *LF2* (Make-up-Rate: 1.500 kg/h; Konversionsrate CaO zu CaCO_3 : 11,25 %) wird in Lastfall *LF3* bei gleicher Make-up-Rate die Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 auf 12,14 % erhöht. Als Konsequenz sinkt der zwischen den Reaktoren ausgetauschte Feststoffstrom, da im Carbonator aufgrund der erhöhten CO_2 -Einbinderate von CaO eine geringere Feststoff- bzw. CaO -Menge benötigt wird, um dieselbe Menge an CO_2 zu absorbieren. Durch den verringerten, zwischen den Reaktoren ausgetauschten, Feststoffmassenstrom wird im Fließbettkühler WÜ1 eine kleinere Wärmemenge übertragen. Daher sinkt sowohl die in diesem Dampferzeuger produzierte Dampfmenge als auch die elektrische Bruttomehrleistung

in Block 6. Positiv macht sich die Verringerung des Feststoffstroms im Calciner bemerkbar. Zwar bleibt die benötigte Kalzinierungswärme konstant, da in *LF3* dieselbe Menge an CO_2 im Carbonator wie in *LF2* eingebunden wird. In *LF3* wird jedoch im Calciner im Vergleich zu *LF2* eine geringere Feststoffmenge von 650 °C auf 950 °C erwärmt, so dass zur Bereitstellung der dafür benötigten Wärme eine geringere Kohlemenge verbrannt und somit eine geringere Sauerstoffmenge zur Verbrennung bereitgestellt werden muss. Der elektrische Eigenbedarf in *LF3* sinkt gegenüber *LF2*.

Tabelle 5-13: Ergebnisse II Lastfälle Carbonate Looping Pilotanlage

Lastfall		<i>LF1</i>	<i>LF2</i>	<i>LF3</i>	<i>LF4</i>	<i>LF5</i>	<i>LF6</i>	<i>LF7</i>
<i>P</i> _{übertragen} WÜ1	MW _{th}	3,29	2,42	2,25	2,46	1,26	1,06	0,63
<i>P</i> _{übertragen} WÜ2	MW _{th}	2,98	2,23	2,23	2,23	2,06	2,05	2,07
<i>P</i> _{übertragen} WÜ3 + WÜ4	MW _{th}	3,66	2,85	2,78	2,75	1,95	1,99	1,62
<i>P</i> _{übertragen} WÜ1 bis WÜ4	MW _{th}	9,93	7,50	7,26	7,45	5,27	5,11	4,32
elektrische Mehrleistung Block 6 (brutto)	MW _{el}	3,20	2,38	2,31	2,37	1,65	1,60	1,33
Eigenbedarf O ₂ - Bereitst.	MW _{el}	0,614	0,476	0,462	0,463	0,326	0,330	0,270
Eigenbedarf sonst. Verbr.	MW _{el}	0,428	0,338	0,329	0,329	0,262	0,266	0,243
Eigenbedarf CL-Anlage	MW _{el}	1,04	0,81	0,79	0,79	0,59	0,60	0,51
elektrische Mehrleistung Block 6 (netto)	MW _{el}	2,16	1,57	1,52	1,58	1,06	1,01	0,82

In *LF4* wird die Make-up-Rate auf 1.200 kg/h reduziert, während die Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 mit 11,25 % gegenüber *LF2* konstant gehalten wird. Durch die reduzierte Make-up-Rate muss gegenüber *LF2* in *LF4* eine geringere Menge an „frischem“ CaCO_3 kalzinieren werden, so dass die für die Regenerierung des Sorbens benötigte Wärmemenge im Ver-

gleich zu *LF2* sinkt. Zur Wärmebereitstellung muss eine kleinere Kohlemenge verbrannt werden und somit sinkt die thermische Leistung des Calciners in *LF4* gegenüber *LF2*. Da zur Verbrennung auch eine geringere Menge an Sauerstoff erforderlich ist, sinkt der elektrische Eigenbedarf ebenfalls.

Im Vergleich zu *LF3* muss in *LF4* aufgrund der niedrigeren Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 eine größere Feststoffmenge vom Calciner in den Carbonator transferiert werden, um dort dieselbe CO_2 -Menge einbinden zu können. Die Leistung der in WÜ1 übertragenen Wärme ist für *LF4* folglich höher als für *LF3* ($2,46 \text{ MW}_{\text{th}}$ in *LF4* im Vergleich zu $2,25 \text{ MW}_{\text{th}}$ in *LF3*), und es wird in diesem Dampferzeuger eine größere Dampfmenge produziert. Die Bruttomehrleistung in Block 6 beträgt für *LF4* $2,37 \text{ MW}_{\text{el}}$ gegenüber $2,31 \text{ MW}_{\text{el}}$ in *LF3*. Bei einem ähnlich hohen elektrischen Eigenbedarf beträgt die Nettomehrleistung für Block 6 in *LF4* $1,58 \text{ MW}_{\text{el}}$, während sie in *LF3* $1,52 \text{ MW}_{\text{el}}$ beträgt. Die geringere Make-up-Menge hat also unter den getroffenen Annahmen einen positiveren Einfluss auf die Effizienz der Pilotanlage als eine Erhöhung der Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 . Diese Tatsache wird durch den Vergleich der Ergebnisse von *LF5* und *LF6* bestätigt.

6 Optimierung der Carbonate Looping Pilotanlage

Bei der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Auslegung der 20 MW_{th}-Pilotanlage wurden vier grundlegende Vorgaben berücksichtigt. Erstens sollten die im Betrieb der 1 MW_{th}-Versuchsanlage gewonnenen Erkenntnisse die Grundlage für die Weiterentwicklung der Carbonate Looping Technologie auf der nächsten Entwicklungsstufe bilden. Zweitens sollte die Erprobung von Carbonate Looping in der Pilotanlage und somit der Betrieb der Pilotanlage auch unter extrem ungünstigen Betriebsbedingungen sichergestellt werden. Aus diesem Grund erfolgten die Auslegung und die Annahme und Vorgabe von Parametereigenschaften äußerst konservativ. Drittens sollte die Pilotanlage ein größtmögliches Maß an Flexibilität und Variationsmöglichkeiten aufweisen, um den Einfluss möglichst vieler Parameter auf den Prozess untersuchen und die Carbonate Looping Technologie im Hinblick auf eine großtechnische Anwendung weiterentwickeln zu können. Viertens sollte bei allen Überlegungen hinsichtlich der Auslegung stets versucht werden, die Investitionskosten zu begrenzen und somit den Bau der Anlage zu ermöglichen. Unter Berücksichtigung dieser wesentlichen Vorgaben wurde bewusst auf eine energetische Optimierung der Pilotanlage verzichtet. Zwar wird die Wärme des Carbonate Looping Prozesses in der Pilotanlage nach durchgeführter Aufwand- / Nutzen-Abwägung so sinnvoll wie unter diesen Umständen möglich genutzt, das energetische Potential des Carbonate Looping Verfahrens wird aber nicht vollständig ausgeschöpft und führt zu einer verminderten Effizienz der CO₂-Abscheidetechnologie in der Pilotanlage.

In den folgenden Abschnitten wird untersucht, welche Optimierungsmöglichkeiten sich für die Pilotanlage ergeben und wie sich die Umsetzung des Optimierungspotentials auf die Effizienz der Carbonate Looping Technologie sowie auf die Stromerzeugung im angeschlossenen Kraftwerksblock auswirkt. Abschließend werden die Optimierungsmöglichkeiten hinsichtlich ihrer sinnvollen Umsetzbarkeit in der Realität bewertet.

6.1 Wärme- und prozesstechnische Optimierung der Pilotanlage

Die wärme- und prozesstechnische Optimierung der Carbonate Looping Pilotanlage erfolgt in Anlehnung an die in Kapitel 5 vorgestellte Auslegung des Normbetriebszustands, der als Referenz für die folgenden Untersuchungen dient. Ausgehend von diesem Normbetrieb wird zunächst jede Optimierungsmaßnahme einzeln untersucht und mit dem Referenzfall vergli-

chen. Die Bewertung jeder Optimierungsmaßnahme erfolgt im Hinblick auf die thermische Leistung des Calciners, d.h. die im Calciner erforderliche Kohlemenge, und im Hinblick auf den Sauerstoffbedarf im Calciner, der für einen Großteil des elektrischen Eigenbedarfs der Carbonate Looping Anlage verantwortlich ist (vgl. Kapitel 5.2.5). Unter Berücksichtigung dieser Bewertungskriterien wird die verhältnismäßige Verbesserung gegenüber dem Referenzfall ermittelt. Die Ergebnisse der Optimierungsmaßnahmen werden abschließend in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Abbildung 6-1 zeigt die Positionen im Prozessmodell, an denen Optimierungseingriffe vorgenommen wurden. Die gleiche Abbildung in vergrößerter Darstellung befindet sich in Anhang C.

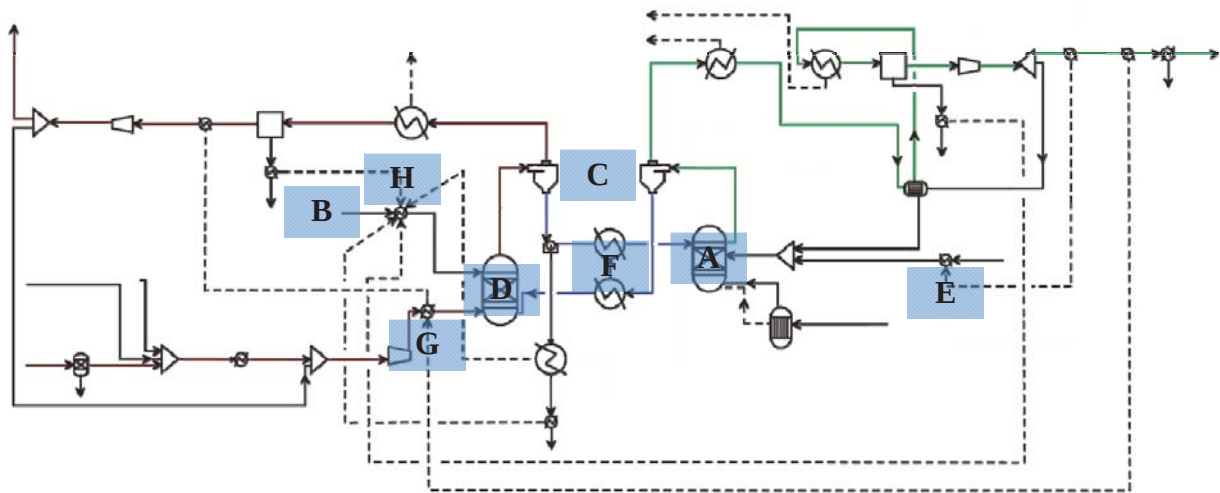


Abbildung 6-1: Prozess- und wärmetechnisches Optimierungspotential der 20 MW_{th}-Pilotanlage

A – Betriebstemperatur Calciner 900 °C

Die Betriebstemperatur im Calciner wird von 950 °C im Referenzfall auf 900 °C reduziert. Diese Temperatur hat sich in der 1 MW_{th}-Versuchsanlage als geeignet erwiesen und wird auch in sonstigen Quellen, z.B. in [5], als Kalzinierungstemperatur empfohlen.

Die Absenkung der Betriebstemperatur des Calciners hat zur Folge, dass zur Aufheizung der in den Calciner eintretenden Stoffströme auf Betriebstemperatur eine geringere Wärmemenge erforderlich ist. Neben einer Verringerung der benötigten Kohlemenge im Calciner um 170 kg/h reduziert sich auch der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoffbedarf von 3.322 kg/h im Normbetrieb auf etwa 2.978 kg/h. Gegenüber dem Referenzfall sinken die

thermische Leistung des Calciners, der Kohle- sowie der Sauerstoffbedarf jeweils um etwa 10,4 %.

B – Make-up-Aufgabe in Carbonator

Anstelle der Make-up-Dosierung in den Calciner erfolgt die Make-up-Aufgabe nun in den Carbonator. Dies ist vorteilhaft, da ein Teil der Wärme, die bei der exothermen Karbonisierungsreaktion im Carbonator freigesetzt wird, genutzt werden kann, um das Make-up-Material von Raumtemperatur auf eine Temperatur von 650 °C aufzuwärmen. Die für diese Aufwärmung erforderliche Wärmemenge muss also nicht im Calciner durch Verbrennung von Kohle aufgebracht werden. Somit wird die erforderliche Kohle- und Sauerstoffmenge im Calciner reduziert, und die energetische Effizienz des Carbonate Looping Prozesses wird verbessert. Die thermische Leistung des Calciners, der Kohle- und der Sauerstoffbedarf sinken durch diese Maßnahme jeweils um etwa 3,6 %. Die erforderlichen Mengen an Kohle und Sauerstoff sowie die daraus resultierende thermische Leistung des Calciners sind in Tabelle 6-1 angegeben.

C – Reduzierung der Make-up-Rate und Erhöhung der Abscheideeffizienz der Zykclone

Die Abscheideeffizienz der Zykclone wird von 99,6 % auf 99,9 % erhöht, so dass eine kleinere Feststoffmenge mit den Gasströmen über die Zykclone aus dem Wirbelschichtsystem ausgetragen wird. Soll unter den veränderten Bedingungen das Inventar im Wirbelschichtsystem konstant gehalten werden, kann prinzipiell der Feststoffabzug aus den Reaktoren erhöht oder die Zugabe an Make-up verringert werden, wenn Überlegungen hinsichtlich der CO₂-Einbindefähigkeit des Sorbens unberücksichtigt bleiben.

In Kapitel 5.2.6 wurde bereits gezeigt, dass die Reduzierung der Make-up-Rate einen positiven Einfluss auf die energetische Effizienz der Carbonate Looping Anlage hat. Eine geringere Make-up-Menge bedeutet zwar, dass die mittlere Konversionsrate des Sorbens zu CaCO₃ im System sinkt, da eine kleinere Menge an „verbrauchtem“ bzw. deaktiviertem Sorbens aus dem System abgezogen und durch „frisches“ Material ersetzt wird. Als Folge steigt der zwischen den Reaktoren ausgetauschte Feststoffmassenstrom. Gleichzeitig sinkt aber der Energiebedarf für die Erstkalkzinierung, da eine geringere Menge an Make-up CaCO₃ erstkalkziniert werden muss. Neben der Steigerung der Abscheideeffizienz der Zykclone berücksichtigen die folgenden Betrachtungen eine Verringerung der Make-up-Rate um 50 % gegenüber dem Referenzfall, also von 1.500 kg/h auf 750 kg/h.

Durch die Reduzierung der Make-up-Rate und die Verbesserung der Feststoffabscheidung in den Zyklonen sinken die thermische Leistung des Calciners, der Kohle- und der Sauerstoffbedarf jeweils um etwa 3,6 % im Vergleich zum Auslegungsfall. Dadurch werden im Calciner etwa 60 kg/h weniger an Kohle benötigt, und die thermische Leistung des Calciners reduziert sich um ca. 0,38 MW_{th} auf 10,52 MW_{th}. Trotz der verringerten Make-up-Menge muss zum Schließen der Massenbilanz, d.h. um das Inventar im Wirbelschichtsystem konstant zu halten, eine gegenüber dem Auslegungsfall erhöhte Menge an Feststoff aus dem Wirbelschichtsystem abgezogen werden. Durch die Abkühlung einer vergleichsweise größeren Feststoffmenge in WÜ5 steigt die in diesem Wärmeübertrager übertragene Wärmeleistung auf 0,03 MW_{th} an. Als Nebeneffekt der Make-up-Reduzierung sinken die Betriebskosten aufgrund der vergleichsweise geringeren benötigten Kalksteinmenge.

D – Erhöhung der Konversionsrate von CaO zu CaCO₃

In den Auslegungsberechnungen ist bewusst eine sehr niedrige mittlere CO₂-Einbinderate des Sorbens von 11,25 % angenommen worden. Die Konversionsrate stellt sich aufgrund von chemischen, thermischen und mechanischen Einflüssen ein. Nach [76] erscheint eine mittlere Konversionsrate von CaO zu CaCO₃ von 18 % als realistisch und nicht überzogen und soll den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt werden.

Als Folge der Erhöhung der CaO-Konversionsrate zu CaCO₃ auf 18 % werden im Calciner gegenüber dem Auslegungsfall um 15,8 % verringerte Kohle- und Sauerstoffmengen benötigt. Die thermische Leistung des Calciners sinkt somit um etwa 1,7 MW_{th} auf 9,18 MW_{th}, was ebenfalls einer Verringerung von 15,8 % im Vergleich zum Auslegungsfall entspricht.

E – Vorwärmung des Sauerstoffs

Das Abgas des Calciners, das zum Großteil aus CO₂ besteht (vgl. Tabelle 5-6), verlässt die Pilotanlage mit einer Temperatur von 160 °C. Die Wärme des CO₂-reichen Abgases kann genutzt werden, um beispielsweise den Sauerstoff vorzuwärmen, der dem Carbonate Looping System mit Umgebungstemperatur zugeführt wird. Wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben, wird der Sauerstoff mit rezirkuliertem Calcinerabgas, welches eine Temperatur von 450 °C hat, zusammengeführt, bevor das O₂-Rezirkulationsgasgemisch im Referenzfall mit einer Temperatur von 311 °C in den Calciner eintritt. Jede weitere Temperaturerhöhung des O₂-Rezirkulationsgasgemischs, die vor dem Eintritt in den Calciner erfolgt, ist sinnvoll, da die zur Temperaturerhöhung erforderliche Wärmemenge nicht im Calciner aufgebracht werden muss und somit den Kohle- und Sauerstoffbedarf im Calciner senkt. Bei der Vorwärmung ist

jedoch darauf zu achten, dass die Mischtemperatur von Sauerstoff und rezirkuliertem Calcinerabgas aus Gründen der Sicherheit im Umgang mit sauerstoffreichem Gas 350 °C nicht überschreitet (vgl. Abschnitt 5.1.3).

Unter Berücksichtigung der maximalen Temperatur des O₂-Rezirkulationsgasgemischs von 350 °C wird der Sauerstoff mit Wärme des CO₂-reichen Calcinerabgases von Umgebungstemperatur auf ca. 130 °C vorgewärmt. Die übertragene Wärmeleistung beträgt etwa 0,12 MW_{th} und das CO₂-reiche Calcinerabgas wird dabei von 160 °C auf 117 °C abgekühlt. Durch die Sauerstoffvorwärmung verringert sich der Kohlebedarf gegenüber dem Referenzfall um etwa 25 kg/h auf 1.625 kg/h. Gegenüber dem Referenzfall sinken die thermische Leistung des Calciners, der Kohle- sowie der Sauerstoffbedarf jeweils um etwa 1,5 %.

F – Internes System zur Verschiebung der Feststoffwärme

Als Nebeneffekt der CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas des vorgeschalteten Kraftwerks durch Carbonate Looping erhöht sich die elektrische Leistung des Gesamtkraftwerks, wenn Wärme aus dem Carbonate Looping Prozess zur Dampf- und zur Stromerzeugung genutzt wird. Eine Erhöhung der elektrischen Leistung, ein sogenanntes „Repowering“, ist allerdings nicht die primäre Aufgabe der Nutzung der Carbonate Looping Technologie. Es kann sinnvoller sein, die Wärme, die auf einem hohen Temperaturniveau anfällt, in der Carbonate Looping Anlage intern zu nutzen und nicht zur Dampf- und Stromerzeugung einzusetzen. Aus diesem Grund wird untersucht, welche Auswirkungen sich auf den Prozess ergeben, wenn ein internes System zur Verschiebung von Wärmemengen unterschiedlicher Feststoffströme eingesetzt wird. Die in WÜ1 übertragene Wärme wird statt zur Dampferzeugung dazu genutzt, den Feststoffstrom, der vom Carbonator in den Calciner transferiert wird, von 650 °C auf die maximal mögliche Temperatur vorzuwärmen. Die Aufwärmung des Feststoffstroms erfolgt also vor dem Eintritt in den Calciner und senkt somit den Kohle- und Sauerstoffbedarf im Calciner. Als Wärmeübertragungssystem kommen Feststoff-Feststoff-Wärmeübertrager oder ein System aus Wärmerohren, sogenannten Heat Pipes, in Frage [149]. Diese technische Umsetzung ist mit Herausforderungen verbunden und wird im Abschnitt 6.1.4 näher diskutiert.

Die Nutzung eines internen Systems zur Verschiebung von Feststoffwärmeströmen bietet ein sehr großes Potential hinsichtlich der energetischen Optimierung des Carbonate Looping Prozesses. Durch das Wärmeverschiebesystem wird der Feststoffstrom, der vom Carbonator in den Calciner transferiert wird, vor dem Eintritt in den Calciner von 650 °C auf etwa 930 °C aufgeheizt. Dadurch werden der Kohle- sowie der Sauerstoffbedarf im Calciner gegenüber

dem Referenzfall um mehr als 41 % gesenkt. Die thermische Leistung des Calciners reduziert sich um ca. 4,5 MW_{th} auf 6,4 MW_{th}, also ebenfalls um mehr als 41 %.

G – Interne Wärmenutzung zur Abgasvorwärmung des vorgeschalteten Kraftwerks

In der Pilotanlage wird das Rauchgas, das dem Carbonator zur CO₂-Abscheidung zugeführt wird, aus Gründen der Betriebsflexibilisierung sowie vor dem Hintergrund möglichst geringer Investitionskosten mit Dampf aus GKM Block 6 vorgewärmt (Kapitel 5.1.3). Die zur Aufwärmung des Rauchgases benötigte Wärme, die nicht aus dem Carbonate Looping Prozess stammt, wurde in den bisherigen Betrachtungen ignoriert. Eine Berücksichtigung der Wärmemenge ist aber für eine ganzheitliche Bewertung notwendig und soll an dieser Stelle erfolgen.

Anstelle einer „externen“ Vorwärmung mittels Dampf wird die (Rest-) Wärme des CO₂-armen Carbonatorabgases sowie des CO₂-reichen Calcinerabgases so weit wie möglich genutzt, um das Rauchgas aufzuwärmen, das dem Carbonator zugeführt wird. Das Abgas des Carbonators wird hinter dem Filter von 160 °C auf maximal 100 °C abgekühlt. Temperaturen von 100 °C dürfen nicht unterschritten werden, um den erforderlichen Auftrieb des Abgases im Kamin zu gewährleisten. Das Calcinerabgas kann bis auf 90 °C abgekühlt werden. Die Temperaturbegrenzung ergibt sich aus der Grädigkeit des Wärmeübertragers, da das dem Carbonator zugeführte Rauchgas nach der Verdichtung im Primärgasgebläse des Carbonators eine Temperatur von ca. 80 °C erreicht. Die Wärme in den Abgasströmen reicht aus, um das Rauchgas des vorgeschalteten Kraftwerks, das in den Carbonator zur CO₂-Abscheidung geführt wird, auf etwa 160 °C aufzuwärmen. Gegenüber dem Referenzfall ändern sich die thermische Leistung des Calciners sowie der Kohle- und Sauerstoffbedarf im Calciner kaum.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die Nutzung der Wärme des Calcinerabgases zur Aufwärmung des in den Carbonator eintretenden Rauchgases mit der zuvor beschriebenen Sauerstoffvorwärmung (Optimierungsvariante E) konkurriert und die Wärme in der Realität nur auf einen der beiden Stoffströme übertragen werden kann.

H – Vorwärmung des Make-up CaCO₃

Die Wärme, die beim Abkühlen der Feststoffströme aus den Filtern und beim Feststoffabzug in WÜ5 anfällt, kann genutzt werden, um das Make-up CaCO₃ vorzuwärmen. Die Anwärmung des Make-up CaCO₃ vor dem Eintritt in den Calciner senkt den Kohle- und Sauerstoffbedarf im Calciner, da gegenüber der Aufgabe des Make-up mit Umgebungs-

temperatur im Calciner eine geringere Wärmemenge aufgebracht werden muss, um das CaCO_3 auf die Betriebstemperatur des Calciners aufzuwärmen.

Durch die Vorwärmung des Make-up CaCO_3 tritt dieses mit einer Temperatur von etwa $130\text{ }^\circ\text{C}$ in den Calciner ein. Gegenüber dem Referenzfall sinken die thermische Leistung des Calciners, der Kohle- sowie der Sauerstoffbedarf jeweils um etwa 0,5 %.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der beschriebenen Optimierungsmöglichkeiten und ihres Einflusses auf die Calcinerleistung befindet sich in Tabelle 6-1.

Tabelle 6-1: Prozess- und wärmetechnische Optimierungsmöglichkeiten Pilotanlage

	Kohlemassen- strom Calciner [kg/h]	Th. Leistung Calciner [MW _{th}]	Sauerstoff- massenstrom [kg/h]	Verringerung th. Leistung geg. Referenz [-]
Referenz	1.649	10,90	3.322	-
Calcinertemp. 900 °C (A)	1.479	9,78	2.978	10,35 %
Make-up in Carbona- tor (B)	1.590	10,51	3.203	3,58 %
Red. Make-up, Verb. Zyklone (C)	1.591	10,52	3.204	3,56 %
Erhöhung CaO- Konversionsrate (D)	1.389	9,18	2.797	15,79 %
Sauerstoff- vorwärmung (E)	1.625	10,74	3.272	1,49 %
Internes Wärme- verschiebesystem (F)	972	6,42	1.957	41,10 %
Interne Carbonator- gasvorwärmung (G)	1.649	10,90	3.321	0,02 %
Make-up- Vorwärmung (H)	1.641	10,85	3.305	0,50 %

6.1.1 Anwendung aller Optimierungsmöglichkeiten – vollständig wärme- und prozess-technisch optimierte Pilotanlage (OPT1)

Die zuvor unabhängig voneinander betrachteten Optimierungsmöglichkeiten A bis H werden nun kombiniert. Somit wird das gesamte Optimierungspotential der Pilotanlage analysiert.

Die Regenerierung des Sorbens im Calciner erfolgt bei einer Betriebstemperatur des Calciners von 900 °C. Das Make-up CaCO_3 wird in den Carbonator dosiert und die Make-up-Rate von 1.500 kg/h auf 650 kg/h reduziert. Gleichzeitig wird die Abscheideeffizienz der Zyklone auf 99,9 % (anstelle von 99,6 %) für kalkstämmigen Feststoff erhöht. Die CaO-Konversionsrate zu CaCO_3 wird mit 18 % angesetzt. Die in WÜ1 übertragene Wärme wird genutzt, um den Feststoffstrom vorzuwärmen, der aus dem Carbonator in den Calciner transferiert wird. Hinter dem jeweiligen Filter werden die Abgasströme von Calciner und Carbonator weiter abgekühlt. Ein Teil der bei der Abkühlung des Calcinerabgases übertragenen Wärme wird zur Vorwärmung des Sauerstoffs genutzt, bevor dieser mit dem Rezirkulationsgas des Calciners zusammengeführt wird. Dabei wird so viel Wärme übertragen, dass sich eine Temperatur des O_2 -Rezirkulationsgasgemischs von 350 °C am Eintritt in den Calciner einstellt. Ferner wird die bei der Abkühlung des Carbonatorabgases übertragene Wärme und die nicht bereits zur Sauerstoffvorwärmung genutzte (Rest-) Wärme des Calcinerabgases dazu eingesetzt, das Rauchgas des vorgeschalteten Kraftwerks vorzuwärmen. Somit wird der in den vorherigen Betrachtungen zur Vorwärmung des Rauchgases verwendete, „extern“ produzierte Dampf durch „interne“ Carbonate Looping Wärme ersetzt. Zur Vorwärmung des Make-up CaCO_3 wird die Wärme genutzt, die bei der Abkühlung der Feststoffströme, die über den Feststoffabzug und den Filteraustrag aus dem System ausgeschleust werden, übertragen wird.

Hinter dem Filter im Abgasstrang des Calciners wird das CO_2 -reiche Abgas von 160 °C auf etwa 127 °C abgekühlt und die übertragene Wärme dazu genutzt, den Sauerstoff auf ca. 135 °C vorzuwärmen. Dadurch steigt auch die Temperatur des O_2 -Rezirkulationsgasgemischs, und es tritt mit einer Temperatur von mit 350 °C in den Calciner ein. In einem weiteren, nachgeschalteten Wärmeübertrager im Abgasstrang des Calciners wird das Calcinerabgas bis auf 90 °C abgekühlt. Die dabei übertragene Wärme wird gemeinsam mit der Wärme, die beim Abkühlen des Carbonatorabgases hinter dem Filter im Abgasstrang des Carbonators von 160 °C auf 100 °C anfällt, zur Vorwärmung des Rauchgases des vorgeschalteten Kraftwerks genutzt. Dieses Rauchgas tritt mit einer Temperatur von etwa 143 °C in den Carbonator zur CO_2 -Abscheidung ein. In WÜ5 wird der aus dem Wirbelschichtsystem abge-

zogene Feststoff von 650 °C auf 160 °C abgekühlt. Dieser Feststoffstrom wird anschließend, ebenso wie die in den beiden Filtern abgeschiedenen Feststoffströme, von 160 °C auf 35 °C abgekühlt. Die aus den Feststoffströmen übertragene Wärme wird zur Vorwärmung des Make-up CaCO_3 eingesetzt, welches mit einer Temperatur von mehr als 300 °C in den Carbonator gegeben wird. In WÜ1 wird Wärme mit einer Leistung von knapp 1,62 MW_{th} an den Feststoffstrom, der vom Carbonator in den Calciner transferiert wird, übertragen. Dieser Feststoffstrom verringert sich im Vergleich zum Referenzfall um etwa 13 t/h auf ca. 28 t/h und tritt mit einer Temperatur von ca. 850 °C in den Calciner ein. In diesem optimierten Betriebsfall der Pilotanlage wird der Calciner mit einer thermischen Leistung von 5,35 MW_{th} betrieben. Der Kohlebedarf beträgt etwa 810 kg/h, zur Verbrennung im Calciner werden 1.631 kg/h Sauerstoff benötigt. Die prozess- und wärmetechnische Optimierung der Pilotanlage führt zu einer Verringerung der thermischen Leistung des Calciners von etwa 51 % gegenüber dem Referenzfall. Die CO₂-Gesamtabscheiderate sinkt gegenüber dem Auslegungsfall auf 86,3 %, da der Anteil der Kohleverbrennung im Calciner an der in der Gesamtanlage eingesetzten Brennstoffmenge verhältnismäßig stark gesunken ist (vgl. Gleichung (3.8)). Die in WÜ1 und WÜ5 übertragenen Wärmemengen werden bereits zur internen Feststoffvorwärmung genutzt, so dass in dieser optimierten Betriebsvariante nur die Wärmeübertrager WÜ2, WÜ3 und WÜ4 als Dampferzeuger genutzt werden können. In WÜ2 wird das CO₂-arme Abgas des Carbonators von 650 °C auf 160 °C abgekühlt und dabei Wärme mit einer Leistung von 2,92 MW_{th} übertragen. In WÜ3 wird das CO₂-reiche Calcinerabgas von 900 °C auf 470 °C abgekühlt und dabei Wärme mit einer Leistung von 1,39 MW_{th} übertragen. In WÜ4 wird das Calcinerabgas von etwa 377 °C auf 160 °C weiter abgekühlt und dabei Wärme mit einer Leistung von 0,60 MW_{th} übertragen. In den drei Wärmeübertragern wird somit Wärme mit einer thermischen (Gesamt-) Leistung von 4,91 MW_{th} übertragen und zur Dampferzeugung eingesetzt. Im Vergleich zum Referenzfall werden in den Wärmeübertragern WÜ3 und WÜ4 deutlich geringere Wärmemengen übertragen (vgl. Tabelle 5-10). Dies ist auf die deutlich verringerte thermische Leistung des Calciners zurückzuführen. Durch den im Vergleich zum Auslegungsfall stark gesunkenen Kohlebedarf (810 kg/h anstelle von 1.649 kg/h) wird bei der Kohleverbrennung wesentlich weniger Abgas produziert und die Abgasleistung sinkt. Weiterhin tragen die reduzierte Make-up-Menge und die damit verbundene sinkende CO₂-Freisetzung bei der Erstkalzinierung des Sorbens zur Verringerung der Abgasmenge des Calciners bei. Die Abgasleistung des Carbonators verändert sich hingegen kaum, da die zur CO₂-Abscheidung zugeführte Rauchgasmenge des vorgeschalteten Kraft-

werks unverändert bleibt. Lediglich die verbesserte Abscheideeffizienz der Zyklone führt dazu, dass eine geringere Feststoffmenge mit dem Gasstrom aus dem System ausgetragen wird und somit eine gegenüber dem Referenzfall kleinere Feststoffmenge in WÜ2 abgekühlt werden muss.

Wie dargelegt, kann nach der Optimierung der Pilotanlage ausschließlich die in den Wärmeübertragern WÜ2, WÜ3 und WÜ4 übertragene Wärme zur Dampferzeugung genutzt werden. Das Ebsilon®-Modell zur Dampferzeugung vereinfacht sich dadurch gemäß Abbildung 6-2. In den beiden Dampferzeugern wird insgesamt eine Dampfmenge von 1,668 kg/s erzeugt, die Block 6 zur Verstromung zugeführt wird. Die elektrische Bruttoleistung von Block 6 steigt um ca. 1,58 MW_{el} bei einer im Calciner eingesetzten Brennstoffleitung von 5,35 MW_{th}. Der elektrische Eigenbedarf für die Sauerstoffbereitstellung beträgt 0,30 MW_{el}, sonstige Verbraucher haben einen elektrischen Eigenbedarf von ca. 0,21 MW_{el}. Der elektrische Nettowirkungsgrad von Block 6 sinkt um 0,16 %-Punkte von 39,51 % ohne Nutzung der Carbonate Looping Technologie auf 39,35 %, wenn CO₂ in der optimierten Pilotanlage abgeschieden wird. Im Vergleich zum Referenzfall, in dem der Wirkungsgradverlust von Block 6 0,33 %-Punkte betragen hat (vgl. Kapitel 5.2.5), kann der Wirkungsgradverlust von Block 6 durch eine vollständig prozess- und wärmetechnisch optimierte Pilotanlage mehr als halbiert werden.

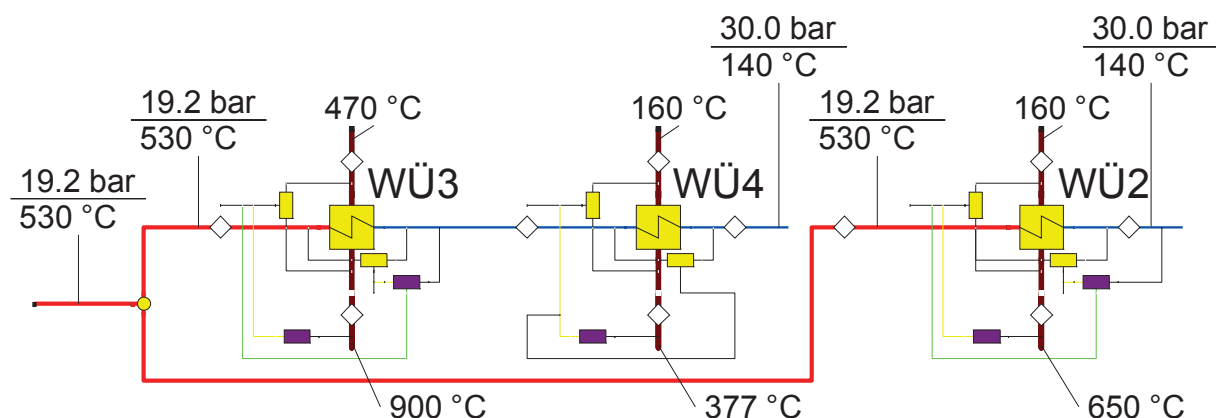


Abbildung 6-2: Dampferzeugung in optimierter 20 MW_{th}-Pilotanlage in Ebsilon®

In den vorangegangenen Abschnitten wurde erläutert, dass das theoretische energetische Optimierungspotential sehr hoch ist. Der Brennstoffbedarf der Pilotanlage kann gegenüber dem Referenzfall deutlich reduziert werden, wenn durch eine geeignete Verschaltung die Wärme

aus den Stoffströmen des Carbonate Looping Prozesses intern genutzt und eine realistischere Annahme hinsichtlich des Konversionsverhaltens von CaO zu CaCO_3 getroffen wird. So ist es im optimalen Fall möglich, die zur Wärmebereitstellung im Calciner erforderliche Kohlemenge und somit die thermische Leistung des Calciners um mehr als 50 % gegenüber dem Referenzfall zu verringern.

Die Umsetzung einiger der vorgeschlagenen Optimierungsmöglichkeiten wird sich jedoch als sehr aufwändig oder sogar als extrem schwierig gestalten. Daher soll neben dem Potential nun auch die Anwendbarkeit der Maßnahmen in der Realität bewertet werden.

Die Betriebstemperatur im Calciner und die Konversionsrate des CaO zu CaCO_3 sind prozessbedingte Parameter. Bisherige Untersuchungen und Erkenntnisse rechtfertigen die für die Prozessführung günstigeren Annahmen (vgl. Kapitel 3.6.2). Dennoch sind weitere experimentelle Untersuchungen zur abschließenden Bestätigung der Annahmen erforderlich. Anlagentechnisch und konstruktiv macht es so gut wie keinen Unterschied, ob das Make-up CaCO_3 in den Calciner oder den Carbonator gegeben wird. Diese Maßnahme lässt sich also einfach in die Realität umsetzen. Des Weiteren hängt die Abscheideeffizienz der Zykclone vor allem von einer geeigneten Auslegung und Anpassung für die Feststoffpartikel ab, die sich im System befinden. Daher sollte sich die Umsetzung dieser Optimierungsmaßnahme ebenfalls verwirklichen lassen. Bei verbesserter Konversionsrate und Zykclonen mit höherer Feststoffabscheideeffizienz kann auch die Make-up-Rate reduziert werden, so dass bei gleicher CO_2 -Abscheiderate eine geringere Energiemenge für die Erstkalkzinierung bereitgestellt werden muss. Ferner werden sich die Optimierungsmaßnahmen „Sauerstoffvorwärmung“ und „Vorwärmung des zum Carbonator geführten Rauchgases“ relativ problemlos in die Realität umsetzen lassen. Die Vorwärmung von Luft- und Rauchgasströmen wird in Kraftwerken vielfach eingesetzt und entspricht dem Stand der Technik. Über Gas-Gas-Wärmeübertrager, die in der Regel als Rohrbündelwärmeübertrager ausgeführt werden, lässt sich Wärme von einem Gas auf ein anderes übertragen.

Dem sehr moderaten energetischen Vorteil der Vorwärmung von Make-up CaCO_3 steht hingegen ein sehr hoher apparativer Aufwand entgegen. Die entsprechenden Wärmeübertrager werden sich aus anlagentechnischen Gründen an sehr unterschiedlichen Positionen in der Pilotanlage befinden, so dass bei der Wärmeübertragung große Distanzen überwunden werden müssen. Aufgrund der Entfernungen lässt sich die direkte Wärmeübertragung von den abzukühlenden Strömen auf das aufzuheizende Make-up konstruktiv nicht verwirklichen. Daher

müsste die Übertragung der Wärme über separate Wärmeübertragungssysteme, z.B. über Wasser- oder Thermalölkreisläufe, erfolgen. Je nach Ausführung werden außerdem zur Umsetzung dieser Maßnahme vier oder fünf Wärmeübertrager benötigt. Der anlagentechnische Aufwand sowie erforderliche Investitions-, Installations- und Wartungskosten werden daher in keinem Verhältnis zum Nutzen stehen. Die Umsetzung dieser Optimierungsmaßnahme unter ganzheitlichen Gesichtspunkten ist sicherlich nicht sinnvoll.

Die Verschiebung der Wärme zwischen den Feststoffströmen, die aus dem Calciner in den Carbonator bzw. aus dem Carbonator in den Calciner transferiert werden, stellt das größte wärmetechnische Optimierungspotential der Pilotanlage dar. Die Umsetzung ist jedoch mit großen Herausforderungen verbunden. Auf der einen Seite werden sehr große Feststoffmengen zwischen den Reaktoren ausgetauscht, so dass Wärme zwischen zwei sehr großen Feststoffströmen „verschoben“ werden muss. Auf der anderen Seite muss die Wärmeübertragung schnellstmöglich ablaufen, da die Feststoffströme zu ihrem „eigentlichen“ Verwendungszweck, nämlich der CO₂-Aufnahme bzw. der Kalzinierung, in die entsprechenden Reaktoren transportiert werden müssen. Die Realisierung über Feststoff-Feststoff-Wärmeübertrager oder ein System aus Heat Pipes, das derzeit für eine andere Carbonate Looping bezogene Anwendung entwickelt wird [149] und zur Umsetzung dieser Optimierungsmaßnahme eingesetzt werden könnte, erscheint prinzipiell möglich. Eine ausgereifte, ausreichend erprobte und einsatzfertige Lösung existiert bislang allerdings nicht. Es lässt sich daher an dieser Stelle nicht abschließend abschätzen und beurteilen, ob das Potential dieser Optimierungsmaßnahme in einer realen Anlage genutzt werden kann. In den meisten Fällen werden aus diesem Grund sowohl Untersuchungen unter Berücksichtigung der internen Wärmeverschiebung als auch unter Nichtberücksichtigung dieser Optimierungsmaßnahme durchgeführt.

6.1.2 Optimierte Anlage ohne Make-up-Vorwärmung (OPT2)

Optimierungsvariante OPT2 berücksichtigt die Make-up-Vorwärmung (H) nicht, während die übrigen vorgestellten Optimierungsmaßnahmen (A – G) umgesetzt werden. Da die Ein- und Austrittstemperaturen der Stoffströme in den Wärmeübertragern WÜ2 und WÜ5 gleich sind und die dem Feststoff in WÜ5 entzogene Wärme nicht mehr zur Make-up-Vorwärmung eingesetzt wird, wird die in WÜ5 übertragene Wärmemenge zur Dampferzeugung in WÜ2 genutzt.

Gegenüber der komplett optimierten Anlage (*OPT1*) steigen in *OPT2* der Sauerstoffbedarf, der Kohlebedarf und somit die thermische Leistung des Calciners geringfügig an (vgl. Tabelle 6-2). Der lediglich moderate Anstieg rechtfertigt allerdings vor dem Hintergrund der aufwändigen Umsetzung (vgl. Kapitel 6.1.1) die Nichtberücksichtigung der Make-up-Vorwärmung. Im Vergleich zum Referenzfall beträgt die Verringerung der thermischen Leistung des Calciners immer noch mehr als 50 %. Die geringfügig höhere thermische Leistung in *OPT2* gegenüber *OPT1* führt auch zu einer etwas höheren elektrischen Leistung und einem geringfügig höheren elektrischen Eigenbedarf. Die CO₂-Gesamtabscheiderate in *OPT2* beträgt wie in *OPT1* etwa 86,3 %.

6.1.3 Optimierte Anlage ohne Make-up-Vorwärmung, 85 % CO₂-Abscheidung in Carbonator (*OPT3*)

Die Kohlemenge, die im Calciner verbrannt wird, hat nach Gleichung (3.8) maßgeblichen Einfluss auf die CO₂-Gesamtabscheiderate. Aus diesem Grund betrug in den Varianten *OPT1* und *OPT2* die CO₂-Gesamtabscheiderate lediglich 86,3 % und war somit deutlich geringer als im Referenzfall. Für den Carbonator wurde dabei stets eine konstante CO₂-Abscheiderate von 80 % angesetzt. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, konnten allerdings in zahlreichen experimentellen Untersuchungen im Carbonator CO₂-Abscheideraten jenseits der 80 % erreicht werden. Auf Basis der optimierten Anlagenschaltung und der prozesstechnischen Annahmen gemäß *OPT2* werden in *OPT3* die vorgegebene CO₂-Abscheiderate im Carbonator auf 85 % erhöht und die Auswirkungen und Veränderungen gegenüber *OPT2* untersucht.

Wie Tabelle 6-2 entnommen werden kann, steigen Kohle- und Sauerstoffbedarf sowie die thermische Leistung des Calciners in *OPT3* gegenüber *OPT2* minimal an. Auch die zur Dampferzeugung genutzte Wärmemenge und die aus der produzierten Dampfmenge resultierende Stromerzeugung unterscheiden sich nur unwesentlich von *OPT2*. Die CO₂-Gesamtabscheiderate steigt hingegen in *OPT3* deutlich an und erreicht knapp 90 %. Der CO₂-Gehalt im Abgas am Carbonatoraustritt beträgt dabei 2,1 Vol.-% und liegt somit immer noch 0,9 Vol.-%-Punkte über der chemischen Gleichgewichtskonzentration.

6.1.4 Optimierte Anlage ohne interne Feststoff- und ohne Make-up-Vorwärmung (OPT4)

Wie in Kapitel 6.1.1 erläutert wurde, stellt Optimierungsmöglichkeit F, die interne Wärmeverschiebung zwischen den umlaufenden Feststoffströmen, das größte wärmetechnische Optimierungspotential der Pilotanlage dar. Eine tatsächliche Umsetzung in die Realität ist jedoch mit großen technischen Herausforderungen verbunden und daher zumindest fraglich. Aus diesem Grund soll in *OPT4* untersucht werden, wie effizient die Pilotanlage betrieben werden kann, wenn auf die interne Wärmeverschiebung zwischen den Feststoffströmen verzichtet wird. Ferner wird die Make-up-Vorwärmung nicht berücksichtigt und die CO₂-Abscheiderate im Carbonator auf 80 % festgesetzt. Die weiteren vorgeschlagenen Optimierungsmöglichkeiten (A – E, G) werden angewendet. Die in WÜ1 übertragene Wärme wird zur Dampferzeugung eingesetzt.

Unter den in *OPT4* getroffenen Annahmen werden im Calciner 1.142 kg/h an Kohle und 2.300 kg/h an Sauerstoff benötigt. Der Calciner wird mit einer thermischen Leistung von 7,55 MW_{th} betrieben, was gegenüber dem Referenzfall *LF1* einer Verringerung der thermischen Leistung von ca. 31 % entspricht. Es ist somit offensichtlich, dass die Anwendung der Optimierungsmaßnahmen selbst dann sinnvoll ist, wenn nicht alle der zuvor beschriebenen Optimierungsmaßnahmen berücksichtigt werden und insbesondere auf die interne Feststoffvorwärmung verzichtet wird.

An den Wasser-Dampf-Kreislauf von Block 6 werden aus der Dampferzeugung der Pilotanlage 2,400 kg/s an Dampf übergeben. Dies führt zu einer Erhöhung der elektrischen Bruttoleistung von Block 6 von 2,28 MW_{el}. Unter Berücksichtigung des elektrischen Eigenbedarfs in Höhe von 0,72 MW_{el} errechnet sich eine Erhöhung der elektrischen Nettoleistung von Block 6 von 1,56 MW_{el}. Unter den gewählten Annahmen wird in diesem Betriebspunkt eine CO₂-Gesamtabscheiderate von etwa 88 % erreicht. Im Vergleich zum Referenzfall *LF1* fällt diese etwas geringer aus und ist auf die reduzierte Calcinerleistung zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Optimierungsvarianten *OPT1* – *OPT4* sind in Tabelle 6-2 neben den Resultaten des Referenzfalls *LF1* zusammengestellt.

Tabelle 6-2: Optimierungsvarianten Pilotanlage

		<i>LF1</i>	<i>OPT1</i>	<i>OPT2</i>	<i>OPT3</i>	<i>OPT4</i>
Th. Leistung Calcinier	MW_{th}	10,90	5,35	5,42	5,44	7,55
$\dot{m}_{Kohle}$	kg/h	1.649	810	819	823	1.142
$\dot{m}_{O_2}$	kg/h	3.322	1.631	1.650	1.657	2.300
CO ₂ -Abscheide- rate (Carbonator)	–	80,0 %	80,0 %	80,0 %	85,0 %	80,0 %
CO ₂ -Abscheide- rate (gesamt)	–	90,3 %	86,3 %	86,3 %	89,7 %	87,8 %
$P_{\text{übertragen}}$ (ge- samt)	MW_{th}	9,93	4,91	4,96	4,98	7,07
elektrische Mehr- leistung Block 6 (brutto)	MW_{el}	3,20	1,58	1,60	1,61	2,28
Eigenbedarf CL-Anlage	MW_{el}	1,04	0,51	0,52	0,52	0,72
elektrische Mehr- leistung Block 6 (netto)	MW_{el}	2,16	1,07	1,08	1,09	1,56

6.2 Modifikation der Dampfeinbindung in Block 6

In Kapitel 5.1 wurde festgelegt, dass der Dampf, der aus Wärme des Carbonate Looping Prozesses in der Pilotanlage produziert wird, in die am GKM existierende Dampfsammelschiene gegeben werden soll. Die durchschnittlichen Dampfparameter in der Sammelschiene von 19,2 bar und 530 °C wurden daher für die Dampferzeugung in der Pilotanlage in sämtlichen Untersuchungen der vorangegangenen Kapitel angesetzt und berücksichtigt. Prinzipiell besteht jedoch auch die Möglichkeit, in der Pilotanlage Dampf mit höheren Dampfparametern zu erzeugen. So ist es möglich, Dampf zu produzieren, der mit einer Temperatur von 530 °C bei einem Druck von 180 bar der Temperatur und dem Druck des Frischdampfes von Block 6 am Eintritt in die Hochdruckturbine entspricht. Die in der Pilotanlage erzeugte Dampfmenge

kann mit dem Frischdampf aus Block 6 zusammengeführt und somit, im Gegensatz zu den bisherigen Betrachtungen, auch im HD-Teil der Dampfturbine zur Stromerzeugung entspannt werden. Bei der gemeinsamen Entspannung der beiden Dampfmengen wird die „Schluckgrenze“ der Dampfturbine nicht erreicht, da in der Pilotanlage im Vergleich zur Frischdampfmenge von Block 6 lediglich eine sehr kleine Dampfmenge erzeugt wird. Durch die Anhebung des Drucks auf 180 bar muss der Einbindepunkt des Dampfes in den Wasser-Dampf-Kreislauf von Block 6 angepasst werden. Die Einbindung erfolgt nun nicht mehr in die Dampfleitung hinter der Zwischenüberhitzung, sondern in die Frischdampfleitung vor dem Eintritt des Frischdampfes in die Hochdruckturbine. Der modifizierte Einbindepunkt des Dampfes aus der Pilotanlage ist in Abbildung 6-3 dargestellt.

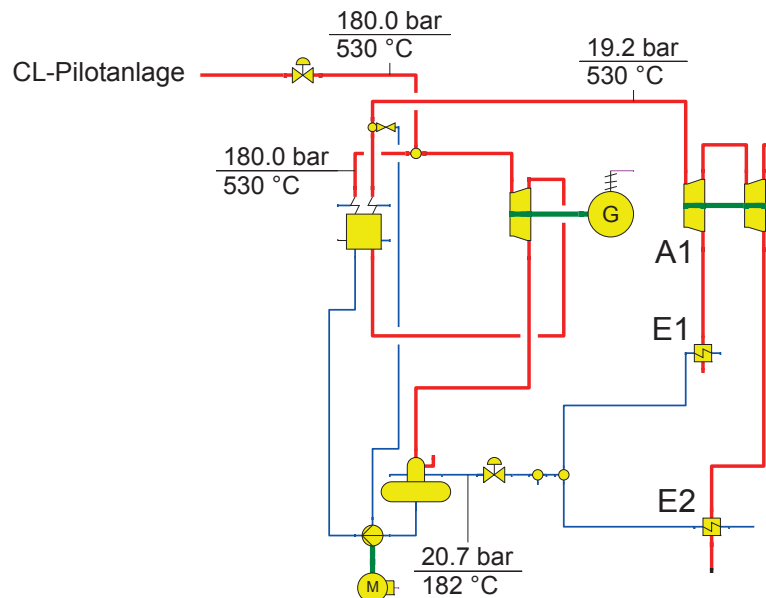


Abbildung 6-3: Modifizierte Verschaltung Block 6 und 20 MW_{th}-Pilotanlage in Ebsilon® (Frischdampfeinbindung)

Die Unterschiede und Auswirkungen, die sich durch die Einbindung des Dampfes aus der Pilotanlage in die Frischdampfleitung im Vergleich zur Dampfaufgabe in die Dampfsammelschiene ergeben, werden im Folgenden für die Optimierungsfälle *OPT2* und *OPT4*, die in Kapiteln 6.1.2 und 6.1.4 untersucht wurden, analysiert und als *OPT2-FD* und *OPT4-FD* (FD = Frischdampfeinbindung) bezeichnet.

Zur Erzeugung von Dampf in der Pilotanlage mit Dampfparametern, die denen des Frischdampfes von Block 6 entsprechen, wird Kondensat bzw. Speisewasser benötigt, das gegen-

über der bisherigen Produktion von Mitteldruckdampf einen erhöhten Druck aufweist. Der Druck des Speisewassers am Eintritt in die Dampferzeuger der 20 MW_{th}-Anlage beträgt für die Varianten *OPT2-FD* und *OPT4-FD* 190,8 bar (gegenüber 30 bar in *OPT2* und *OPT4*). Dabei wird davon ausgegangen, dass der wasser-dampf-seitige Druckverlust in der Pilotanlage in *OPT2-FD* und *OPT4-FD* dem Druckverlust der Ausgangsvarianten *OPT2* und *OPT4* entspricht und sich nicht verändert. Die zusätzliche Druckerhöhung des Speisewassers von 30 bar auf rund 191 bar führt zu einem erhöhten elektrischen Eigenbedarf. Die zur Druckerhöhung in der Speisewasserpumpe erforderliche elektrische (Mehr-) Leistung lässt sich nach Gleichung (6.1) berechnen. Die elektrische Leistung zur Erhöhung des Speisewassersdrucks in der Speisewasserpumpe $P_{el,SWP}$ ist eine Funktion des Druckunterschiedes Δp , des Speisewassermassenstroms $\dot{m}_{SW}$ sowie des inneren und des mechanischen Wirkungsgrades η_i und η_M der Speisewasserpumpe.

$$P_{el,SWP} = \frac{1}{\eta_i} \cdot \frac{1}{\eta_M} \cdot \frac{\Delta p}{\rho_{SW}} \cdot \dot{m}_{SW} \quad (6.1)$$

Die Einbindung des in der Pilotanlage erzeugten Dampfes in die Frischdampfleitung von Block 6 erhöht den Dampfmassenstrom nicht nur im MD- und im ND-Teil, sondern im Vergleich zur Dampfaufgabe in die Dampfsammelschiene auch im HD-Teil der Dampfturbine. Somit steigt neben der elektrischen Leistung der Mittel- und Niederdruckturbine auch die elektrische Leistung der Hochdruckturbine. Der überwiegende Anteil des in der HD-Turbine entspannten Dampfes wird im folgenden Schritt zwischenüberhitzt (vgl. Abschnitt 5.1.1). Durch die Frischdampfeinbindung des Dampfes aus der Pilotanlage erhöhen sich sowohl der Massenstrom in der Hochdruckturbine als auch der Dampfmassenstrom, der anschließend zwischenüberhitzt wird. Um die gestiegene Dampfmenge vollständig zwischenzuüberhitzen, wird im Vergleich zur Dampfeinbindung in die Dampfsammelschiene eine erhöhte thermische Leistung in der Zwischenüberhitzung erforderlich. Das bedeutet, dass mehr Kohle eingesetzt werden muss, um den Dampf vor dem Eintritt in den MD-Teil der Dampfturbine vollständig auf 530 °C bei 19,2 bar zu überhitzen.

6.2.1 Optimierte Anlage ohne Make-up-Vorwärmung, Dampfeinbindung in Frischdampfleitung (OPT2-FD)

Die Erhöhung des Drucks des in der Pilotanlage erzeugten Dampfes erfordert die Verschiebung des Dampfeinbindepunktes von der Dampfsammelschiene auf die Frischdampfleitung gemäß *OPT2-FD*. Gegenüber *OPT2* bleiben sämtliche sonstigen Vorgaben und Parametereinstellungen der Carbonate Looping Anlage unverändert. Die thermische Leistung des Calciners, der Sauerstoffbedarf und die auf den Wasser-Dampf-Kreislauf übertragene Wärmeleistung bleiben im Vergleich zu *OPT2* konstant. Hingegen führt die Modifikation des Dampfeinbindepunktes zu einer Erhöhung der Frischdampfmenge von etwa 1,8 kg/s auf ca. 204,0 kg/s in *OPT2-FD*. Die elektrische Bruttoleistung steigt gegenüber *OPT2* um knapp 1 MW_{el}. Die thermische Leistung der Zwischenüberhitzung steigt unter Berücksichtigung des Dampferzeugerwirkungsgrades von 93,64 % um 1,32 MW_{th}. Weiterhin wird zur zusätzlichen Druckerhöhung des Speisewassers von 30 bar auf 190,8 bar nach Gleichung (6.1) eine im Vergleich zu *OPT2* um 30,9 kW_{el} erhöhte elektrische Leistung für die Speisewasserpumpe benötigt. In *OPT2-FD* werden insgesamt 39,41 % der eingesetzten Brennstoffenergie als Strom in das Stromnetz eingespeist, d.h. der elektrische Nettowirkungsgrad beträgt 39,41 % (39,35 % für *OPT2*, vgl. Kapitel 6.1.2). Der Abfall des elektrischen Nettowirkungsgrades durch die Entkarbonisierung eines Teilstroms des Rauchgases von Block 6 im Vergleich zur Verstromung in Block 6 ohne Carbonate Looping beträgt somit unter den getroffenen Annahmen 0,10 %-Punkte und fällt gegenüber *OPT2* geringer aus. Die beschriebene Modifikation, also die Erzeugung von Hochdruckdampf anstelle von Mitteldruckdampf in der Pilotanlage und dessen Entspannung und Verstromung über alle Druckstufen der Dampfturbine, stellt aus thermodynamischer Sicht eine sinnvolle Maßnahme dar und ist empfehlenswert.

Die Auswirkungen auf die Effizienz der Stromerzeugung, die sich ergeben, wenn der komplette Rauchgasstrom von Block 6 in einer Carbonate Looping Anlage gemäß Variante *OPT2* / *OPT2-FD* entkarbonisiert wird, werden in Kapitel 7 untersucht.

6.2.2 Optimierte Anlage ohne interne Feststoff- und ohne Make-up-Vorwärmung, Dampfeinbindung in Frischdampfleitung (OPT4-FD)

Wie für die zuvor beschriebene Variante *OPT2-FD* bleiben durch die Modifikation des Dampfeinbindepunktes von der Dampfsammelschiene auf die Frischdampfleitung sämtliche Parameter der Carbonate Looping Anlage in der Variante *OPT4-FD* im Vergleich zu *OPT4* unverändert. Die thermische Leistung des Calciners, der Sauerstoffbedarf und die auf den Wasser-Dampf-Kreislauf übertragene Wärmeleistung sind für *OPT4* und *OPT4-FD* identisch. Hingegen führt die Modifikation des Dampfeinbindepunktes zu einer Erhöhung der Frischdampfmenge von etwa 2,6 kg/s auf ca. 204,7 kg/s in *OPT4-FD*. Die elektrische Bruttoleistung von Block 6 steigt um mehr als 1,38 MW_{el}. Die thermische Leistung der Zwischenüberhitzung steigt unter Berücksichtigung des Dampferzeugerwirkungsgrades von 93,64 % um 1,89 MW_{th}. Zur zusätzlichen Druckerhöhung des Speisewassers von 30 bar auf 190,8 bar wird nach Gleichung (6.1) eine um 44,0 kW_{el} erhöhte elektrische Leistung für die Speisewasserpumpe benötigt. Für *OPT4-FD* werden insgesamt 39,40 % der eingesetzten Brennstoffenergie als Strom in das Stromnetz eingespeist, d.h. der elektrische Nettowirkungsgrad beträgt 39,40 % (39,29 % für *OPT4*, vgl. Kapitel 6.1.4). Der Abfall des elektrischen Nettowirkungsgrades durch die Entkarbonisierung eines Teilstroms des Rauchgases von Block 6 im Vergleich zur Verstromung in Block 6 ohne Carbonate Looping beträgt somit unter den getroffenen Annahmen 0,11 %-Punkte und fällt gegenüber *OPT4* geringer aus. Somit stellt auch die Anpassung in *OPT4-FD* im Vergleich zu *OPT4*, also die Erzeugung von Hochdruckdampf anstelle von Mitteldruckdampf in der Pilotanlage und dessen Entspannung und Verstromung über alle Druckstufen der Dampfturbine, eine sinnvolle Modifikation dar und ist empfehlenswert.

Der Abfall des elektrischen Wirkungsgrads fällt in *OPT4-FD* im Vergleich zu *OPT2-FD* geringfügig größer aus. Der Unterschied zwischen beiden Varianten ist jedoch minimal und wird erst abschließend ermittelt werden können, wenn die CO₂-Abtrennung aus dem kompletten Rauchgasstrom von Block 6 in einer Carbonate Looping Anlage analysiert wird. Aus diesem Grund wird in Kapitel 7 ebenfalls untersucht, welche Auswirkungen sich ergeben, wenn der komplette Rauchgasstrom von Block 6 gemäß Variante *OPT4* bzw. gemäß Variante *OPT4-FD* entkarbonisiert wird.

7 Carbonate Looping an steinkohlegefeuerten Großkraftwerken

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurde, soll die CCS-Technologie Carbonate Looping im Rahmen von experimentellen Untersuchungen sowie Prozess- und Parametervariationen in einer 20 MW_{th}-Pilotanlage weiterentwickelt werden. Zum endgültigen Nachweis, dass die Technologie für die Applikation an Kraftwerken geeignet ist, soll CO₂ aus einem realen Kraftwerksabgas abgeschieden werden und die wärmetechnische Verschaltung mit dem vorgeschalteten Kraftwerk erfolgen. Nach einer erfolgreichen Betriebsphase der Pilotanlage und auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse über die Integration von Carbonate Looping in ein Kraftwerk stellt der Bau sowie der Betrieb einer großtechnischen Carbonate Looping Demonstrationsanlage die nächste sinnvolle Entwicklungsstufe dar. Dieser wird der komplette Rauchgasstrom eines kohlegefeuerten (Groß-) Kraftwerks zur Entkarbonisierung zugeführt. Da es sich bei dieser Ausbaustufe der Carbonate Looping Technologie nicht mehr um eine „Versuchsanlage“, sondern um eine Großanlage in der finalen Anwendungsform handelt, wird die Demonstrationsanlage nach dem Stand der Entwicklung energetisch, technisch, wirtschaftlich und ökologisch optimiert.

Aus diesem Grund beschäftigt sich das folgende Kapitel mit der Anwendung der Carbonate Looping Technologie an steinkohlegefeuerten Großkraftwerken. Die CO₂-Abtrennung aus dem kompletten Rauchgasstrom des GKM Block 6, der zuvor als Host-Kraftwerk der Pilotanlage eingesetzt und bereits intensiv analysiert wurde, sowie aus dem kompletten Rauchgasstrom des modernen Steinkohleblocks Block 9 am GKM wird untersucht. Die Kreislaufberechnungen zur Ermittlung der Stromerzeugung aus dem Dampf, der durch die Nutzung der Wärme des Carbonate Looping Prozesses erzeugt wird, erfolgen für diese Untersuchungen nicht mit Hilfe der Simulationssoftware Epsilon®, sondern werden auf Basis der entsprechend für jeden der beiden Kraftwerksblöcke vorgegebenen Blockparameter, insbesondere auf Basis des elektrischen Bruttowirkungsgrades, durchgeführt. Dabei wird für beide Blöcke ausschließlich der Volllastbetrieb (Lastfall 100 %) betrachtet. Der elektrische Bruttowirkungsgrad bezieht die elektrische Bruttoleistung eines Kraftwerks auf die eingesetzte Brennstoffleistung. Wärmeverluste im Dampferzeuger, die über den Dampferzeugerwirkungsgrad berechnet werden können, werden dabei berücksichtigt. In den folgenden Berechnungen soll die Carbonate Looping Stromerzeugung über die Effizienz der Dampfverstromung in den entsprechenden Wasser-Dampf-Kreisläufen unter Einbeziehung eines modifizierten elektri-

schen Bruttowirkungsgrades abgeschätzt werden. Die Modifikation ist erforderlich, da ein Dampferzeugerwirkungsgrad bereits in den Berechnungen des Carbonate Looping Prozesses berücksichtigt wurde. Der modifizierte elektrische Bruttowirkungsgrad kann entweder aus dem Quotienten des eigentlichen elektrischen Bruttowirkungsgrades und des Dampferzeugerwirkungsgrades oder aus dem Quotienten der Nutzwärmeleistung eines Dampferzeugers und der elektrischen Bruttoleistung berechnet werden und ist somit stets höher als der eigentliche elektrische Bruttowirkungsgrad.

Da aus heutiger Sicht die in Abschnitt 6.1 beschriebenen Optimierungsvarianten *OPT2* und *OPT4* das größte Potential hinsichtlich der energetischen und wirtschaftlichen Prozessoptimierung aufweisen, werden jeweils beide Schaltungsvarianten untersucht und mit *OPT2-Bl.6* und *OPT4-Bl.6* bzw. *OPT2-Bl.9* und *OPT4-Bl.9* (optimierte Anlagenschaltung gemäß Variante *OPT2* und *OPT4* für Block 6 bzw. Block 9) bezeichnet. Die Berechnungen des Carbonate Looping Prozesses erfolgen mit Hilfe des für die Schaltungsvarianten und die großtechnische Anwendung angepassten Aspen Plus® Simulationsmodells. Als charakteristische Vergleichsgröße der einzelnen Betrachtungen wird die Effizienz der Verstromung der Wärme aus der Carbonate Looping Anlage und der elektrische Wirkungsgrad der Gesamtanlage berechnet und angegeben.

7.1 CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas von Block 6

In Volllast wird Block 6 des GKM mit einer Brennstoffleistung von 645 MW_{th} betrieben. Dabei wird unter Berücksichtigung der eingesetzten Designkohle ein Rauchgasmassenstrom von 869 t/h emittiert, der in den folgenden Betrachtungen einer dafür ausgelegten großtechnischen Carbonate Looping Anlage zur Entkarbonisierung zugeführt wird. Die Zusammensetzung des in Block 6 erzeugten Rauchgases entspricht der Zusammensetzung des Rauchgases, welches der 20 MW_{th}-Pilotanlage zur CO₂-Abscheidung zugeführt wurde, und ist in Tabelle 5-6 angegeben. Somit werden bei einer 80%igen CO₂-Abscheidung im Carbonator von 214 t/h an CO₂ ca. 171 t/h durch die Reaktion mit CaO in Form von CaCO₃ eingebunden und aus dem Rauchgas abgetrennt. Im Volllastbetrieb wird bei einem elektrischen Bruttowirkungsgrad von 43,43 % eine elektrische Bruttoleistung von 280 MW_{el} bereitgestellt. Bei einem elektrischen Eigenbedarf von ca. 25 MW_{el} entspricht das einer elektrischen Nettoleistung von 255 MW_{el}, der elektrische Nettowirkungsgrad beträgt 39,51 % (vgl. Kapitel 5.1.1).

7.1.1 Gemäß *OPT2* optimierte Carbonate Looping Großanlage zur Entkarbonisierung des kompletten Rauchgasstroms von Block 6 (*OPT2-Bl.6*)

OPT2-Bl.6 untersucht die großtechnische Carbonate Looping Anwendung zur Entkarbonisierung des vollständigen Rauchgasstroms von Block 6 gemäß der in Kapitel 6.1.2 vorgestellten Anlagenschaltung und Optimierungsvariante *OPT2*. Somit werden die in Kapitel 6.1 vorgestellten Optimierungsmaßnahmen (A – G) angewendet, während die Make-up-Vorwärmung (Optimierungsmaßnahme H) nicht berücksichtigt wird.

Knapp 1.540 t/h an Feststoff werden vom Carbonator in den Calciner transferiert. 23 t/h an „frischem“ Make-up CaCO_3 werden in den Carbonator dosiert. Somit werden etwa 1,5 % des umlaufenden Feststoffmassenstroms durch Make-up ersetzt. Im Calciner werden etwa 42,5 t/h Kohle mit ca. 85,5 t/h Sauerstoff verbrannt, was zu einer thermischen Leistung des Calciners von 280,7 MW_{th} führt. Die CO₂-Gesamtabscheiderate in *OPT2-Bl.6* beträgt etwa 86,3 %. Durch die Abkühlung der Feststoff- und Abgasströme in den Wärmeübertragern WÜ2 – WÜ5 kann Wärme mit einer Leistung von 261,3 MW_{th} zur Dampferzeugung genutzt werden, was in etwa 41 % der im vorgeschalteten Block 6 eingesetzten Brennstoffleistung entspricht. Der Vergleich der Wärmeleistungen von Carbonate Looping Anlage und Block 6 macht deutlich, dass durch die CO₂-Abscheidung mittels Carbonate Looping die thermische Leistung der Gesamtanlage gegenüber Block 6 stark ansteigt und somit eine deutlich höhere Gesamtdampfmenge erzeugt werden kann. Der maximal mögliche Dampfmassenstrom in einem Wasser-Dampf-Kreislauf wird durch den Querschnitt am HD-Turbineneintritt limitiert. Eine Überlast von bis zu 10 % in der Dampfturbine ist möglich [150], 40%ige Überlast überschreitet die Höchstlast jedoch um ein Vielfaches. Eine Verstromung des in Block 6 erzeugten Dampfes und des Dampfes aus der Carbonate Looping Anlage in einem gemeinsamen Wasser-Dampf-Kreislauf bei Volllast ist somit nicht möglich. Besteht nicht die Möglichkeit, den in der Carbonate Looping Anlage erzeugten Dampf in einem existierenden, nicht genutzten oder nicht vollständig ausgenutzten Wasser-Dampf-Kreislauf zur Stromerzeugung einzusetzen, muss ein eigenständiger Wasser-Dampf-Kreislauf für die Verstromung des Carbonate Looping Dampfes installiert und verwendet werden [6].

Im Folgenden wird zunächst davon ausgegangen, dass die Stromerzeugung aus dem in der Carbonate Looping Anlage erzeugten Dampf in einem Wasser-Dampf-Kreislauf erfolgt, dessen Aufbau, Verschaltung und Parameter denen des Wasser-Dampf-Kreislaufs von Block 6 entsprechen. Der modifizierte elektrische Bruttowirkungsgrad, der für die Stromerzeugung

aus der Wärme des Carbonate Looping Prozesses im Wasser-Dampf-Kreislauf angesetzt wird, beträgt 45,77 %. Aus der mit einer Leistung von 261,3 MW_{th} übertragenen Wärme kann Strom mit einer elektrischen Bruttoleistung von 119,6 MW_{el} erzeugt werden. Der elektrische Eigenbedarf für Sauerstoffbereitstellung und sonstige Verbraucher, der entsprechend der in Kapitel 5.2.5 beschriebenen Vorgehensweise abgeschätzt wird, beträgt 26,8 MW_{el} und führt zu einer elektrischen Nettoleistung von 92,8 MW_{el}. Das entspricht einem elektrischen Nettowirkungsgrad von etwa 33,0 % für die Stromerzeugung der Carbonate Looping Anlage bezogen auf die im Calciner eingesetzte Brennstoffleistung. Für die Stromerzeugung der Gesamtanlage, die aus der (Standard-) Stromerzeugung in Block 6 und der Stromerzeugung aus der Carbonate Looping Anlage besteht, errechnet sich ein elektrischer Nettogesamtwirkungsgrad von 37,6 %.

Die CO₂-Abscheidung aus dem kompletten Rauchgas des in Volllast betriebenen GKM Block 6 in einer Carbonate Looping Anlage gemäß der Optimierungsvariante *OPT2-BI.6* führt zu einer Erhöhung der elektrischen Nettoleistung. Aufgrund des hohen elektrischen Eigenbedarfs der Carbonate Looping Anlage, der vor allem aus der Sauerstoffbereitstellung resultiert, sinkt jedoch der elektrische Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage gegenüber dem elektrischen Nettowirkungsgrad von Block 6 um 2 %-Punkte. Tabelle 7-1 auf Seite 137 fasst die Ergebnisse für die Variante *OPT2-BI.6* zusammen. Technische Daten von Block 6 sind in Tabelle 5-1 angegeben.

7.1.2 Gemäß *OPT4* optimierte Carbonate Looping Großanlage zur Entkarbonisierung des kompletten Rauchgasstroms von Block 6 (*OPT4-BI.6*)

OPT4-BI.6 legt der Entkarbonisierung des vollständigen Rauchgasstroms von Block 6 eine Carbonate Looping Anlage zugrunde, die gemäß der in Kapitel 6.1.4 vorgestellten Anlagenschaltung und Optimierungsvariante *OPT4* ausgeführt wird. Im Vergleich zu *OPT2-BI.6* wird auf die interne Verschiebung der Wärme zwischen den Feststoffströmen verzichtet. Diese Optimierungsmöglichkeit stellt zwar, wie in Kapitel 6.1.4 beschrieben wurde, das größte wärmetechnische Optimierungspotential für die Carbonate Looping Anlage dar, die Realisierung ist jedoch mit großen technischen Herausforderungen verbunden. Statt der internen Feststoffvorwärmung wird die in WÜ1 übertragene Wärme genutzt, um Dampf für die Verstromung im Wasser-Dampf-Kreislauf zu erzeugen.

In *OPT4-Bl.6* beträgt der umlaufende Feststoffmassenstrom zwischen Carbonator und Calciner etwa 1.600 t/h. Bei einer gegenüber *OPT2-Bl.6* identischen Make-up-Zugabe werden etwa 1,4 % des umlaufenden Feststoffmassenstroms durch Make-up ersetzt. Die ausgesparte Vorwärmung des in den Calciner eintretenden Feststoffmassenstroms hat einen im Vergleich zu *OPT2-Bl.6* deutlich erhöhten Kohle- und Sauerstoffbedarf im Calciner für *OPT4-Bl.6* zur Folge, da die Aufheizung des Feststoffes von 650 °C auf 900 °C nun vollständig im Calciner stattfinden muss. Mit der gegenüber *OPT2-Bl.6* auf 407,6 MW_{th} gestiegenen thermischen Leistung des Calciners in *OPT4-Bl.6* steigt auch die CO₂-Gesamtabscheiderate in *OPT4-Bl.6*. Die bei der Abkühlung der Feststoff- und Abgasströme in WÜ1 – WÜ5 übertragene Wärme wird zur Dampferzeugung genutzt. Die Verstromung des Dampfes erfolgt analog zu *OPT2-Bl.6* in einem eigenen Wasser-Dampf-Kreislauf, dessen Aufbau, Verschaltung und Parameter denen des Wasser-Dampf-Kreislaufs von Block 6 entsprechen. Die Berechnung der Stromerzeugung basiert auf einem modifizierten elektrischen Bruttowirkungsgrad gemäß Kapitel 7.1.1. Die im Calciner eingesetzte Kohle wird mit einem elektrischen Nettowirkungsgrad von etwa 33,9 % in Strom mit einer elektrischen Leistung von 138,0 MW_{el} umgesetzt. Für die Stromerzeugung der Gesamtanlage errechnet sich ein elektrischer Nettogesamtwirkungsgrad von 37,3 %, der somit gegenüber dem elektrischen Nettowirkungsgrad von Block 6 um etwa 2,2 %-Punkte geringer ausfällt. Die Ergebnisse der Stromerzeugungsberechnung für *OPT4-Bl.6* sind in Tabelle 7-1 aufgeführt und werden den Ergebnissen der Stromerzeugungsberechnung für *OPT2-Bl.6* gegenübergestellt.

Der elektrische Nettogesamtwirkungsgrad für *OPT4-Bl.6* ist etwa 0,3 %-Punkte geringer als der elektrische Nettogesamtwirkungsgrad für *OPT2-Bl.6*, obwohl der im Carbonate Looping Prozess eingesetzte Brennstoff in *OPT4-Bl.6* mit effizienterem elektrischen Nettowirkungsgrad umgewandelt und eine deutlich höhere elektrische Nettoleistung im Vergleich zu *OPT2-Bl.6* bereitgestellt wird. Durch den höheren Brennstoffeinsatz im Calciner in *OPT4-Bl.6* hat allerdings der elektrische Nettowirkungsgrad der Carbonate Looping Anlage, der im Vergleich zum elektrischen Nettowirkungsgrad von Block 6 um mehr als 6 %-Punkte geringer ausfällt (vgl. Tabelle 5-1 auf Seite 72), einen größeren Einfluss auf den elektrischen Nettogesamtwirkungsgrad als in der Variante *OPT2-Bl.6*.

Tabelle 7-1: CO₂-Abscheidung aus dem kompletten Rauchgasstrom von Block 6

		<i>OPT2-Bl.6</i>	<i>OPT4-Bl.6</i>
Th. Leistung Calciner	MW _{th}	280,7	407,6
$P_{\text{übertragen}}$ (gesamt)	MW _{th}	261,3	386,7
Make-up-Massenstrom	t/h	23	23
Umlaufender Massenstrom	t/h	1.536	1.596
Anteil Make-up am umlaufenden Massenstrom	–	1,50 %	1,44 %
CO ₂ -Abscheiderate (Carbonator)	–	80,00 %	80,00 %
CO ₂ -Abscheiderate (gesamt)	–	86,29 %	87,91 %
El. Bruttoleistung CL-Anlage	MW _{el}	119,6	177,0
El. Eigenbedarf CL-Anlage	MW _{el}	26,8	38,9
El. Nettoleistung CL-Anlage	MW _{el}	92,8	138,0
El. Nettowirkungsgrad CL-Anlage	–	33,04 %	33,87 %
El. Nettowirkungsgrad Gesamtanlage	–	37,55 %	37,33 %
Delta el. Nettowirkungsgrad Block 6 und Gesamtanlage	–	1,96 %-Punkte	2,18 %-Punkte

7.1.3 Sensitivitätsanalyse der Carbonate Looping Verstromungseffizienz

Wie in Abschnitt 7.1.1 erläutert wurde, kann die im Volllastbetrieb der Carbonate Looping Großanlage erzeugte Dampfmenge nicht im Wasser-Dampf-Kreislauf des vorgeschalteten Kraftwerks zur Stromerzeugung eingesetzt werden. Stattdessen muss die Verstromung des Carbonate Looping Dampfes in einem alternativen Wasser-Dampf-Kreislauf erfolgen. Existieren an einem Kraftwerksstandort, an dem Carbonate Looping zur CO₂-Abscheidung eingesetzt wird, weitere, evtl. ungenutzte Kraftwerksblöcke bzw. weitere, evtl. ungenutzte Wasser-

Dampf-Kreisläufe, in denen der Carbonate Looping Dampf zur Stromerzeugung eingesetzt werden kann, so stellt diese Möglichkeit die voraussichtlich am einfachsten zu realisierende und wirtschaftlichste Variante dar. Unter dieser Voraussetzung werden die Investitionskosten vergleichsweise gering ausfallen, da, abgesehen von erforderlichen Umbau- und Ertüchtigungsmaßnahmen, keine Investitionen für den Neubau eines Wasser-Dampf-Kreislaufs notwendig werden. In Abhängigkeit des Alters wird jedoch die thermodynamische bzw. energetische Effizienz moderat bzw. äußerst mäßig ausfallen. Prinzipiell kann davon ausgegangen werden, dass die energetische Effizienz eines Wasser-Dampf-Kreislaufs umso geringer ausfällt, je älter er ist. Besteht allerdings nicht die Möglichkeit, den in der Carbonate Looping Anlage erzeugten Dampf in einem existierenden Wasser-Dampf-Kreislauf zu verstromen, so wird für seine Stromerzeugung der Neubau eines eigenen Wasser-Dampf-Kreislaufs erforderlich. In diesem Fall wird die energetische Effizienz und somit die Effizienz der Verstromung deutlich ansteigen. Wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, zählt auch Block 6 des GKM mit einem elektrischen Nettowirkungsgrad von 39,5 % nicht zu den modernsten und effizientesten Kraftwerksblöcken. Vor diesem Hintergrund wird ein neu auszulegender und zu errichtender Wasser-Dampf-Kreislauf die Effizienz von Block 6 vermutlich übertreffen.

Im Folgenden wird der Einfluss der Verstromungseffizienz der Wärme des Carbonate Looping Prozesses auf die Gesamtanlage, die aus vorgeschaltetem Kraftwerk und Carbonate Looping Anlage besteht, untersucht. Sämtliche Betrachtungen werden auf GKM Block 6 bezogen, der in Volllast betrieben wird. Relevante Referenzwerte können den vorangegangenen Kapiteln entnommen werden. Das komplette Rauchgas von Block 6 wird zur Entkarbonisierung in eine Carbonate Looping Anlage gemäß Variante *OPT2-Bl.6* zugeführt. Die an den Wasser-Dampfkreislauf übertragene Wärmeleistung sowie der elektrische Eigenbedarf der Carbonate Looping bleiben in allen Sensitivitätsuntersuchungen konstant.

Abbildung 7-1 zeigt den Verlauf der elektrischen Nettoleistung der Stromerzeugung des Carbonate Looping Prozesses in Abhängigkeit vom modifizierten elektrischen Bruttowirkungsgrad der Carbonate Looping Stromerzeugung. Wie in Kapitel 7.1 beschrieben, entspricht der modifizierte elektrische Bruttowirkungsgrad der Carbonate Looping Anlage dem Quotienten aus der elektrischen Bruttoleistung der Carbonate Looping Stromerzeugung und der Wärmeleistung, die aus der Carbonate Looping Anlage auf den Wasser-Dampf-Kreislauf übertragen wird. Die Darstellung der elektrischen Nettoleistung in Abhängigkeit vom elektrischen Bruttowirkungsgrad ist sinnvoll, da der elektrische Eigenbedarf unabhängig vom elektrischen

Bruttowirkungsgrad konstant bleibt. Die elektrische Nettoleistung der Carbonate Looping Stromerzeugung berücksichtigt, im Vergleich zur elektrischen Bruttogleistung aus der Carbonate Looping Stromerzeugung, auch den elektrischen Eigenverbrauch der Carbonate Looping Anlage.

Außerdem zeigt Abbildung 7-1 den Verlauf des elektrischen Nettowirkungsgradabfalls der Gesamtanlage im Vergleich zu Block 6 in Abhängigkeit vom modifizierten elektrischen Bruttowirkungsgrad der Carbonate Looping Stromerzeugung. Es wird also die Differenz des elektrischen Nettowirkungsgrades von Block 6 und des elektrischen Nettowirkungsgrades der Gesamtanlage betrachtet. Der elektrische Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage bezieht die Summe der elektrischen Nettogleistungen aus Block 6 und der Carbonate Looping Anlage auf die Summe der Brennstoffleistungen von Block 6 und Calciner.

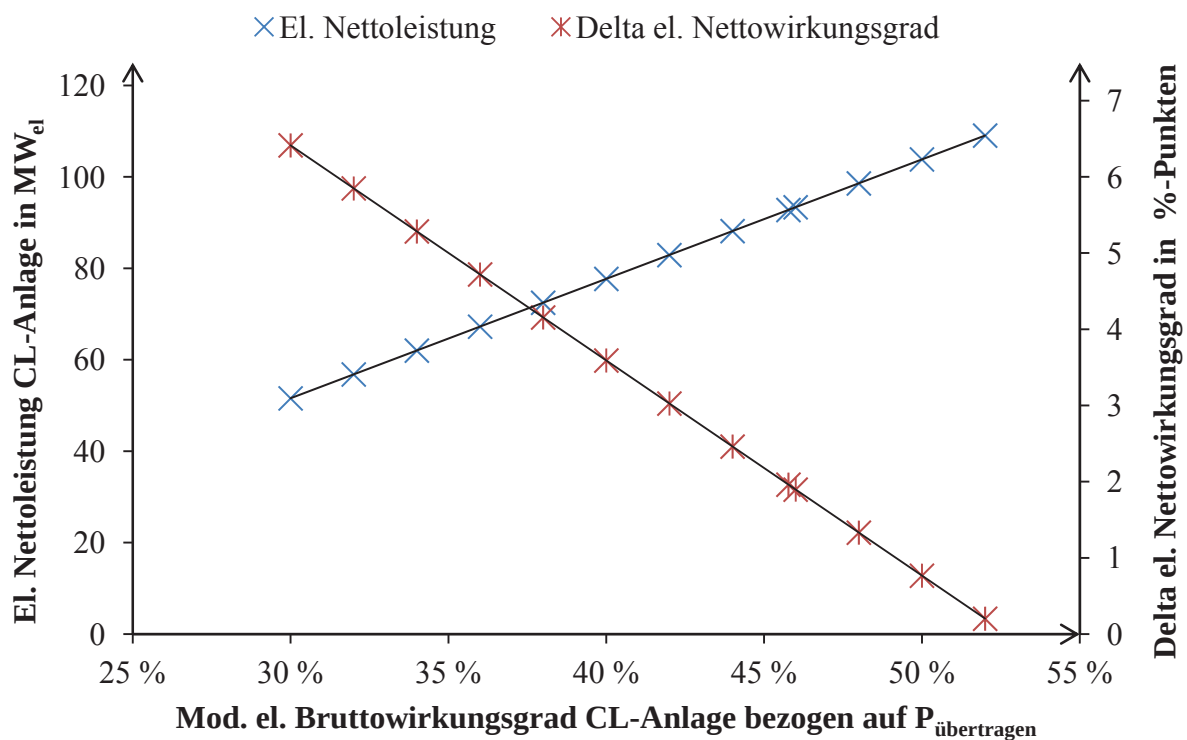


Abbildung 7-1: El. Nettogleistung CL-Anlage und el. Nettowirkungsgradverlust Gesamtanlage bezogen auf Block 6 in Abhängigkeit des mod. el. Bruttowirkungsgrades der CL-Anlage

Die elektrische Nettogleistung der Stromerzeugung des Carbonate Looping Prozesses steigt linear mit steigendem modifizierten elektrischen Bruttowirkungsgrad. Das Delta des elektri-

schen Nettowirkungsgrades zwischen Gesamtanlage und Carbonate Looping Anlage sinkt linear mit steigendem elektrischen Bruttowirkungsgrad.

Bei einem modifizierten elektrischen Bruttowirkungsgrad der Carbonate Looping Anlage von 30 %, d.h. in einem sehr alten Wasser-Dampf-Kreislauf mit schlechter Leistung, kann aus der Wärme, die aus dem Carbonate Looping Prozess an den Wasser-Dampf-Kreislauf mit einer Leistung von $261,3 \text{ MW}_{\text{th}}$ übertragen wird, Strom mit einer elektrischen Nettoleistung von knapp $52 \text{ MW}_{\text{el}}$ in das Stromnetz eingespeist werden. Der elektrische Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage beträgt für diesen Punkt lediglich 33,1 % und führt somit im Vergleich zum elektrischen Nettowirkungsgrad von Block 6 von 39,5 % zu einem Delta von 6,4 %-Punkten. Der hohe Wirkungsgradverlust ist in diesem Fall auf den äußerst niedrigen Verstromungswirkungsgrad der Carbonate Looping Wärme im betrachteten Wasser-Dampf-Kreislauf zurückzuführen. Die Wärme des Carbonate Looping Prozesses wird somit sehr ineffizient genutzt.

Für einen modifizierten elektrischen Bruttowirkungsgrad der aus der Carbonate Looping Anlage übertragenen Wärme von 45,8 % wird der Betriebspunkt von Variante *OPT2-BI.6* erreicht, die in Kapitel 7.1.1 beschrieben wurde. Bei einer elektrischen Nettoleistung der Stromerzeugung aus der Carbonate Looping Anlage von rund $93 \text{ MW}_{\text{el}}$ ergibt sich ein elektrischer Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage von 37,6 %. Die Differenz zwischen dem elektrischen Nettowirkungsgrad von Block 6 und dem elektrischen Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage beträgt somit etwa 2,0 %-Punkte.

Der moderne GKM Steinkohleblock Block 9 ist energetisch sehr effizient und hat einen modifizierten elektrischen Bruttowirkungsgrad von ca. 52,9 %. Wird eine entsprechend effiziente Verstromung der Wärme angenommen, die aus dem Carbonate Looping Prozess an den Wasser-Dampf-Kreislauf mit einer Leistung von $261,3 \text{ MW}_{\text{th}}$ übertragen wird, so kann Strom mit einer elektrischen Nettoleistung von etwa $111 \text{ MW}_{\text{el}}$ in das Netz eingespeist werden. Der elektrische Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage beträgt etwa 39,5 % und entspricht dem elektrischen Nettowirkungsgrad von Block 6. Aufgrund des äußerst effizienten Wasser-Dampf-Kreislaufs und des somit sehr hohen Verstromungswirkungsgrads des im Carbonate Looping Prozess eingesetzten Brennstoffs führt die CO_2 -Abscheidung aus dem kompletten Rauchgas von Block 6 in diesem Fall nicht zu einer Verringerung des elektrischen Nettowirkungsgrades der Gesamtanlage gegenüber dem vorgeschalteten Block 6. Die Wärme des Carbonate Looping Prozesses wird somit in diesem Fall extrem effizient genutzt.

7.2 CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas von Block 9

In Kapitel 7.1 und seinen Unterkapiteln wurde die CO₂-Abscheidung mittels Carbonate Looping aus dem vollständigen Rauchgas von GKM Block 6 untersucht. Ferner wurden die Auswirkungen auf den Kraftwerksprozess im vorgeschalteten Block 6 ermittelt, wenn die Carbonate Looping Wärme in einem Wasser-Dampf-Kreislauf gemäß Block 6 zur Stromerzeugung eingesetzt wird. Block 6 des GKM zählt jedoch nicht zu den effizientesten Steinkohlekraftwerken. Der elektrische Nettowirkungsgrad dieses Blocks liegt zwar mit 39,5 % über dem bundesdeutschen Durchschnitt des elektrischen Nettowirkungsgrads von Steinkohlekraftwerken (38 %) [151] und deutlich über dem weltweiten Durchschnitt des elektrischen Nettowirkungsgrads von Steinkohlekraftwerken (30 %) [151]. Gegenüber modernen Steinkohlekraftwerken hat Block 6 aber lediglich eine mäßige thermodynamische Effizienz. Ein modernes, effizientes Steinkohlekraftwerk wird derzeit mit Block 9 am GKM gebaut und voraussichtlich ab dem Jahr 2014 in Betrieb genommen. Es wird einen elektrischen Nettowirkungsgrad von 46,4 % aufweisen. Um die Auswirkungen der CO₂-Abscheidung durch Carbonate Looping für einen solchen, modernen steinkohlegefeuerten Kraftwerksblock zu untersuchen, wird im Folgenden die Entkarbonisierung des kompletten Rauchgases von GKM Block 9 in einer Carbonate Looping Großanlage betrachtet. Die CO₂-Abscheidung erfolgt in einer gemäß den Varianten *OPT2* und *OPT4* ausgeführten Carbonate Looping Anlage und wird mit *OPT2-BI.9* bzw. *OPT4-BI.9* bezeichnet.

In Volllast (Lastfall 100 %) wird Block 9 mit einer thermischen Leistung von 1.812 MW_{th} betrieben [140]. Die elektrische Bruttoleistung beträgt 911 MW_{el}. Unter Berücksichtigung eines elektrischen Eigenbedarfs von 70 MW_{el} im Volllastbetrieb ergibt sich daraus eine elektrische Nettoleistung von 841 MW_{el}. Der elektrische Nettowirkungsgrad beträgt 46,4 % [140]. Da neben der Stromerzeugung Fernwärme mit einer Leistung von bis zu 500 MW_{th} ausgekoppelt werden kann, beträgt die Brennstoffausnutzung bis zu 70 % [140]. In den folgenden Betrachtungen wird allerdings ausschließlich die Stromerzeugung ohne Fernwärmeauskopplung berücksichtigt. Die wesentlichen technischen Daten von Block 9 sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst.

In Volllast emittiert Block 9 des GKM einen Rauchgasmassenstrom von 2.442 t/h. Dieser wird einer dafür ausgelegten, großtechnischen Carbonate Looping Anlage zur Entkarbonisierung zugeführt. Es wird an dieser Stelle vereinfachend angenommen, dass die Zusammensetzung des in Block 9 erzeugten Rauchgases der Zusammensetzung des Rauchga-

ses von Block 6 entspricht, die in Tabelle 5-6 angegeben ist. Somit werden bei einer 80%igen CO₂-Abscheidung im Carbonator durch die Reaktion mit CaO von 602 t/h an CO₂ ca. 482 t/h in Form von CaCO₃ eingebunden und aus dem Rauchgas abgetrennt.

Tabelle 7-2: Technische Daten Block 9 [140]

Parameter Block 9		
FD-Leistung	t/h	2.387
FD-Druck	bar	290
FD-Temperatur	°C	600
ZÜ-Druck	bar	58
ZÜ-Austrittstemperatur	°C	610
Brennstoffleistung	MW _{th}	1.812
Maximale Fernwärmeleistung	MW _{th}	500
Nutzungsgrad bei FW-Erzeugung	–	bis zu 70 %
Elektrische Bruttoleistung	MW _{el}	911
Elektrische Nettoleistung	MW _{el}	841
Elektrischer Bruttowirkungsgrad	–	50,3 %
Elektrischer Nettowirkungsgrad	–	46,4 %

7.2.1 Gemäß OPT2 optimierte Carbonate Looping Großanlage zur Entkarbonisierung des kompletten Rauchgasstroms von Block 9 (OPT2-Bl.9)

OPT2-Bl.9 untersucht die großtechnische Carbonate Looping Anwendung zur Entkarbonisierung des vollständigen Rauchgasstroms von Block 9 gemäß der in Kapitel 6.1.2 vorgestellten Anlagenschaltung und Optimierungsvariante OPT2. Somit werden die in Kapitel 6.1 vorgestellten Optimierungsmaßnahmen (A – G) angewendet, während die Make-up-Vorwärmung (Optimierungsmaßnahme H) nicht berücksichtigt wird. Die Betrachtungen OPT2-Bl.9 für Block 9 entsprechen den Untersuchungen OPT2-Bl.6, die in Kapitel 7.1.1 für Block 6 durchgeführt wurden. Tabelle 7-3 auf Seite 144 beinhaltet eine Zusammenstellung der Ergebnisse von OPT2-Bl.9.

Knapp 4.344 t/h an Feststoff werden vom Carbonator in den Calciner transferiert. Bei einer Make-up-Aufgabe von 60 t/h in den Carbonator werden somit etwa 1,4 % des umlaufenden Feststoffmassenstroms durch Make-up ersetzt. Die thermische Leistung des Calciners beträgt

785 MW_{th}, was einem Kohlebedarf von etwa 119 t/h entspricht. Die CO₂-Gesamtabscheiderate in *OPT2-Bl.9* beträgt etwa 86,3 %. Die bei der Abkühlung der Feststoff- und Abgasströme in den Wärmeübertragern WÜ2 – WÜ5 übertragene Wärme wird zur Dampferzeugung genutzt. Der produzierte Dampf wird in einem Wasser-Dampf-Kreislauf, dessen Aufbau, Verschaltung und Parameter denen des Wasser-Dampf-Kreislaufs von Block 9 entsprechen, zur Stromerzeugung eingesetzt. Die Verstromung des Carbonate Looping Dampfes und des Dampfes aus Block 9 in einem gemeinsamen Wasser-Dampf-Kreislauf ist aufgrund der deutlich erhöhten Wärmemenge, die durch die Anwendung von Carbonate Looping auf den Wasser-Dampf-Kreislauf übertragen wird, nicht möglich (vgl. Kapitel 7.1.1). Der modifizierte elektrische Bruttowirkungsgrad, der für die Stromerzeugung aus der Wärme des Carbonate Looping Prozesses im Wasser-Dampf-Kreislauf angesetzt wird, beträgt 52,9 %. Dieser basiert auf dem elektrischen Bruttowirkungsgrad von Block 9 (vgl. Tabelle 7-2) und dem Dampferzeugerwirkungsgrad für Block 9 von 95 % [152]. Aus der mit einer Leistung von rund 732 MW_{th} übertragenen Wärme kann Strom mit einer elektrischen Bruttoleistung von etwa 388 MW_{el} erzeugt werden. Der elektrische Eigenbedarf für die Sauerstoffbereitstellung und die sonstigen Verbraucher, der entsprechend der in Kapitel 5.2.5 beschriebenen Vorgehensweise abgeschätzt wird, beträgt 75 MW_{el} und führt zu einer elektrischen Nettoleistung von etwa 313 MW_{el}. Das entspricht einem elektrischen Nettowirkungsgrad von etwa 39,8 % für die Stromerzeugung der Carbonate Looping Anlage bezogen auf die im Calciner eingesetzte Brennstoffleistung. Für die Stromerzeugung der Gesamtanlage, die aus der (Standard-) Stromerzeugung in Block 9 und der Stromerzeugung der Carbonate Looping Anlage besteht, errechnet sich ein elektrischer Nettogesamtwirkungsgrad von 44,4 %.

Die CO₂-Abscheidung aus dem kompletten Rauchgas des in Volllast betriebenen GKM Block 9 in einer Carbonate Looping Anlage gemäß der Optimierungsvariante *OPT2-Bl.6* führt zu einer Erhöhung der elektrischen Nettoleistung. Aufgrund des hohen elektrischen Eigenbedarfs der Carbonate Looping Anlage, der vor allem aus der Sauerstoffbereitstellung resultiert, sinkt jedoch der elektrische Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage gegenüber dem elektrischen Nettowirkungsgrad von Block 9 um etwa 2 %-Punkte.

Tabelle 7-3: CO₂-Abscheidung aus dem kompletten Rauchgasstrom von Block 9

		<i>OPT2-Bl.9</i>	<i>OPT2-Bl.9*</i>	<i>OPT4-Bl.9</i>
Th. Leistung Calciner	MW _{th}	785,0	777,3	1.148,1
$P_{\text{übertragen}}$ (gesamt)	MW _{th}	732,4	729,0	1.091,4
Make-up-Massenstrom	t/h	60	50	60
Umlaufender Massenström	t/h	4.344	4.424	4.530
Anteil Make-up am umlaufenden Massenström	–	1,38 %	1,13 %	1,32 %
CO ₂ -Abscheiderate (Carbonator)	–	80,00 %	80,00 %	80,00 %
CO ₂ -Abscheiderate (gesamt)	–	86,29 %	86,27 %	87,93 %
El. Bruttoleistung CL-Anlage	MW _{el}	387,6	385,9	577,6
El. Eigenbedarf CL-Anlage	MW _{el}	75,0	74,3	109,7
El. Nettoleistung CL-Anlage	MW _{el}	312,6	311,6	467,9
El. Nettowirkungsgrad CL-Anlage	–	39,83 %	40,09 %	40,76 %
El. Nettowirkungsgrad Gesamtanlage	–	44,42 %	44,51 %	44,22 %
Delta el. Nettowirkungsgrad Block 9 und Gesamtanlage	–	1,99 %-Punkte	1,90 %-Punkte	2,19 %-Punkte

Aufgrund der hohen Abscheideeffizienz der Zyclone (Optimierungsmaßnahme C, vgl. Abschnitt 6.1) wird in *OPT2-Bl.9* nur eine verhältnismäßig geringe Feststoffmenge mit den Gasströmen aus dem Wirbelschichtsystem ausgetragen. Um bei einer für *OPT2-Bl.9* vorgegebenen Make-up-Aufgabe von 60 t/h das Inventar im Wirbelschichtsystem konstant zu halten, ist ein Abzug von ca. 12,3 t/h an Feststoff aus dem System erforderlich. Vor diesem Hintergrund ist eine Reduzierung des Make-up-Massenstroms möglich. In *OPT2-Bl.9** wird die Make-up-Aufgabe auf 50 t/h reduziert, während die übrigen Vorgaben gemäß Variante *OPT2-Bl.9* übernommen werden. Das führt dazu, dass etwa 1,1 % des umlaufenden Feststoffmassenstroms durch Make-up CaCO₃ ersetzt werden.

In *OPT2-Bl.9** sinkt die erforderliche thermische Leistung des Calciners im Vergleich zu *OPT2-Bl.9* um ca. 7,7 MW_{th}. Die elektrische Bruttoleistung der Carbonate Looping Stromerzeugung verringert sich bei einem um 0,7 MW_{el} reduzierten elektrischen Eigenbedarf um 1,7 MW_{el}, und somit sinkt die elektrische Nettoleistung der Carbonate Looping Stromerzeugung in *OPT2-Bl.9** um 1 MW_{el} gegenüber Variante *OPT2-Bl.9*. Für *OPT2-Bl.9** steigt hingegen der elektrische Nettowirkungsgrad der Carbonate Looping Stromerzeugung im Vergleich zu *OPT2-Bl.9* um 0,26 %-Punkte, so dass der elektrische Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage gegenüber dem elektrischen Nettowirkungsgrad von Block 9 lediglich um 1,9 %-Punkte geringer ausfällt. Dies entspricht einer Verbesserung von ca. 0,1 %-Punkten in *OPT2-Bl.9** gegenüber *OPT2-Bl.9*. Der Einfluss der Make-up-Rate auf die Effizienz der Carbonate Looping Anlage ist also wiederum erkennbar. Sofern es aus verfahrenstechnischer bzw. prozesstechnischer Sicht möglich ist, d.h. bei ausreichend hoher Konversionsrate von CaO zu CaCO₃, sollte die Make-up-Aufgabe im Hinblick auf eine energetische Optimierung der Carbonate Looping Anlage auf ein Minimum reduziert werden.

Die Ergebnisse der Variante *OPT2-Bl.9** werden in Tabelle 7-3 zusammengefasst und den Ergebnissen von *OPT2-Bl.9* gegenübergestellt.

7.2.2 Gemäß *OPT4* optimierte Carbonate Looping Großanlage zur Entkarbonisierung des kompletten Rauchgasstroms von Block 9 (*OPT4-Bl.9*)

OPT4-Bl.9 legt der Entkarbonisierung des vollständigen Rauchgasstroms von Block 9 eine Carbonate Looping Anlage zugrunde, die gemäß der in Kapitel 6.1.4 vorgestellten Anlagenschaltung und Optimierungsvariante *OPT4* ausgeführt wird. Im Vergleich zu *OPT2-Bl.9* wird auf die interne Verschiebung der Wärme zwischen den Feststoffströmen verzichtet. Stattdessen wird die in WÜ1 übertragene Wärme genutzt, um Dampf für die Verstromung im Wasser-Dampf-Kreislauf zu erzeugen. Die Betrachtungen *OPT4-Bl.9* für Block 9 entsprechen den Untersuchungen *OPT4-Bl.6*, die in Kapitel 7.1.2 für Block 6 durchgeführt wurden. Tabelle 7-3 beinhaltet eine Zusammenstellung der Ergebnisse von *OPT4-Bl.9*.

In *OPT4-Bl.9* werden bei einem gegenüber *OPT2-Bl.9* leicht erhöhten Feststoffaustausch zwischen den Reaktoren etwa 1,3 % des umlaufenden Feststoffmassenstroms durch Make-up ersetzt. Die ausgesparte Vorwärmung des in den Calciner eintretenden Feststoffmassenstroms führt in *OPT4-Bl.9* zu einem im Vergleich zu *OPT2-Bl.9* deutlich erhöhten Kohle- und Sauerstoffbedarf im Calciner, da die Aufheizung des Feststoffes von 650 °C auf 900 °C nun voll-

ständig im Calciner stattfinden muss. Mit der gegenüber *OPT2-Bl.9* auf 1.148 MW_{th} gestiegenen thermischen Leistung des Calciners in *OPT4-Bl.9* steigt auch die CO₂-Gesamtabscheiderate in *OPT4-Bl.9*. Die bei der Abkühlung der Feststoff- und Abgasströme in WÜ1 – WÜ5 übertragene Wärme wird zur Dampferzeugung genutzt. Die Verstromung des Dampfes erfolgt analog zu *OPT2-Bl.9* in einem eigenen Wasser-Dampf-Kreislauf, dessen Aufbau, Verschaltung und Parameter denen des Wasser-Dampf-Kreislaufs von Block 9 entsprechen. Die Berechnung der Stromerzeugung basiert auf einem modifizierten elektrischen Bruttowirkungsgrad gemäß Kapitel 7.1.1. Die im Calciner eingesetzte Kohle wird mit einem elektrischen Nettowirkungsgrad von etwa 40,8 % in Strom mit einer elektrischen Leistung von 468 MW_{el} umgesetzt. Für die Stromerzeugung der Gesamtanlage errechnet sich ein elektrischer Nettogesamtwirkungsgrad von 44,2 %, der somit gegenüber dem elektrischen Nettowirkungsgrad von Block 9 um etwa 2,2 %-Punkte geringer ausfällt.

Je größer der Anteil der Stromerzeugung der Carbonate Looping Anlage an der Stromerzeugung der Gesamtanlage ist, desto größer ist der Unterschied zwischen dem elektrischen Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage und dem elektrischen Nettowirkungsgrad des vorgeschalteten Kraftwerks (zumindest unter Annahme identischer elektrischer Bruttowirkungsgrade bei der Verstromung des Dampfes, vgl. Kapitel 7.1.2). Aus diesem Grund ist der elektrische Nettogesamtwirkungsgrad für *OPT4-Bl.9* geringer als der elektrische Nettogesamtwirkungsgrad für *OPT2-Bl.9*.

Verallgemeinernd lässt sich feststellen, dass eine Reduzierung der thermischen Leistung des Calciners einen positiven Einfluss auf den elektrischen Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage hat, da so der Anteil von Carbonate Looping an der Stromerzeugung in der Gesamtanlage verringert wird. Durch eine Verminderung der thermischen Calcinerleistung werden allerdings auch die CO₂-Gesamtabscheiderate und die elektrische Leistung der Gesamtanlage verringert. Die Hauptaufgabe der Anwendung von Carbonate Looping besteht jedoch in der effizienten CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen und nicht in der Maximierung der elektrischen (Mehr-) Leistung. Somit ist die Verringerung der elektrischen (Mehr-) Leistung der Stromerzeugung durch die Reduzierung der thermischen Leistung des Calciners ein Effekt von „untergeordneter Wichtigkeit“. Dahingegen sollte die Wärme des Carbonate Looping Prozesses bestmöglich zur Stromerzeugung eingesetzt werden.

Im Hinblick auf die Optimierung des Carbonate Looping Prozesses ist der elektrische Eigenbedarf der Carbonate Looping Anlage und somit die im Calciner zur Verbrennung benötigte Sauerstoffmenge auf das absolut erforderliche Minimum zu reduzieren. Ferner ist das Make-up auf die minimal benötigte Menge zu begrenzen.

8 Carbonate Looping an einer Abfallverbrennungsanlage

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, wie Carbonate Looping im Rahmen von CCS zur effizienten CO₂-Abtrennung aus Abgasen eingesetzt werden kann. Dabei wurde allerdings ausschließlich die Applikation an steinkohlegefeuerten Kraftwerken betrachtet.

Neben der Entkarbonisierung von Rauchgasen fossilgefeuerter Kraftwerke kann die Carbonate Looping Technologie aber auch eingesetzt werden, um beispielsweise CO₂ aus dem Abgasstrom einer Abfall- bzw. Müllverbrennungsanlage abzutrennen. In der Regel haben thermische Abfallverwertungsanlagen eine im Vergleich zu modernen Kohlekraftwerken deutlich geringere thermische Leistung. Somit könnte die Integration einer Carbonate Looping Anlage in eine Müllverbrennungsanlage sogar eine sinnvolle Zwischengröße für den Übergang von der 20 MW_{th}-Pilotanlage zur großtechnischen Anwendung darstellen. Gegenüber modernen, konventionellen Kraftwerken wird der Energiegehalt des Abfalls, auch unter Berücksichtigung besonderer Herausforderungen bei der Müllverbrennung, nicht optimal genutzt. Die zur Stromerzeugung in Müllverbrennungsanlagen eingesetzten Wasser-Dampf-Kreisläufe haben oft nur einen einfachen, rudimentären Aufbau. Die geschickte Verschaltung einer Abfallverbrennungsanlage mit einer Carbonate Looping Anlage kann sich neben der Minderung von CO₂-Emissionen als wirkungsgradsteigernde Maßnahme erweisen.

Herausforderungen und Potentiale der CO₂-Abtrennung mittels Carbonate Looping an einer Abfallverbrennungsanlage sowie Unterschiede hinsichtlich der Carbonate Looping Anwendung an steinkohlegefeuerten Kraftwerken werden nach einer kurzen Vorstellung der Grundlagen der thermischen Abfallverwertung in den folgenden Abschnitten untersucht.

8.1 Grundlagen der Abfallverbrennung

Die Abfallverbrennung, das wichtigste Verfahren der thermischen Abfallverwertung, wird zur Behandlung von stofflich nicht mehr verwertbaren Reststoffen, also Restabfall, eingesetzt [153]. Als Hauptaufgaben der Abfallverwertung wurden in der Vergangenheit die Inertisierung des Restabfalls unter gleichzeitiger Minimierung der abgas- und abwasserseitigen Emissionen sowie die Schadstoffzerstörung bei organischen Schadstoffen und die Schadstoffkonzentrierung bei anorganischen Schadstoffen angesehen [153]. Die energetische Nutzung des Restabfalls zur Schonung der Energieressourcen wurde diesen Hauptaufgaben un-

tergeordnet [153]. Die Entsorgung des Restabfalls, auch um das Volumen und die Menge des zu deponierenden Abfallaufkommens zu reduzieren, stand also an erster Stelle. Daneben war die Energierückgewinnung, z.B. durch Stromerzeugung, zweitrangig. Abgesehen von Korrosionsproblemen, die sich bei hohen Temperaturen durch Abgase aus der Müllverbrennung ergeben können, ist die aus thermodynamischer Sicht nicht optimierte Ausführung von Abfallverbrennungsanlagen, die auch zur Stromerzeugung eingesetzt werden, auf diese Tatsache zurückzuführen. In Deutschland werden in der Abfallverwertung standardmäßig Naturumlaufdampferzeuger eingesetzt, die Dampf mit Temperaturen von 380 – 400 °C bei Drücken von etwa 40 bar produzieren und die lediglich elektrische Nettowirkungsgrade von ca. 21 % erreichen [154]. Europaweit wird der Energiegehalt von Abfällen sogar nur mit einem mittleren elektrischen Nettowirkungsgrad von etwa 13 % in Strom umgesetzt [154]. Die Endlichkeit der fossilen Energieträger sowie die Notwendigkeit des nachhaltigen Umgangs mit Energie haben allerdings dazu geführt, dass die Forderung nach einer verbesserten, sogar einer maximalen Nutzung der Energiereserven aus dem Abfall verstärkt formuliert wird [155]. Mittlerweile nimmt die Stromerzeugung aus der im Abfall gebundenen Energie einen hohen Stellenwert ein, Müllverbrennungsanlagen werden als „waste to energy“-Anlagen bezeichnet [156]. Der Vergleich zu modernen Steinkohlekraftwerken, die bei Frischdampftemperaturen von mehr als 600 °C und bei Frischdampfdrücken von etwa 300 bar elektrische Nettowirkungsgrade von mehr als 46 % erreichen (vgl. Kapitel 7.2), zeigt zumindest das theoretische Potential einer optimierten energetischen Nutzung von Abfall zur Stromerzeugung. Entsprechend hohe Dampfparameter werden allerdings in Abfallverbrennungsanlagen nicht realisiert werden können. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der als Brennstoff eingesetzten Abfälle beeinträchtigen die Abfallverbrennungsanlagen durch die Wirkung korrosiver Verbindungen erheblich [155]. Durch moderate, also geringere Dampfparameter können Korrosionsgeschwindigkeiten in den Dampferzeugern in vertretbaren Grenzen gehalten und Schäden an den Anlagen minimiert werden [155]. Dennoch können die elektrischen Wirkungsgrade auch bei der Müllverbrennung, unter Berücksichtigung der besonderen Anforderungen hinsichtlich korrosiver Verbindungen in den Dampferzeugern von Abfallverbrennungsanlagen, durch geeignete Maßnahmen deutlich gesteigert werden [154]. Mögliche Maßnahmen zur effizienteren Nutzung von Abfall werden in Kapitel 8.3 vorgestellt und beschrieben.

In Deutschland waren im Jahr 2009 72 Abfallverbrennungsanlagen in Betrieb, die zusammen ca. 19 Mio. Tonnen Abfall entsorgten [153]. Zwar ist der Anteil des Abfalls an der Brutto-

stromerzeugung in den letzten Jahren sukzessive gestiegen. Wie Abbildung 2-3 in Kapitel 2.1 jedoch zeigt, war er im Jahr 2012 mit 0,8 % immer noch sehr gering.

Der Heizwert der Abfälle schwankt je nach Zusammensetzung relativ stark. Abfälle haben in der Regel gegenüber Steinkohle einen deutlich erhöhten Wasser- und Ascheanteil sowie einen stark erhöhten Sauerstoffgehalt und einen wesentlich geringeren Anteil an brennbaren Bestandteilen. Der durchschnittliche Heizwert des Abfalls ist seit den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts bis heute durch die Annahme von heizwertreichem Gewerbemüll und hausmüllähnlichem Gewerbemüll von ca. 8 MJ/kg auf etwa 10 MJ/kg gestiegen [157]. Dennoch ist der Heizwert von Abfall deutlich geringer als der Heizwert von Kohle.

Der prinzipielle Aufbau einer klassischen Abfallverbrennungsanlage besteht aus den Hauptkomponenten „Abfallannahme“, „Lagerung und Vorbehandlung“, „Beschickung und Verbrennungseinheit“, „Schlackeabzug, Reststoffbehandlung und Lagerung“, „Dampferzeuger und Dampfnutzung“, „Rauchgasreinigung“ und „Kamin“ [153]. Die Verbrennung des Abfalls kann in Rost- und Wirbelschichtfeuerungen oder als Mitverbrennung in Kohlekraftwerken oder Industrieprozessen realisiert werden [154]. Neben den „klassischen“ Verbrennungsprodukten entstehen bei der Verbrennung von Abfall sowohl gasförmige als auch partikelförmige Schadstoffe, welche auf die Zusammensetzung des Abfalls zurückzuführen sind. Dabei handelt es sich vor allem um Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) und Schwermetalle [153]. Um die Umweltbelastung durch die Emissionen aus Abfallverbrennungsanlagen zu minimieren, gelten für Schadstoffemissionen strenge Grenzwerte, die in der Europäischen Richtlinie für Abfallverbrennung bzw. der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (17. BImSchV) festgelegt sind. Zur Einhaltung der zulässigen Emissionsgrenzwerte ist eine aufwändige, mehrstufige Rauchgasreinigung erforderlich. Dabei werden zur Abscheidung von staubförmigen Partikeln Filter oder Zyklone eingesetzt [153]. Saure Gase, wie HCl, HF und SO₂, werden durch Nasswäscher oder Sprühtrockenabsorption aus dem Rauchgas entfernt [19]. Schwermetalle, wie Quecksilber, Blei und Zink, sowie Dioxine und Furane können beispielsweise in Aktivkohlefiltern aus dem Rauchgas abgeschieden werden [19]. Stickoxide werden schließlich gemäß konventionellem „Kraftwerksstandard“ in nichtkatalytischen Verfahren (SNCR) oder katalytischen Verfahren (SCR) aus dem Rauchgas entfernt.

8.2 Referenz-Abfallverbrennungsanlage

Die in den folgenden Abschnitten durchgeführten Betrachtungen orientieren sich an einer (Referenz-) Abfallverbrennungsanlage, wie sie in [154] vorgestellt wird. Eine vergleichbare Abfallverbrennungsanlage wird seit dem Jahr 2007 in Zella-Mehlis in Südwestthüringen betrieben [158]. Im Auslegungsfall werden in dieser Müllverbrennungsanlage 21,6 t/h an Abfall mit einem Heizwert von 10 MJ/kg thermisch umgesetzt. Die thermische Leistung der Anlage beträgt somit 60 MW_{th}. Die Verbrennung im Dampferzeuger wird mit einer Luftüberschusszahl von $\lambda = 1,75$ betrieben. Der Aufbau des Wasser-Dampf-Kreislaufs der Referenz-Abfallverbrennungsanlage in Ebsilon® ist in Abbildung 8-1 abgebildet.

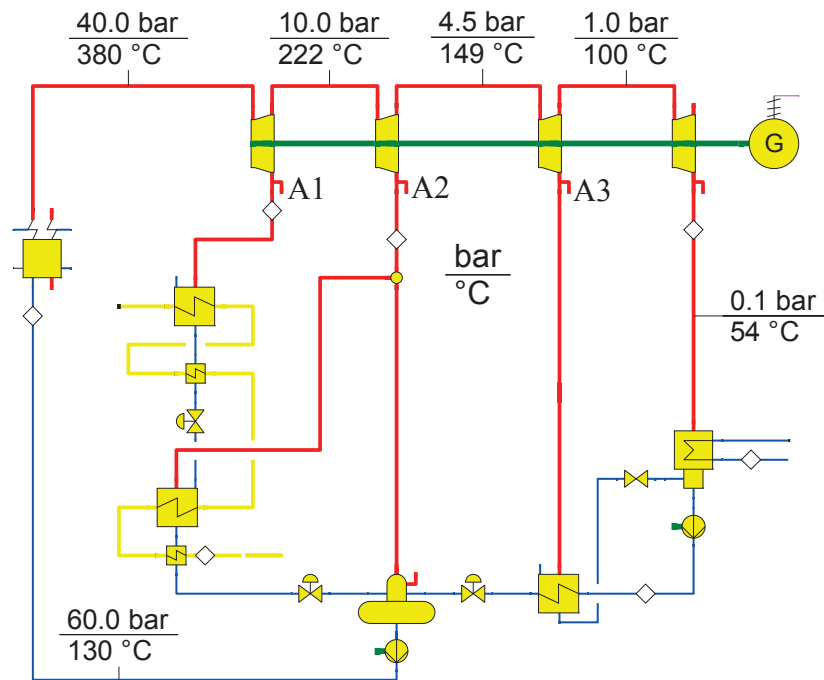


Abbildung 8-1: Wasser-Dampf-Kreislauf (Referenz-) Abfallverbrennungsanlage in Ebsilon®

Aus dem Speisewasserbehälter wird Speisewasser abgezogen, der Druck des Speisewassers in der Speisewasserpumpe auf 60 bar erhöht und dem Dampferzeuger zur Verdampfung zugeführt. In diesem werden 19 kg/s an Dampf produziert, welcher mit 380 °C und 40 bar in den Hochdruckteil der Dampfturbine eintritt. Bei Drücken von 10 bar und 4,5 bar wird der Turbine Dampf entnommen (Anzapfungen A1 und A2) und zur Vorwärmung der Primärluft bis auf 150 °C eingesetzt. Bei einem Druck von 1 bar wird der Turbine eine weitere Dampfmenge entnommen (Anzapfung A3) und in einem Vorwärmer zur Aufwärmung des Kondensats ge-

nutzt. Die Kondensatströme werden zusammengeführt und in den Speisewasserbehälter geleitet. Dieser wird mit Dampf der Anzapfung A2 beaufschlagt und das darin gespeicherte Speisewasser erhitzt. In der letzten Turbinenstufe wird der Dampf bis auf 0,15 bar entspannt und in einem Luftkondensator in den flüssigen Aggregatzustand überführt. Die elektrische Bruttoleistung der Anlage beträgt etwas mehr als 14,4 MW_{el}. Mit einem elektrischen Eigenbedarf von 2,1 MW_{el} (ca. 0,1 MW_{el} pro Tonne Abfall [154]) errechnet sich ein elektrischer Nettowirkungsgrad von 20,57 %. Entscheidende Einflussfaktoren für den niedrigen Wirkungsgrad sind die Abgasverluste (Luftüberschuss in der Verbrennung und Temperatur am Dampferzeugeraustritt von 209 °C), die moderaten Dampfparameter und die Konfiguration des Wasser-Dampf-Kreislaufs [154].

8.3 Nicht ausgeschöpfte Potentiale der thermischen Abfallverwertung, effizientere energetische Nutzung des Abfalls zur Stromerzeugung

Abfallverwertungsanlagen bieten ein großes energetisches Optimierungspotential, die Effizienz der energetischen Nutzung von Abfällen kann deutlich gesteigert werden. Ausgehend von der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Referenzanlage sind insbesondere die folgenden, wirkungsgradsteigernden Maßnahmen denkbar und vielversprechend.

Erhöhung der Dampfparameter:

Durch den Einsatz von Berührungsüberhitzern können die Dampfparameter auf 73 bar und 480 °C gesteigert werden [154]. Dies führt zu einer Steigerung des elektrischen Nettowirkungsgrades gegenüber der Referenzanlage von 3,4 %-Punkten. Das Korrosionsrisiko steigt allerdings durch die Anhebung der Dampfparameter deutlich [154]. Die Verwendung von Wandüberhitzern, deren Rohre für die Endüberhitzung sich hinter belüfteten Platten im Feuerraum befinden, stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Dampfparameter, vor allem die Dampftemperatur, zu erhöhen [154].

Externe Überhitzung des Frischdampfes:

Durch eine externe Überhitzung des Frischdampfes, d.h. eine Überhitzung des Frischdampfes in Dampferzeugern, die nicht zur eigentlichen Abfallverbrennungsanlage gehören, lassen sich die Dampfparameter so weiter erhöhen, dass der elektrische Wirkungsgrad gesteigert wird. Dabei wird das Korrosionsrisiko gesenkt, das sich durch eine zusätzliche Überhitzung des Dampfes direkt in der Abfallverbrennungsanlage ergeben würde. Im Müllheizkraftwerk

(MHKW) Mainz wird eine solche externe Überhitzung des Frischdampfes realisiert. Der im MHKW erzeugte Frischdampf, der mit einer Temperatur von 400 °C bei 40 bar den Dampferzeuger verlässt, wird in einem GuD-Abhitzedampferzeuger bei 40 bar auf 540 °C überhitzt [155].

Zwischenüberhitzung des Dampfes:

Durch die Einführung einer Zwischenüberhitzung lässt sich der elektrische Wirkungsgrad der Abfallverstromung steigern. Dazu wird der aus dem Hochdruckteil bzw. der ersten Turbinenstufe austretende Dampf auf eine bei allen Lasten identische Temperatur überhitzt [150]. Ein gewünschter Nebeneffekt der Zwischenüberhitzung besteht darin, dass sich die Dampfnässe im Niederdruckteil der Dampfturbine verringert [16].

Absenkung des Kondensationsdrucks:

In der Referenzanlage wird der Abdampf bis auf 0,15 bar entspannt und bei 54 °C in Luftkondensatoren in den flüssigen Aggregatzustand überführt. Durch eine Reduzierung der Abdampf Temperatur auf 33 °C und eine Verringerung des Abdampfdrucks auf 0,05 bar wird der elektrische Nettowirkungsgrad auf 22,8 % gesteigert [154]. Diese wirkungsgradsteigernde Maßnahme lässt sich dann realisieren, wenn anstelle von Luftkondensatoren beispielsweise wassergekühlte Kondensatoren eingesetzt werden [154].

Absenkung des Luftüberschusses im Dampferzeuger:

Ein Absenken des Luftüberschusses bei der Verbrennung führt zu einer Reduzierung des thermischen Ballasts und somit zu einer erhöhten Effizienz der Abfallverstromung [159]. Eine Verringerung der Luftmenge erfordert allerdings besondere Maßnahmen bei der Feuerfestauskleidung sowie beim Korrosionsschutz [159].

Absenkung der Abgastemperatur am Dampferzeugeraustritt:

Theoretisch lässt sich die Temperatur des Abgases, welches die Referenzanlage mit 209 °C verlässt, weiter absenken. Wird die Wärme des Abgases beispielsweise zur Kondensatorvorwärmung genutzt und das Abgas dabei auf 135,5 °C abgekühlt, kann der elektrische Nettowirkungsgrad gegenüber der Referenzanlage um 0,7 %-Punkte gesteigert werden [154]. Da in diesem Fall der Säuretaupunkt im Abgas allerdings unterschritten wird, muss die Werkstoffauswahl entsprechend angepasst werden [154].

Neben den vorgestellten, wirkungsgradsteigernden Maßnahmen existieren weitere Möglichkeiten, die Effizienz der Stromerzeugung aus Abfall zu steigern. Stellvertretend seien an dieser Stelle die Reduzierung des elektrischen Eigenbedarfs und die Modifikation der Anlagenschaltung genannt, auf die allerdings nicht näher eingegangen werden soll.

8.4 Referenz-Abfallverbrennungsanlage mit CO₂-Abscheidung mittels Carbonate Looping

In den folgenden Abschnitten wird die CO₂-Abscheidung in einer Carbonate Looping Anlage aus dem Abgas der Referenz-Abfallverbrennungsanlage sowie die wärmetechnische Verschaltung der beiden Anlagen untersucht. Die Bilanzierung des Carbonate Looping Prozesses erfolgt dabei mit Hilfe eines Aspen Plus® Modells. Berechnungen der Stromerzeugung in unterschiedlichen Ausführungen eines Wasser-Dampf-Kreislaufs werden in Ebsilon® durchgeführt.

In der Referenz-Abfallverbrennungsanlage werden, wie in Kapitel 8.2 beschrieben, pro Stunde 21,6 t an Abfall mit einem Heizwert von 10 MJ/kg thermisch verwertet. Die thermische Leistung der Müllverbrennungsanlage beträgt somit 60 MW_{th}. Eine mögliche Zusammensetzung des Abfalls, die sich an der in [157] aufgeführten Zusammensetzung orientiert, ist in Tabelle 8-1 dargestellt.

Tabelle 8-1: Angenommene Zusammensetzung Abfall (Siedlungsabfall)

Komponente	Massenanteil im Rohzustand in %
Wasser	25,0
Asche	18,8
Kohlenstoff	28,9
Wasserstoff	3,2
Schwefel	0,1
Stickstoff	0,5
Sauerstoff	23,1
Chlor	0,4

Die Zusammensetzung des Abgases der Müllverbrennungsanlage ergibt sich aus einer Verbrennungsrechnung, die für Abfall mit der in Tabelle 8-1 angegebenen Zusammensetzung bei einem der Referenz-Abfallverbrennungsanlage entsprechenden Luftüberschuss, also mit einer Luftüberschusszahl von $\lambda = 1,75$, durchgeführt wird. Unter der Annahme, dass das Abgas gereinigt und aufbereitet wird, tritt ein schadstoffminimierter Abgasmassenstrom von 146.241 kg/h in die Carbonate Looping Anlage zur CO_2 -Abscheidung ein. Der CO_2 -Anteil im Abgas der Müllverbrennungsanlage ist mit 10,2 Vol.-% deutlich geringer als im Rauchgas eines kohlegefeuerten Kraftwerks. Dies ist auf die Brennstoffzusammensetzung und den erhöhten Luftbedarf bei der Verbrennung von Abfall zurückzuführen. Die Zusammensetzung des Abgases wird als Eingangsgröße an ein Aspen Plus® Modell übergeben. In der Simulation wird der SO_2 -Gehalt des Rauchgases so reduziert, dass dieses mit einer SO_2 -Volumenkonzentration entsprechend Block 6 des GKM, also mit 28 ppm, in den Carbonator eintritt. Der Wasserdampf- und Sauerstoffgehalt des Rauchgases am Carbonatoreintritt (12,6 Vol.-% bzw. 7,9 Vol.-%) resultiert im Gegensatz zu der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Vorgehensweise direkt aus der Verbrennungsrechnung. Tabelle 8-2 beinhaltet die vollständige massen- und volumenbasierte Zusammensetzung des Rauchgases sowie die Angabe der Massenströme der einzelnen Rauchgasbestandteile nach der Müllverbrennung.

Tabelle 8-2: Zusammensetzung und Massenstrom des Rauchgases der Abfallverbrennung am Carbonatoreintritt ($\dot{m}$ = Massenstrom; x_i = Massenanteil; n_i = Stoffmengen bzw. Volumenanteil)

	$\dot{m}_{\text{RG}}$ in kg/h	$x_{i,\text{RG}}$ in %	$n_{i,\text{RG}}$ in %
CO_2	22.877	15,6	10,2
SO_2	9	$6,2 \cdot 10^{-5}$	28 ppm
H_2O	11.578	7,9	12,6
N_2	98.913	67,6	69,3
O_2	12.864	8,8	7,9
Summe	146.241	100	100

Bei gleicher Feuerungsleistung wird für Müllverbrennungsanlagen im Vergleich zu kohlegefeuerten Kraftwerken ein deutlich größerer Rauchgasstrom in den Carbonator geführt. Zur Aufwärmung des Rauchgases auf die optimale Betriebstemperatur des Carbonators von 650 °C wird somit für Abfallverbrennungsanlagen gegenüber kohlegefeuerten Kraftwerken

eine größere Wärmemenge benötigt. Als Folge wird im Falle einer vorgeschalteten Abfallverbrennungsanlage gegenüber einem vorgeschalteten Kohlekraftwerk in WÜ1 eine geringere Wärmemenge übertragen.

Die CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas der Müllverbrennung wird in einer Carbonate Looping Anlage untersucht, die entsprechend Optimierungsvariante *OPT4* aus Kapitel 6.1.4 ausgeführt und verschaltet ist. Aufgrund der hohen technischen, in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Herausforderung wird auf die interne Wärmeverschiebung zwischen den Feststoffströmen sowie auf die Make-up-Vorwärmung verzichtet. Die CO₂-Abscheiderate im Carbonator wird auf 80 % festgesetzt, so dass im Carbonator von knapp 22,9 t/h an CO₂ etwa 18,3 t/h durch die Reaktion mit CaO in Form von CaCO₃ eingebunden und aus dem Rauchgas abgeschieden werden. 3 t/h an Make-up CaCO₃ werden in den Carbonator gegeben.

8.4.1 Abfallgefeuerter Calciner

Die zur Regenerierung des Sorbens im Calciner benötigte Wärme wird zunächst durch die Verbrennung von Abfall erzeugt und trägt somit zu einer gesteigerten Abfallverwertung bei. Für die Carbonate Looping Betrachtungen mit abfallgefeuerten Calciner ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Verbrennung von Müll im Calciner sicherlich mit zahlreichen, teilweise sehr großen Herausforderungen verbunden ist. Für die Verbrennung von Abfällen werden neben Rost- auch Wirbelschichtfeuerungen eingesetzt [154]. Es existieren jedoch bisher keine Erfahrungen im Bereich von oxyfuel-gefeuerten Wirbelschichten, in denen Müll als Brennstoff eingesetzt wird. Wie die Rauchgase von Abfallverwertungsanlagen wird auch das CO₂-reiche Abgas des Calciners aufwändig gereinigt werden müssen, um die gesetzlichen Schadstoffgrenzwerte einzuhalten. In zahlreichen Müllverbrennungsanlagen wird der Abfall in mehreren Verbrennungslinien verwertet, die Wärme allerdings in nur einem Wasser-Dampf-Kreislauf zur Stromerzeugung genutzt. Eine solche Anlage wird beispielsweise in Amsterdam in den Niederlanden betrieben [160]. Soll CO₂ aus dem Rauchgas einer solchen Müllverbrennungsanlage abgeschieden werden, bestünde prinzipiell die Möglichkeit, eine der Verbrennungslinien nicht zur Abfallverbrennung zu nutzen. Stattdessen könnten die an diese Verbrennungslinie angeschlossenen Rauchgasreinigungseinrichtungen zur Schadstoffbeseitigung aus dem CO₂-reichen Abgas des Calciners genutzt werden, falls die Rauchgasreinigungseinrichtungen auch zur Reinigung des CO₂-Stroms geeignet sind. In diesem Fall müsste keine weitere Reinigungsstraße zur Schadstoffminimierung im CO₂-Strom errichtet werden.

Inwiefern das Sorbens, z.B. durch Schwermetalle, kontaminiert wird, lässt sich ebenfalls an dieser Stelle nicht abschätzen und wird in experimentellen Untersuchungen analysiert werden müssen. Sollte es zu einer Kontamination des Sorbens kommen, wird dadurch eine spätere Verwendung in Rauchgasentschwefelungsanlagen oder in der Bauindustrie erschwert oder sogar unmöglich.

Es ist zum jetzigen Zeitpunkt unsicher, ob sich die Feuerung des Calciners mit Abfall tatsächlich realisieren lässt. Dennoch werden entsprechende, theoretische Untersuchungen durchgeführt, um das Potential der Kombination von Abfallverbrennungsanlagen und Carbonate Looping Anlagen mit müllgefeuerten Calciner abzuschätzen.

Wie in Tabelle 8-1 dargestellt, hat der Abfall im Vergleich zur Kohle, die in den bisherigen Betrachtungen im Calciner zur Wärmebereitstellung eingesetzt wurde, einen wesentlich höheren Wassergehalt. Die im Abfall enthaltene Wassermenge muss bei der Verbrennung verdampft werden. Da der Energiebedarf für die Verdampfung hoch ist, steigt gegenüber der Kohlefeuerung im Calciner die thermische Leistung des abfallgefeuerten Calciners stark an. Aus diesem Grund ist es sicherlich sinnvoll, den Abfall „vorzutrocknen“, bevor er im Calciner als Brennstoff eingesetzt wird. Dadurch werden die thermische Leistung des Calciners und die zur Verbrennung benötigte Sauerstoffmenge reduziert. Es besteht die Möglichkeit, zur Vortrocknung des Abfalls Wärme aus dem CO₂-reichen Abgasstrom des Calciners zu nutzen. Diese Maßnahme wird im Folgenden angewendet. Abbildung 8-2 zeigt, dass dazu in den Abgasstrom des Calciners ein weiterer Wärmeübertrager (WÜ6) stromabwärts von WÜ4 integriert wird. Die gleiche Abbildung in vergrößerter Darstellung befindet sich in Anhang D.

Das Calcinerabgas wird in WÜ4 dadurch lediglich von 368 °C auf 255 °C abgekühlt, die weitere Abkühlung von 255 °C auf 160 °C erfolgt in WÜ6. Die in WÜ6 übertragene Wärme wird dazu genutzt, den Abfall auf 102 °C aufzuwärmen und einen Teil des im Abfall gespeicherten Wassers zu verdampfen. Das verdampfte Wasser wird anschließend kondensiert und abgeschieden. Für die betrachtete Entkarbonisierung des Rauchgases aus der Müllverbrennung wird in WÜ6 Wärme mit einer Leistung von 2,26 MW_{th} übertragen und der Wassergehalt des Abfalls von 25 % auf etwa 13 % reduziert.

Die Inhomogenität des Abfalls, der als Brennstoff im Calciner eingesetzt wird, erfordert im Vergleich zum kohlegefeuerten Calciner einen höheren Sauerstoffüberschuss bei der Verbrennung [155]. Der Sauerstoffüberschuss wird daher für die Verbrennung im Calciner so gewählt, dass der Sauerstoffgehalt des aus dem Calciner austretenden Abgases mindestens

5 Vol.-% (f) beträgt. Im Falle des kohlegefeuerten Calciners wurde die Sauerstoffmenge im Calciner stets so eingestellt, dass der Sauerstoffgehalt des aus dem Calciner austretenden Abgases mindestens 3 Vol.-% (f) betrug. Der erhöhte Sauerstoffüberschuss führt zu einem erhöhten elektrischen Eigenbedarf der Carbonate Looping Anlage, da, wie in Kapitel 3.6 beschrieben wurde, die Sauerstoffbereitstellung maßgeblich für den elektrischen Eigenbedarf einer Carbonate Looping Anlage verantwortlich ist.

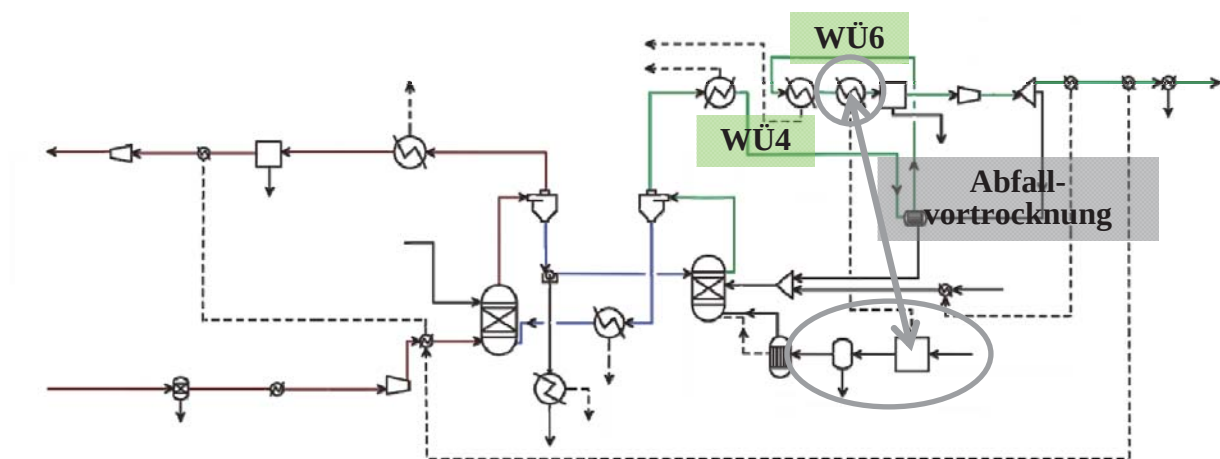


Abbildung 8-2: Aufbau des Carbonate Looping Prozessmodells für die Abfallverbrennungsanlage in Aspen Plus® (Abfallgefeuerter Calciner)

Unter den beschriebenen Voraussetzungen werden im Calciner knapp 16 t/h an Abfall und etwa 15 t/h an Sauerstoff benötigt. Die thermische Leistung des Calciners berechnet sich zu 44,2 MW_{th}. Das bedeutet, dass etwa 42 % der thermischen Gesamtleistung, bestehend aus der thermischen Leistung des vorgeschalteten Kraftwerks und der thermischen Calcinerleistung, im Calciner aufgebracht werden müssen. Durch die Feuerung des Calciners mit Abfall steigt der Abfallbedarf um rund 75 % gegenüber der Referenz-Abfallverbrennungsanlage ohne CO₂-Abtrennung. Neben der Verringerung der CO₂-Emissionen kann also gleichzeitig eine deutlich höhere Abfallmenge entsorgt und thermisch verwertet werden. Sofern (verfahrens-) technisch umsetzbar, könnte daher die Integration einer Carbonate Looping Anlage an eine bestehende Abfallverwertungsanlage unter dem Aspekt der Entsorgung mit dem Neubau einer Müllverbrennungsanlage konkurrieren.

Für die Verbrennung des Abfalls im Calciner wird reiner Sauerstoff benötigt. Der elektrische Eigenbedarf für die Sauerstoffbereitstellung beträgt ca. 2,8 MW_{el}. Der sonstige elektrische Eigenbedarf der Carbonate Looping Anlage wird entsprechend der in Kapitel 5.2.5 angegebe-

nen Vorgehensweise abgeschätzt, indem das Verhältnis aus elektrischem Eigenbedarf und thermischer Leistung des Abfall-Referenzkraftwerks auf die thermische Leistung des Calciners bezogen wird. Der sonstige elektrische Eigenbedarf berechnet sich zu $1,5 \text{ MW}_{\text{el}}$, so dass der gesamte elektrische Eigenbedarf der Carbonate Looping Anlage etwa $4,3 \text{ MW}_{\text{el}}$ beträgt.

Falls der Abfall vor der Verbrennung im Calciner nicht vorgetrocknet wird, wird im Calciner mit $50,7 \text{ MW}_{\text{th}}$ eine um ca. 14 % erhöhte thermische Leistung benötigt. Der Sauerstoffbedarf steigt auf knapp 17 t/h, und der elektrische Eigenbedarf der Carbonate Looping Anlage steigt auf etwa 5 MW_{el} . Wie zuvor bereits angenommen, ist die Maßnahme der Abfallvortrocknung sehr effektiv.

Die CO_2 -Gesamtabscheiderate berechnet sich nach Gleichung (3.8) zu 88,6 %. Das bedeutet, dass von $1,06 \text{ kg CO}_2$, die bei der Verbrennung von 1 kg des Design-Abfalls entstehen, $0,94 \text{ kg CO}_2$ abgeschieden und somit nicht emittiert werden. Das abgetrennte CO_2 kann anschließend zur industriellen Weiterverwertung oder geologischen Speicherung genutzt werden. Wird Abfall zu den regenerativen Energieträgern gezählt, können die vermiedenen CO_2 -Emissionen als negative CO_2 -Emissionen betrachtet werden.

Um die Wärme des Carbonate Looping Prozesses im Wasser-Dampf-Kreislauf der Abfallverbrennungsanlage zur Stromerzeugung zu nutzen, wird die Carbonate Looping Anlage mit der Abfallverbrennungsanlage wärmetechnisch verschaltet. Mögliche Korrosionseinflüsse des CO_2 -reichen Abgases auf die Werkstoffe in den Wärmeübertrager werden nicht berücksichtigt und müssen ggf. zu einem späteren Zeitpunkt untersucht werden. Die Wärmeleistungen der in den Wärmeübertragern WÜ1 – WÜ5 übertragenen Wärmeströme sowie die primärseitigen Eintritts- und Austrittstemperaturen sind in Tabelle 8-3 aufgeführt. In Summe kann Wärme mit einer Leistung von $40,65 \text{ MW}_{\text{th}}$ an den Wasser-Dampf-Kreislauf übertragen werden.

Tabelle 8-3: Temperaturen und übertragene Wärmeleistungen des Carbonate Looping Prozesses an die Abfallverbrennungsanlage (abfallgefeuerter Calciner)

		WÜ1	WÜ2	WÜ3	WÜ4	WÜ5
Temperatur Eintritt WÜ	°C	900	650	900	368	650
Temperatur Austritt WÜ	°C	769	160	470	255	160
Wärmeleistung WÜ	MW _{th}	4,84	20,65	12,20	2,83	0,13

Unterschiedliche Schaltungsvarianten zur Integration der Carbonate Looping Wärme in den bestehenden Wasser-Dampf-Kreislauf der Müllverbrennungsanlage sind denkbar. Einige dieser Schaltungsvarianten werden im Folgenden untersucht. Dabei werden, soweit möglich, die in Kapitel 8.3 vorgestellten, wirkungsgradsteigernden Maßnahmen für die Stromerzeugung aus Abfall berücksichtigt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden die Drücke im Wasser-Dampf-Kreislauf konstant gehalten. Dass die wärmetechnische Kopplung der beiden Anlagen aufgrund erhöhter Massenströme und erhöhter Dampftemperaturen voraussichtlich Modifikationen an der Dampfturbine erfordert, sei an dieser Stelle erwähnt, soll aber nicht weiter verfolgt werden. Sollte eine der vorgestellten Schaltungsvarianten in die Realität umgesetzt werden, ist zunächst zu prüfen, ob die bestehende Dampfturbine auch unter den geänderten Bedingungen eingesetzt werden kann.

Dampferzeugung mit unveränderter FD-Temperatur und Zwischenüberhitzung (Müll1)

Abbildung 8-3 zeigt die wärmetechnische Schaltungsvariante Müll1. Die in den Wärmeübertragern WÜ1, WÜ2 und WÜ5 übertragene Wärme wird dazu genutzt, eine zusätzliche Frischdampfmenge von 9,8 kg/s zu erzeugen. Die Dampfparameter des in diesen Wärmeübertragern produzierten Dampfes entsprechen dabei mit einer Temperatur von 380 °C und einem Druck von 40 bar den Frischdampfparametern der Referenzanlage. Nach der Entspannung des Frischdampfes in der ersten Turbinenstufe wird der Dampf, der nicht über Anzapfung A1 zur Vorwärmung der Verbrennungsluft genutzt wird, in den Wärmeübertragern WÜ4 und WÜ3 zwischenüberhitzt. Die Wärmeübertrager WÜ4 und WÜ3 befinden sich in der Carbonate Looping Anlage, so dass die Zwischenüberhitzung extern, also nicht im eigentlichen Müllkessel, erfolgt. Die übertragene Wärmemenge führt zu einer Dampftemperatur von 467 °C bei einem Druck von 10 bar. Mit diesen Dampfparametern tritt der Dampf in die nächste Turbinenstufe ein. Gegenüber der Referenzanlage erhöht sich die elektrische Brutto-

leistung der aus Abfallverbrennungs- und Carbonate Looping Anlage bestehenden Gesamtanlage um rund 13,7 MW_{el} auf 28,1 MW_{el}. Unter Berücksichtigung des elektrischen Eigenbedarfs der Referenzanlage und des gesamten elektrischen Eigenbedarfs der Carbonate Looping Anlage errechnet sich ein elektrischer Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage von 20,81 %. Dieser ist 0,24 %-Punkte höher als der elektrische Nettowirkungsgrad der Referenz-Abfallanlage. Vor allem die Zwischenüberhitzung des Dampfes führt zu der Effizienzverbesserung. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 8-4 auf Seite 166.

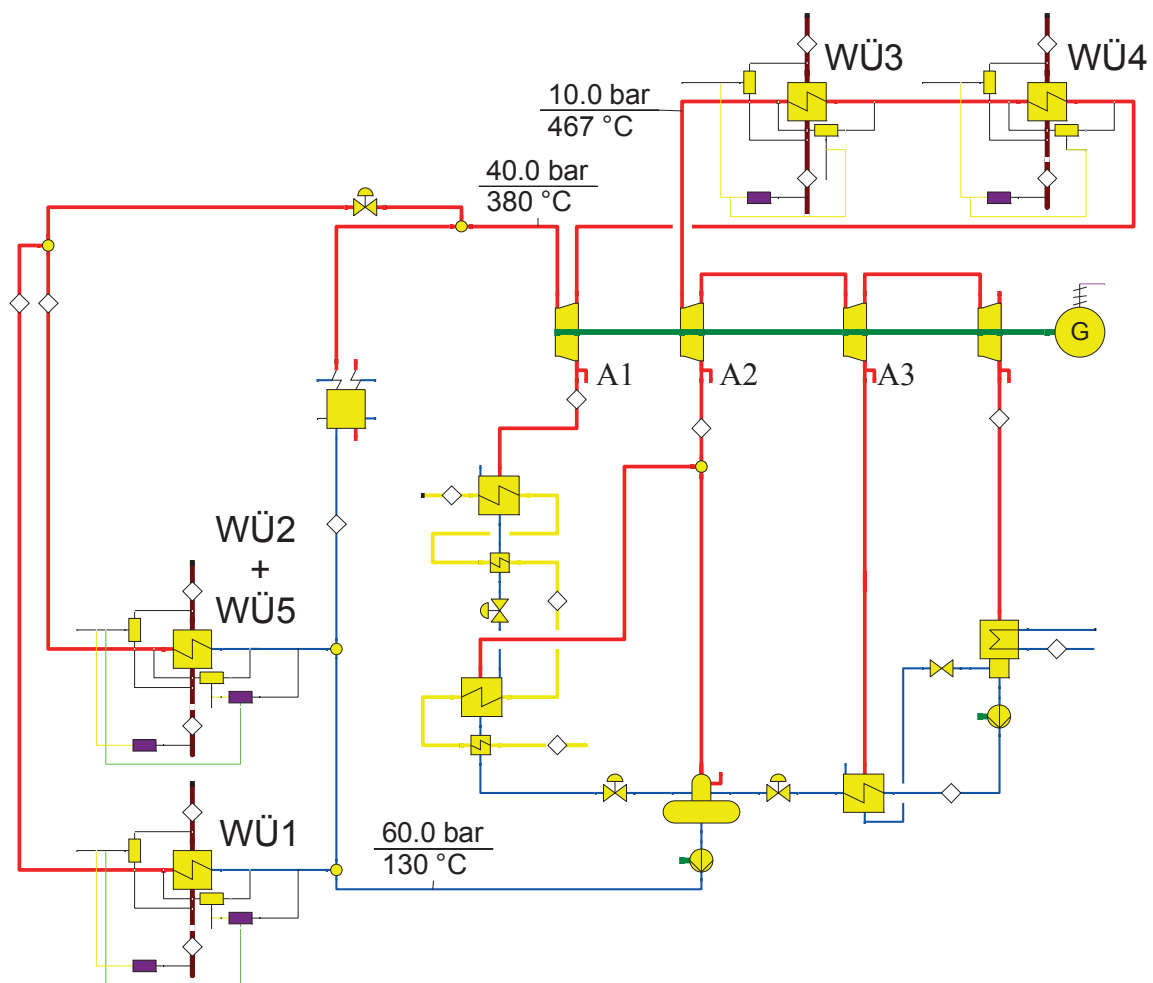


Abbildung 8-3: Wärmetechnische Schaltungsvariante Müll1 in Epsilon®

Dampferzeugung mit unveränderter FD-Temperatur, Zwischenüberhitzung und Vorwärmung der Verbrennungsluft über CL-Wärme (Müll2)

Schaltungsvariante *Müll2* orientiert sich an Variante *Müll1*. Auch hier wird die in den Wärmeübertragern WÜ1, WÜ2 und WÜ5 übertragene Wärme dazu genutzt, 9,8 kg/s an zusätzlichem (Frisch-) Dampf mit einer Temperatur von 380 °C bei einem Druck von 40 bar zu erzeugen. Der Dampf, der in *Müll1* über die Anzapfungen A1 und A2 zur Vorwärmung der Verbrennungsluft genutzt wurde, wird in Variante *Müll2* durch die in WÜ4 übertragene Wärme ersetzt. Diese steht dann allerdings nicht mehr zur externen Zwischenüberhitzung des Dampfes in der Carbonate Looping Anlage zur Verfügung. Die Zwischenüberhitzung beschränkt sich somit auf die in WÜ3 übertragene Wärme. Als Konsequenz sinkt die Temperatur des zwischenüberhitzten Dampfes auf 419 °C. Obwohl durch den „Wegfall“ der Anzapfungen A1 und A2 eine gegenüber *Müll1* größere Dampfmenge in *Müll2* in den hinteren Stufen der Turbine entspannt wird, sinkt aufgrund der geringeren Temperatur des Dampfes nach der Zwischenüberhitzung die elektrische Bruttoleistung im Vergleich zu *Müll1* um 0,9 MW_{el}. Die Effizienz der Gesamtanlage verschlechtert sich um 0,61 %-Punkte im Vergleich zur Referenz-Abfallverbrennungsanlage und erreicht einen elektrischen Nettowirkungsgrad von 19,96 %. Die Ergebnisse für die Schaltungsvariante *Müll2* sind in Tabelle 8-4 auf Seite 166 zusammengefasst.

In WÜ4 wird allerdings mehr Wärme an die Verbrennungsluft übertragen als notwendig ist, um diese auf 150 °C vorzuwärmen. Anstelle der vollständigen Übertragung der Wärme in WÜ4 mit einer Leistung von etwa 2,8 MW_{th} ist eine um etwa 0,5 MW_{th} reduzierte Wärmeleistung ausreichend, um die Vorwärmtemperatur der Verbrennungsluft entsprechend der Referenzanlage zu erreichen. Die „überschüssige“ Wärme aus WÜ4 kann in diesem Fall mit der in WÜ2 und WÜ5 übertragenen Wärme zur Dampferzeugung genutzt werden. Dadurch verringert sich der elektrische Nettowirkungsgradverlust gegenüber der Referenzanlage auf 0,47 %-Punkte, und es wird ein elektrischer Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage von 20,1 % erreicht.

Während im Vergleich zur Referenz-Abfallverbrennungsanlage durch die Schaltungsvariante *Müll1* eine Wirkungsgradverbesserung erreicht wird, verschlechtert sich die Effizienz der Verstromung durch die Schaltung *Müll2*. Die Integration der Carbonate Looping Anlage an die bestehende Müllverbrennungsanlage gemäß Schaltungsvariante *Müll2* ist somit weniger sinnvoll. Anstelle der Vorwärmung der Verbrennungsluft über Wärme aus dem Carbonate

Looping Prozess sollte die Vorwärmung über Anzapfdampf beibehalten und die Carbonate Looping Wärme zur (externen) Zwischenüberhitzung des Dampfes genutzt werden.

Dampferzeugung, weitere FD-Überhitzung und Zwischenüberhitzung (Müll3)

Die wärmetechnische Verschaltung der Abfallverbrennungsanlage und der Carbonate Looping Anlage gemäß Variante Müll3 ist in Abbildung 8-4 dargestellt.

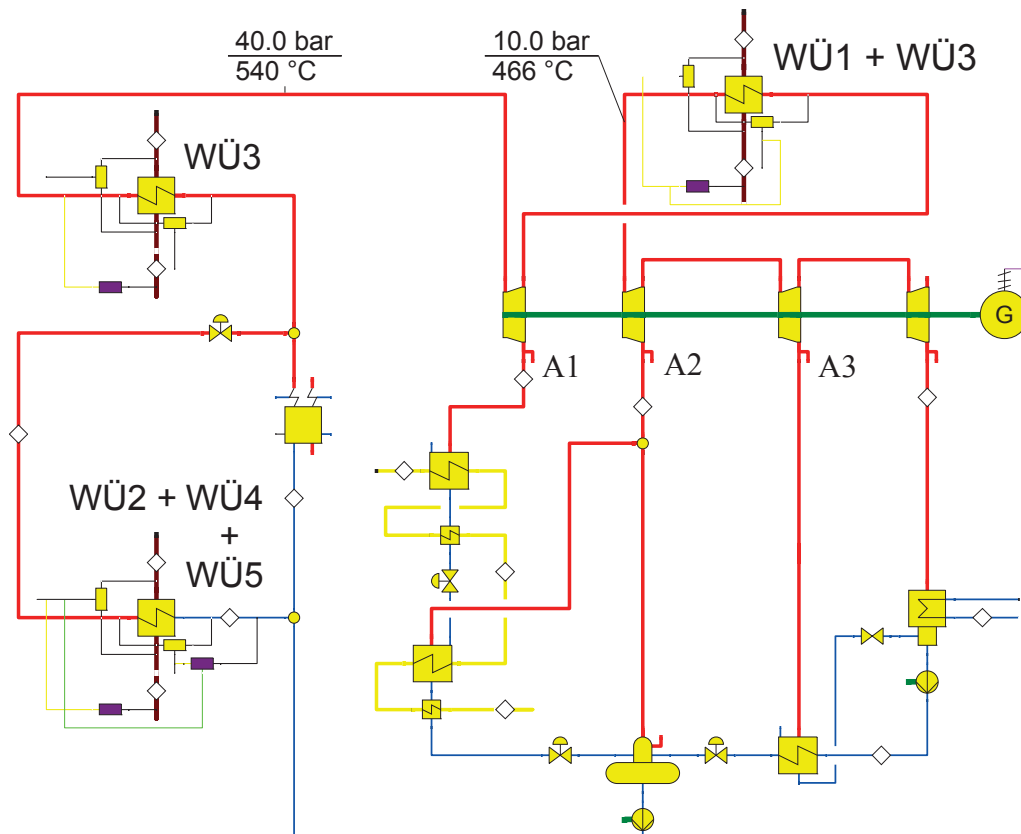


Abbildung 8-4: Wärmetechnische Schaltungsvariante Müll3 in Ebsilon®

In dieser Schaltungsvariante wird die in den Wärmeübertragern WÜ2, WÜ4 und WÜ5 übertragene Wärme dazu genutzt, Dampf mit einer Temperatur von 380 °C zu erzeugen. Die in diesen Wärmeübertragern erzeugte Dampfmenge von 9,0 kg/s wird mit dem in der „eigentlichen“ Müllverbrennungsanlage erzeugten Frischdampf zusammengeführt und in WÜ3, der sich in der Carbonate Looping Anlage befindet, vollständig auf 540 °C überhitzt. Die weitere Überhitzung erfolgt also extern, d.h. nicht im eigentlichen Müllkessel. Somit wird die in Kapitel 8.1 beschriebene Korrosionsproblematik in Zusammenhang mit Rauchgasen aus der Abfallverwertung und hohen Dampftemperaturen umgangen bzw. abgeschwächt. Zur vollständi-

gen Überhitzung des Frischdampfes wird Wärme mit einer Wärmeleistung von etwa 10,0 MW_{th} benötigt. Mit einer Temperatur von 540 °C und einem Druck von 40 bar tritt der überhitzte Dampf in die Dampfturbine ein. Der nicht zur Vorwärmung der Verbrennungsluft über die Anzapfung A1 abgeführte Dampf wird anschließend ebenfalls in der Carbonate Looping Anlage, also extern, zwischenüberhitzt, so dass auch in der Zwischenüberhitzung Korrosionseinflüsse im Gegensatz zur Müllverbrennung deutlich verringert werden können. Zur Zwischenüberhitzung werden die komplette in WÜ1 übertragene Wärmemenge und der Teil der in WÜ3 übertragenen Wärmemenge, der nicht bereits zur Frischdampfüberhitzung beiträgt, eingesetzt. Durch die Wärmeübertragung wird in der Zwischenüberhitzung eine Dampftemperatur von 466 °C erreicht. Mit dieser Temperatur bei einem Druck von 10 bar tritt der Dampf in die nächste Turbinenstufe ein.

Gegenüber der Referenzanlage wird die elektrische Bruttoleistung der aus Abfallverbrennungs- und Carbonate Looping Anlage bestehenden Gesamtanlage mehr als verdoppelt. Sie steigt um rund 15,3 MW_{el} auf 29,7 MW_{el}. Unter Berücksichtigung des elektrischen Eigenbedarfs der Referenzanlage und des gesamten elektrischen Eigenbedarfs der Carbonate Looping Anlage errechnet sich der elektrische Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage zu 22,34 %. Dieser ist 1,77 %-Punkte höher als der elektrische Nettowirkungsgrad der Referenz-Abfallanlage. Die Frischdampfüberhitzung und die Zwischenüberhitzung des Dampfes tragen maßgeblich zu dieser Effizienzverbesserung bei. Tabelle 8-4 beinhaltet die Zusammenstellung der Ergebnisse.

Dampferzeugung, weitere FD-Überhitzung und Zwischenüberhitzung auf 540 °C (Müll4)

Die Schaltung des Wasser-Dampf-Kreislaufs in Müll4 entspricht der Schaltungsvariante Müll3. Jedoch werden die Dampfproduktion, die Überhitzung der vollständigen Frischdampfmenge vor dem Eintritt in die erste Stufe der Dampfturbine sowie die Zwischenüberhitzung des Dampfes vor dem Eintritt in die zweite Stufe der Dampfturbine optimiert. Dazu werden, abgesehen von einer zusätzlichen Dampfproduktion durch Carbonate Looping, der Frischdampf und der Dampf in der Zwischenüberhitzung auf eine identische Temperatur von jeweils 540 °C überhitzt. Im Gegensatz zur Variante Müll3, in der der Dampf in der Zwischenüberhitzung auf 466 °C überhitzt wird, steigt für Müll4 der Wärmebedarf der Zwischenüberhitzung und somit die erforderliche Wärmeleistung der ZÜ. Vor dem Hintergrund, dass

allerdings die gesamte Wärmemenge, die aus dem Carbonate Looping Prozess übertragen wird, konstant bleibt, müssen die übertragenen Wärmemengen im Wasser-Dampf-Kreislauf im Vergleich zu *Müll3* unterschiedlich genutzt werden. Daher wird ein Teil der Wärme, die in WÜ2 übertragen wird, zur Zwischenüberhitzung des Dampfes verwendet und kann deshalb nicht zur Frischdampfproduktion eingesetzt werden. In der Konsequenz sinkt die in der Carbonate Looping Anlage „zusätzlich“ produzierte Frischdampfmenge von 9,0 kg/s in Variante *Müll3* auf 7,7 kg/s in Schaltungsvariante *Müll4*. Stattdessen wird in *Müll4* sowohl die komplette Frischdampfmenge als auch die vollständige Dampfmenge, die in die zweite Stufe der Dampfturbine eintritt, auf eine Temperatur von 540 °C über- bzw. zwischenüberhitzt. Durch diese Maßnahme steigt die Effizienzverbesserung im Vergleich zur Referenzanlage gegenüber der Schaltungsvariante *Müll3* noch einmal an. Über die wärmetechnische Verschaltung *Müll4* erhöht sich die elektrische Bruttoleistung der aus Abfallverbrennungs- und Carbonate Looping Anlage bestehenden Gesamtanlage auf 30,4 MW_{el}. Unter Berücksichtigung des elektrischen Eigenbedarfs der Referenzanlage und des gesamten elektrischen Eigenbedarfs der Carbonate Looping Anlage errechnet sich ein elektrischer Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage von 22,97 %. Dieser ist 2,40 %-Punkte höher als der elektrische Nettowirkungsgrad der Referenz-Abfallanlage. Die Frischdampfüberhitzung und die Zwischenüberhitzung des Dampfes tragen zu dieser Effizienzverbesserung bei, die Optimierung der Dampftemperaturen führt gegenüber der Schaltungsvariante *Müll3* noch einmal zu einer Verbesserung des elektrischen Nettowirkungsgrades von 0,63 %-Punkten. Tabelle 8-4 stellt die Ergebnisse für die Schaltungsvarianten *Müll1* – *Müll4* zusammen.

Wie in Kapitel 8.3 beschrieben, könnte die Effizienz der Stromerzeugung aus Abfall noch weiter gesteigert werden, wenn der Druck am Austritt aus der Dampfturbine abgesenkt werden kann. Durch eine Reduzierung des Kondensatordrucks der Referenz-Abfallanlage von 0,15 bar auf 0,05 bar steigt der elektrische Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage, die gemäß *Müll4* ausgeführt ist, auf 24,66 %. Gegenüber *Müll4* könnte also der elektrische Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage noch einmal um 1,84 %-Punkte gesteigert werden. Die Absenkung des Kondensatordrucks hängt jedoch von äußeren und örtlichen Gegebenheiten ab (z.B. Nähe zu einem Fluss) und lässt sich mitunter nicht in die Realität umsetzen.

Tabelle 8-4: Varianten der wärmetechnischen Verschaltung von Referenz-Abfallanlage und Carbonate Looping Anlage

		<i>Müll1</i>	<i>Müll2</i>	<i>Müll3</i>	<i>Müll4</i>
Th. Leistung Ref.-Abfallverbr.	MW _{th}	60	60	60	60
El. Eigenbedarf Ref.-Abfallverbr.	MW _{el}	2,1	2,1	2,1	2,1
Th. Leistung Calciner	MW _{th}	44,2	44,2	44,2	44,2
El. Eigenbedarf CL-Anlage (gesamt)	MW _{el}	4,3	4,3	4,3	4,3
Temperatur Frischdampf	°C	380	380	540	540
Temperatur HZÜ	°C	467	419	466	540
El. Bruttoleistung Abfall + CL-Anlage	MW _{el}	28,1	27,2	29,7	30,4
El. Nettowirkungsgrad Ref.-Abfallverbr.	–	20,57 %	20,57 %	20,57 %	20,57 %
El. Bruttowirkungsgrad Abfall + CL-Anlage	–	26,97 %	26,12 %	28,50 %	29,13 %
El. Nettowirkungsgrad Abfall + CL-Anlage	–	20,81 %	19,96 %	22,34 %	22,97 %
Delta el. Nettowirkungsgrad Ref.-Abfallverbr. / Abfallverbr. + CL	–	(-)0,24 %-Punkte	0,61 %-Punkte	(-)1,77 %-Punkte	(-)2,40 %-Punkte

8.4.2 Kohlegefeuerter Calciner

Den im vorangegangenen Abschnitt durchgeführten Untersuchungen wurde die Verbrennung von Abfall im Calciner zugrunde gelegt. Wie jedoch bereits erwähnt wurde, ist aus derzeitiger Sicht schwer abzuschätzen, inwiefern das Sorbens durch die Müllverbrennung im Calciner beeinflusst wird und welche korrosiven Eigenschaften das CO₂-reiche Abgas hat. Gerade im Hinblick auf die Nutzung der Carbonate Looping Wärme und die Werkstoffe, die in den ent-

sprechenden Wärmeübertragern eingesetzt werden müssen, wird dieser Einfluss entscheidend für eine mögliche Umsetzung in die Realität sein. Wie in Kapitel 8.4.1 beschrieben, soll die Wärme im optimalen Fall zur Überhitzung und Zwischenüberhitzung des Dampfes genutzt und daher also bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Um das damit verbundene, hohe Korrosionsrisiko zu minimieren, kann anstelle von Abfall alternativ Kohle im Calciner verbrannt werden. Die existierenden Erfahrungen für den kohlegefeuerten Carbonate Looping Prozess tragen zur Begrenzung des Risikos der Carbonate Looping Anwendung im Bereich der Abfallverbrennung bei. Ein Nachteil der Kohleverbrennung ergibt sich jedoch sicherlich aus der Tatsache, dass neben Abfall auch Kohle am Standort der Abfallverwertung als zweiter Brennstoff benötigt wird und verarbeitet werden muss. Herausforderungen und Zusatzbelastungen im Umgang mit den Brennstoffen und ggf. im Bereich der Logistik werden aber an dieser Stelle nicht weiter untersucht. Durch die Kohlefeuerung des Calciners wird die aufwändige Reinigung des CO₂-reichen Abgases zur Schadstoffminimierung nicht mehr benötigt und entfällt. Die Menge an zu entsorgendem Abfall kann aber in diesem Fall durch die Anwendung von Carbonate Looping nicht gesteigert werden.

Wie in den Betrachtungen für den abfallgefeuerten Calciner wird auch für den kohlegefeuerten Calciner die CO₂-Abscheidung in einer Carbonate Looping Anlage gemäß Optimierungsvariante *OPT4* (vgl. Kapitel 6.1.4) untersucht. Der Sauerstoffüberschuss bei der Verbrennung im Calciner wird so festgesetzt, dass der Sauerstoffgehalt im Abgas des Calciners mindestens 3 Vol.-% beträgt. Die Vortrocknung des Brennstoffs ist nicht mehr erforderlich. Daher wird das CO₂-reiche Rauchgas in WÜ4 bis auf 160 °C abgekühlt und WÜ6 entfällt.

Im Vergleich zum abfallgefeuerten Calciner wird bei der Verbrennung von Kohle im Calciner mit 43,4 MW_{th} eine geringfügig geringere thermische Calcinerleistung benötigt. Das überrascht zunächst, da eine deutlichere Absenkung der thermischen Leistung des kohlegefeuerten Calciners gegenüber der thermischen Leistung des abfallgefeuerten Calciners zu erwarten wäre. Aufgrund des geringeren Sauerstoffüberschusses bei der Verbrennung muss eine geringere Menge an „thermischem Ballast“ aufgewärmt werden, so dass sich die Leistung des kohlegefeuerten Calciners deutlich von der Leistung des abfallgefeuerten Calciners unterscheiden sollte. Dieser Effekt wird aber durch einen erhöhten Feststoffumlauf im Falle des kohlegefeuerten Calciners kompensiert. Der Schwefelgehalt der Kohle ist wesentlich höher als der Schwefelgehalt des Abfalls (vgl. Tabelle 5-5 und Tabelle 8-1). Dadurch steigt bei der Kohleverbrennung im Calciner gegenüber dem abfallgefeuerten Calciner sowohl der Gipsanteil im

Inventar als auch die absolute Gipsmenge im Wirbelschichtsystem an. Der Gips, der nicht an den Reaktionen teilnimmt und somit ebenfalls als inertes Material oder „thermischer Ballast“ einzustufen ist, muss im Calciner von der Betriebstemperatur des Carbonators von 650 °C auf die Betriebstemperatur des Calciners von 900 °C aufgewärmt werden. Daher unterscheiden sich die thermischen Leistungen des abfall- und des kohlegefeuerten Calciners nur geringfügig. Der Sauerstoffbedarf für die Verbrennung von Kohle im Calciner (13,2 t/h an O₂) sinkt allerdings im Vergleich zur Feuerung des Calciners mit Abfall (15,0 t/h an O₂) deutlich und ist auf den reduzierten Sauerstoffüberschuss bei der Verbrennung von Kohle zurückzuführen. Dadurch sinkt der elektrische Eigenbedarf für die Sauerstoffbereitstellung auf etwa 2,4 MW_{el}. Der sonstige elektrische Eigenbedarf wird entsprechend der in Kapitel 5.2.5 angegebenen Vorgehensweise abgeschätzt und berechnet sich zu 1,5 MW_{el}. Der gesamte elektrische Eigenbedarf der Carbonate Looping Anlage für den kohlegefeuerten Calciner beträgt somit etwa 3,9 MW_{el}, eine Verringerung im Vergleich zum abfallgefeuerten Calciner um 0,4 MW_{el}.

Im Carbonator werden 80 % des in der Müllverbrennung erzeugten CO₂ abgeschieden. Das bedeutet, dass von 1,06 kg CO₂, die bei der Verbrennung von 1 kg des Design-Abfalls in der Abfallverbrennungsanlage entstehen, 0,85 kg CO₂ im Carbonator abgeschieden und somit nicht emittiert werden. Wird Abfall zu den regenerativen Energieträgern gezählt, können die vermiedenen CO₂-Emissionen als negative CO₂-Emissionen betrachtet werden. Da mit Kohle ein fossiler Brennstoff eingesetzt wird, der nicht zu negativen CO₂-Emissionen beitragen kann, sinkt die Rate der negativen CO₂-Emissionen von 0,94 kg/kg_{Br} für den abfallgefeuerten Carbonate Looping Prozess auf 0,85 kg/kg_{Br} für den kohlegefeuerten Carbonate Looping Prozess. Die CO₂-Abscheiderate für den Gesamtprozess hingegen sinkt gegenüber dem Carbonate Looping Prozess mit abfallgefeuerten Calciner nur leicht und berechnet sich nach Gleichung (3.8) zu 87,8 %.

Die Wärmeleistungen der in den Wärmeübertragern WÜ1 – WÜ5 übertragenen Wärmeströme sowie die primärseitigen Eintritts- und Austrittstemperaturen sind in Tabelle 8-5 aufgeführt. In Summe kann Wärme mit einer Leistung von 40,68 MW_{th} an den Wasser-Dampf-Kreislauf übertragen werden.

Tabelle 8-5: Temperaturen und übertragene Wärmeleistungen des Carbonate Looping Prozesses an die Abfallverbrennungsanlage (kohlegefeuerter Calciner)

		WÜ1	WÜ2	WÜ3	WÜ4	WÜ5
Temperatur Eintritt WÜ	°C	900	650	900	368	650
Temperatur Austritt WÜ	°C	769	160	470	255	160
Wärmeleistung WÜ	MW _{th}	5,75	20,59	10,09	4,13	0,13

Aufgrund der in Kapitel 8.4.1 gezeigten Effizienz der wärmetechnischen Verschaltung einer Müllverbrennungsanlage mit einer Carbonate Looping Anlage mit abfallgefeuerten Calciner werden für die Applikation der Carbonate Looping Anlage mit kohlegefeuerten Calciner an die Abfallverbrennungsanlage ausschließlich die wärmetechnischen Verschaltungsvarianten *Müll3* und *Müll4* untersucht und als *Müll3K* und *Müll4K* (Müllfeuerung mit kohlegefeuerten Calciner) bezeichnet.

Dampferzeugung, weitere FD-Überhitzung und Zwischenüberhitzung (*Müll3K*)

Der Aufbau von Schaltung *Müll3K* entspricht dem Aufbau der Schaltungsvariante *Müll3* und ist in Abbildung 8-4 dargestellt. Lediglich die Temperatur des Dampfes nach der Zwischenüberhitzung stimmt für *Müll3K* nicht mit der in Abbildung 8-4 angegebenen Temperatur überein. Die in den Wärmeübertragern WÜ2, WÜ4 und WÜ5 übertragene Wärme wird dazu genutzt, Dampf mit einer Temperatur von 380 °C zu erzeugen. Die in diesen Wärmeübertragern erzeugte Dampfmenge von 9,5 kg/s wird mit dem in der „eigentlichen“ Müllverbrennungsanlage erzeugten Frischdampf zusammengeführt und in WÜ3, der sich in der Carbonate Looping Anlage befindet, vollständig auf 540 °C überhitzt. Die weitere Überhitzung erfolgt also entsprechend *Müll3* extern, d.h. nicht im eigentlichen Müllkessel. Somit wird die in Kapitel 8.1 beschriebene Korrosionsproblematik in Zusammenhang mit Rauchgasen aus der Abfallverwertung und hohen Dampftemperaturen umgangen bzw. abgeschwächt. Zur vollständigen Überhitzung des Frischdampfes wird Wärme mit einer Wärmeleistung von etwa 10,6 MW_{th} benötigt. Mit einer Temperatur von 540 °C und einem Druck von 40 bar tritt der überhitzte Dampf in die Dampfturbine ein. Der nicht zur Vorwärmung der Verbrennungsluft über die Anzapfung A1 abgeführte Dampf wird anschließend ebenfalls in der Carbonate Looping Anlage extern zwischenüberhitzt, so dass auch in der Zwischenüberhitzung Korrosionseinflüsse im Gegensatz zur Müllverbrennung deutlich verringert werden können. Zur Zwi-

schenüberhitzung werden die komplette in WÜ1 übertragene Wärmemenge und der Teil der in WÜ3 übertragenen Wärmemenge, der nicht bereits zur Frischdampfüberhitzung beiträgt, eingesetzt. Durch die Wärmeübertragung wird in der Zwischenüberhitzung eine Dampftemperatur von 441 °C erreicht. Mit dieser Temperatur bei einem Druck von 10 bar tritt der Dampf in die nächste Turbinenstufe ein.

Gegenüber der Referenzanlage steigt in Schaltungsvariante *Müll3K* die elektrische Bruttoleistung der aus Abfallverbrennungs- und Carbonate Looping Anlage mit kohlegefeuerten Calciner bestehenden Gesamtanlage um rund 15,1 MW_{el} auf 29,5 MW_{el}. Unter Berücksichtigung des elektrischen Eigenbedarfs der Referenzanlage und des gesamten elektrischen Eigenbedarfs der Carbonate Looping Anlage errechnet sich ein elektrischer Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage von 22,68 %. Dieser ist 2,11 %-Punkte höher als der elektrische Nettowirkungsgrad der Referenz-Abfallanlage und im Vergleich zur Verschaltungsvariante *Müll3* mit abfallgefeuerten Calciner um 0,34 %-Punkte erhöht. Die Kohlefeuerung des Calciners hat somit einen noch positiveren Einfluss auf die Effizienz des Gesamtprozesses als die Anwendung von Carbonate Looping mit abfallgefeuerten Calciner. Dieser Effekt ist vor allem auf den geringeren elektrischen Eigenbedarf der Carbonate Looping Anlage mit Kohleverbrennung im Calciner zurückzuführen.

Dampferzeugung, weitere FD-Überhitzung und Zwischenüberhitzung auf 540 °C (*Müll4K*)

Die Verschaltung des Wasser-Dampf-Kreislaufs in Schaltungsvariante *Müll4K* entspricht der Verschaltung in *Müll3K*. Wie in Variante *Müll4* in Kapitel 8.4.1 erfolgt jedoch eine Optimierung der Nutzung der Carbonate Looping Wärme im Wasser-Dampf-Kreislauf. Dazu werden der Frischdampf und der Dampf in der Zwischenüberhitzung auf eine identische Temperatur von jeweils 540 °C überhitzt. Vor diesem Hintergrund sinkt die in der Carbonate Looping Anlage zusätzlich produzierte Frischdampfmenge von 9,5 kg/s in Variante *Müll3K* auf 7,7 kg/s in Schaltungsvariante *Müll4K*.

Durch die Anpassung der Dampftemperatur nach der Zwischenüberhitzung an die Frischdampftemperatur steigt die Effizienzverbesserung im Vergleich zur Referenzanlage gegenüber der Schaltungsvariante *Müll3K* noch einmal an. Durch die wärmetechnische Verschaltung gemäß Variante *Müll4K* erhöht sich die elektrische Bruttoleistung der aus Abfallverbrennungs- und Carbonate Looping Anlage bestehenden Gesamtanlage auf 30,4 MW_{el}.

Unter Berücksichtigung des elektrischen Eigenbedarfs der Referenzanlage und des gesamten elektrischen Eigenbedarfs der Carbonate Looping Anlage errechnet sich ein elektrischer Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage von 23,51 %. Dieser ist somit 2,94 %-Punkte höher als der elektrische Nettowirkungsgrad der Referenz-Abfallanlage und somit noch einmal 0,54 %-Punkte höher als für Variante *Müll3K*. Die Optimierung der Variante *Müll3K* durch *Müll4K* ist daher sinnvoll und empfehlenswert.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Carbonate Looping Technologie auch zur effizienten CO₂-Abtrennung aus den Rauchgasen von Müllkraftwerken eingesetzt werden kann. CO₂-Abscheideraten von etwa 90 % erscheinen möglich. Im Gegensatz zur Applikation an kohle-gefeuerten Kraftwerken kann Carbonate Looping an Abfallverbrennungsanlagen sogar zur Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades bei der Stromerzeugung aus Abfall beitragen. Dennoch ist die Anwendung von Carbonate Looping im Bereich von Müllverbrennungen sicherlich mit Herausforderungen verbunden. Soll der Calciner mit Abfall gefeuert werden, müssen die Auswirkungen der ggf. schadstoffreichen Abgase sowohl auf das Sorbens als auch auf die verwendeten Aggregate (Wärmeübertrager etc.) berücksichtigt werden. Ferner muss die Schadstoffkonzentration im CO₂-reichen Abgas durch voraussichtlich sehr aufwändige Reinigungsmaßnahmen minimiert werden. Soll stattdessen im Calciner Kohle verbrannt werden, müssen logistische Herausforderungen und ein Mehraufwand im Umgang mit zwei unterschiedlichen festen Brennstoffen an einem Standort berücksichtigt werden. Vor diesem Hintergrund ist auch die Feuerung des Calciners mit Erdgas denkbar. Sie stellt eine logistische Erleichterung dar, wird aber sicherlich mit höheren Brennstoffkosten verbunden sein.

Den Herausforderungen gegenüber steht jedoch das große Potential einer effizienteren Nutzung des Energiegehalts von Abfall unter gleichzeitiger Minderung von CO₂-Emissionen. Carbonate Looping an Abfallverbrennungsanlagen stellt daher eine innovative Anwendungsmöglichkeit der CO₂-Abtrennung dar, die in Zukunft weiterverfolgt werden sollte.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Abtrennung von CO₂ aus Abgasen fossilgefeuerter Kraftwerke und die anschließende geologische Speicherung oder stoffliche Verwertung kann einen wichtigen Beitrag zur Minderung von energiebedingten CO₂-Emissionen leisten. Gerade die Post-Combustion-CCS-Technologie Carbonate Looping bietet diesbezüglich ein sehr großes Potential. Neben einer sehr effektiven und effizienten CO₂-Abscheidung kann Wärme der Stoffströme des Carbonate Looping Prozesses zur Dampf- und zur Stromerzeugung genutzt werden. Somit wird nicht nur die elektrische Leistung der aus dem vorgeschalteten Kraftwerk und der Carbonate Looping Anlage bestehenden Gesamtanlage gesteigert, sondern auch der Energiebedarf für die CO₂-Abtrennung minimiert.

Die Carbonate Looping Technologie befindet sich allerdings noch im Entwicklungsstadium. Experimentelle Untersuchungen, die weltweit in zahlreichen Versuchseinrichtungen durchgeführt wurden, haben das Potential der kalksteinbasierten Technologie bestätigt. Insbesondere können erfolgreiche Carbonate Looping Versuche mit kontinuierlicher CO₂-Abscheidung im semiindustriellen Maßstab in einer 1 MW_{th}-Versuchsanlage am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt als Legitimation und als Übergang zu einer großtechnischen, industriellen Weiterentwicklung der Technologie gewertet werden. Auf Basis der in dieser Technikumsanlage erzielten Versuchsergebnisse wird als nächste Entwicklungsstufe der Carbonate Looping Technologie eine Pilotanlage geplant, in der neben der CO₂-Abtrennung aus einem Teilstrom eines realen Kraftwerksabgases weltweit erstmalig die wärmetechnische Verschaltung einer Carbonate Looping Anlage mit dem vorgeschalteten Kraftwerk, dem sogenannten Host-Kraftwerk, erfolgen soll. Als potentiell, für die Untersuchungen der Pilotanlage jedoch als fiktiv angenommenes Host-Kraftwerk wird Block 6 des GKM in Mannheim gewählt. Im Hinblick auf weitergehende Prozessuntersuchungen wird auch die Pilotanlage als Versuchsanlage ausgeführt. Daher wird auf eine energetische Optimierung der Anlage verzichtet. Die Auslegung der Pilotanlage erfolgt unter der Vorgabe, dass ein variabler und flexibler Betrieb ermöglicht wird und gleichzeitig die Investitionskosten minimiert werden sollen. Des Weiteren wird angenommen, dass die Komponenten- und Parametereigenschaften für den Prozess sehr unvorteilhaft sind, so dass errechnete Maximal- und Grenzwerte aufgrund großzügiger Toleranzen während der Auslegung im späteren Anlagenbetrieb nicht überschritten werden. Unter diesen ungünstigen Voraussetzungen errechnet sich für den Volllastbetrieb der Pilotanlage ein Kohlebedarf im Calciner, der einer

Brennstoffleistung von etwa $10,9 \text{ MW}_{\text{th}}$ entspricht. In diesem Normbetrieb werden mehr als 90 % des CO_2 abgetrennt, das mit dem Abgasteilstrom des Host-Kraftwerks der Pilotanlage zugeführt wird und durch die Kohleverbrennung im Calciner entsteht. Die in den Wärmeübertragern der Carbonate Looping Pilotanlage übertragene Wärme wird, unter Berücksichtigung besonderer Aufwand- / Nutzen-Abwägungen für die Pilotanlage, weitestgehend zur Dampferzeugung eingesetzt. Der dabei produzierte Dampf wird mit einer Temperatur von $530 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Druck von ca. 20 bar an den Wasser-Dampf-Kreislauf des Host-Kraftwerks zur Stromerzeugung übergeben. Im Volllastbetriebszustand von Pilotanlage und Host-Kraftwerk wird die elektrische Bruttoleistung von GKM Block 6 um ca. $3,2 \text{ MW}_{\text{el}}$ gesteigert. Unter Berücksichtigung des elektrischen Eigenbedarfs der Pilotanlage, der zum Großteil auf die Sauerstoffbereitstellung für die Oxyfuel-Feuerung im Calciner zurückzuführen ist, wird die elektrische Nettoleistung von GKM Block 6 um etwa $2,2 \text{ MW}_{\text{el}}$ erhöht. Ausgehend vom Volllastbetrieb der Pilotanlage werden Teillastbetriebsfälle für die Pilotanlage definiert und untersucht. Dabei werden sowohl die Last des Host-Kraftwerks als auch die Rate an Make-up CaCO_3 sowie die Konversionsrate des Sorbens, d.h. die CO_2 -Einbinderate von CaO unter Bildung von CaCO_3 , variiert und die Auswirkungen auf den Carbonate Looping Prozess und die Stromerzeugung im vorgeschalteten Kraftwerk ermittelt. Unter den getroffenen Annahmen hat eine geringere Make-up-Rate einen positiveren Einfluss auf die Effizienz der Pilotanlage als eine Erhöhung der Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 .

Die Pilotanlage bietet zahlreiche Möglichkeiten zur energetischen Optimierung. Werden auf Basis des aktuellen Stands der Entwicklung realistischere und somit prozesstechnisch günstigere Annahmen getroffen, kann die thermische Leistung des Calciners deutlich gesenkt werden. Vor allem eine Verringerung der Betriebstemperatur des Calciners von $950 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$, eine Erhöhung der angenommenen Konversionsrate von CaO zu CaCO_3 , eine Reduzierung der Make-up-Rate bei gleichzeitiger Erhöhung der Feststoffabscheideeffizienz der Zykclone sowie eine interne Vorwärmung des Sauerstoffs beeinflussen den Kohle- und den Sauerstoffbedarf und somit die thermische Leistung des Calciners positiv. Das größte wärmetechnische Optimierungspotential in der Pilotanlage stellt jedoch die interne Verschiebung von Wärme zwischen den Feststoffströmen dar, die aus dem Calciner in den Carbonator bzw. aus dem Carbonator in den Calciner transferiert werden. Die technische Realisierung ist aber mit großen Herausforderungen verbunden und eine Umsetzung in die Realität zum gegenwärtigen Zeitpunkt fraglich. Durch die Kombination der Optimierungsmaßnahmen einschließlich der internen Wärmeverschiebung zwischen den Feststoffströmen, die als *Optimierungsvarian-*

te 2 bezeichnet wird, kann die thermische Leistung des Calciners gegenüber dem nicht optimierten Normbetrieb der Pilotanlage um über 50 % auf etwa 5,4 MW_{th} reduziert werden. Werden die Optimierungsmaßnahmen, abgesehen von der internen Wärmeverschiebung zwischen den Feststoffströmen, kombiniert (*Optimierungsvariante 4*), wird im Calciner eine Brennstoffleistung von etwa 7,6 MW_{th} benötigt. Die geringere thermische Leistung des Calciners, die auf die Anwendung der Optimierungsmaßnahmen zurückzuführen ist, führt zu einer Verringerung der elektrischen Mehrleistung in Block 6. Allerdings erhöht sich gleichzeitig die Effizienz der Stromerzeugung und somit die Effizienz des Carbonate Looping Prozesses, da aufgrund des gesunkenen Kohlebedarfs im Calciner auch eine geringere Sauerstoffmenge für die Verbrennung benötigt wird. Der elektrische Wirkungsgrad der Stromerzeugung aus der Carbonate Looping Wärme lässt sich weiter steigern, indem Dampf mit einem Druck von 180 bar in der Pilotanlage erzeugt wird und dieser mit dem Frischdampf des Host-Kraftwerks bereits in der Hochdruckturbine entspannt wird.

Der Einfluss der CO₂-Abtrennung durch Carbonate Looping auf die Stromerzeugung der Gesamtanlage unter Berücksichtigung der diskutierten Optimierungsvarianten lässt sich erst nach Untersuchung der Entkarbonisierung des kompletten Abgasstroms des Host-Kraftwerks abschließend beurteilen. Wird dieser Fall ebenfalls für GKM Block 6 als Host-Kraftwerk betrachtet, so benötigt der Calciner eine Brennstoffleistung, die ca. 41 % der im vorgeschalteten Kraftwerk eingesetzten Brennstoffleistung entspricht. Die Summe der im Host-Kraftwerk und in der Carbonate Looping Anlage produzierten Dampfmengen überschreitet die Kapazität des Wasser-Dampf-Kreislaufs von Block 6, so dass beide Dampfmengen in unterschiedlichen Wasser-Dampf-Kreisläufen zur Stromerzeugung eingesetzt werden müssen. Wird die Carbonate Looping Anlage mit der Optimierung gemäß *Optimierungsvariante 2* betrieben und erfolgt die Stromerzeugung in einem zu Block 6 identischen Wasser-Dampf-Kreislauf, so erhöht sich die elektrische Nettoleistung der Gesamtanlage gegenüber dem Host-Kraftwerk um ca. 93 MW_{el}. Dabei beträgt die Differenz der elektrischen Nettowirkungsgrade des Host-Kraftwerks und der Gesamtanlage etwa 2,0 %-Punkte. Wird *Optimierungsvariante 4* zugrunde gelegt, beträgt die Differenz zwischen dem elektrischen Nettowirkungsgrad des Host-Kraftwerks und dem elektrischen Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage etwa 2,2 %-Punkte. Die elektrische Nettoleistung der Gesamtanlage gegenüber dem Host-Kraftwerk erhöht sich dabei um etwa 138 MW_{el}.

Untersuchungen der CO₂-Abscheidung aus dem kompletten Abgasstrom des modernen Steinkohlekraftwerks Block 9 am GKM bestätigen die Tendenz der Ergebnisse von Block 6. Aufgrund der größeren thermischen und der größeren elektrischen Leistung sowie der höheren elektrischen Wirkungsgrade von Block 9 im Vergleich zu Block 6 steigt sowohl die thermische Leistung des Calciners als auch die elektrische Leistung der Gesamtanlage gegenüber der Carbonate Looping Anwendung in Block 6 deutlich. Die Differenz zwischen dem elektrischen Nettowirkungsgrad des Host-Kraftwerks und dem elektrischen Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage verringert sich sowohl für *Optimierungsvariante 2* als auch für *Optimierungsvariante 4* gegenüber den Betrachtungen für Block 6 leicht.

Ergebnisse einer Sensitivitätsanalyse zeigen, dass die Differenz zwischen dem elektrischen Nettowirkungsgrad des Host-Kraftwerks und dem elektrischen Nettowirkungsgrad der Gesamtanlage umso geringer ausfällt, je höher die Effizienz der Carbonate Looping Stromerzeugung ist.

Eine innovative Anwendung der Carbonate Looping Technologie stellt die CO₂-Abtrennung aus den Abgasen von Abfallverbrennungsanlagen dar. Neben der Minderung von CO₂-Emissionen bei der Müllverbrennung kann Carbonate Looping dazu beitragen, die Effizienz der Stromerzeugung aus Müll zu verbessern. Die Wärme des Carbonate Looping Prozesses kann neben einer gesteigerten Dampfproduktion zur externen, also außerhalb der eigentlichen Abfallverbrennungsanlage stattfindenden, Überhitzung des Frischdampfes und zur externen Zwischenüberhitzung des Dampfes vor dem Eintritt in die zweite Stufe der Dampfturbine eingesetzt werden. Korrosionsrisiken im Zusammenhang mit hohen Dampftemperaturen und Abgasen aus der Müllfeuerung können somit umgangen werden. Diese Maßnahmen durch die Anwendung von Carbonate Looping tragen maßgeblich dazu bei, dass die elektrischen Wirkungsgrade bei der Abfallverwertung gesteigert werden können. Prinzipiell ist sowohl die Verbrennung von Abfall als auch die Verbrennung von Kohle im Calciner einer Carbonate Looping Anlage, die an eine Abfallverbrennungsanlage angeschlossen ist, denkbar. Herausforderungen im Hinblick auf einen abfallgefeuerten Calciner ergeben sich voraussichtlich durch die Auswirkungen von schadstoffreichen Abgasen auf das kalkstämmige Sorbens und auf die eingesetzten Aggregate sowie durch eine notwendig werdende aufwändige Reinigung des CO₂. Für die Kohlefeuerung des Calciners ist mit einem erhöhten logistischen Aufwand im Umgang mit zwei unterschiedlichen festen Brennstoffen an einem Standort zu rechnen. Vor diesem Hintergrund ist auch die Feuerung des Calciners mit Erdgas denkbar.

Die globale, flächendeckende Einführung von CCS, die vor dem Hintergrund der prognostizierten Entwicklung der weltweiten Energiebereitstellung aus Klimaschutztechnischen Gründen dringend erforderlich ist, wird vor allem von politischen Vorgaben, ökonomischen Überlegungen, der Akzeptanz in der Bevölkerung sowie von der technischen Entwicklung der CCS-Technologien abhängen. Gerade Verfahren zur CO₂-Abscheidung der zweiten CCS-Generation, wie beispielsweise Carbonate Looping, die das Potential einer effektiven und effizienten Abtrennung von CO₂ aufweisen, müssen schnellstmöglich zu marktreifen Lösungen weiterentwickelt werden. Daher sollte im nächsten Schritt die Planung der Carbonate Looping Pilotanlage abgeschlossen und ihr Bau an einem Kraftwerksstandort realisiert werden. Durch den Betrieb der Pilotanlage können wichtige Erfahrungen hinsichtlich der industriellen Carbonate Looping Anwendung erzielt werden. Außerdem können durch den Betrieb Rückschlüsse gezogen werden, inwiefern die Prozessparameter die wärmetechnische Verschaltung und die Effizienz der Stromerzeugung im Host-Kraftwerk beeinflussen. Die gesammelten Erkenntnisse werden die Grundlagen für die weiteren Entwicklungsstufen und die großtechnische Anwendung von Carbonate Looping darstellen.



Literaturverzeichnis

1. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, BMWi, *Energie in Deutschland, Trends und Hintergründe zur Energieversorgung*. 2013.
2. Europäisches Exzellenznetzwerk CO₂GeoNet, *Geologische CO₂-Speicherung – was ist das eigentlich?: Verantwortliche Nutzung fossiler Brennstoffe; Beseitigung der Hauptquelle von Treibhausgasen; Rückführung des Kohlendioxids in den Untergrund; Brückentechnologie, bis klimafreundliche Energiequellen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen / Europäisches Exzellenznetzwerk CO₂GeoNet* 2009: Brüssel, Belgien.
3. 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): p. 62-68.
4. Ströhle, J., Galloy, A., Epple, B., *Feasibility study on the carbonate looping process for post-combustion CO₂ capture from coal-fired power plants*. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 1313-1320.
5. Abanades, J. C., Anthony, E. J., Wang, J., Oakey, J. E., *Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO₂ Capture with CaO*. Environmental Science & Technology, 2005. 39(8): p. 2861-2866.
6. Epple, B., Ströhle, J., *CO₂ Capture Based on Chemical and Carbonate Looping*. VGB PowerTech, 2008. 11/2008.
7. Romano, M., *Coal-fired power plant with calcium oxide carbonation for postcombustion CO₂ capture*. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 1099-1106.
8. 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): p. 2809-2814.
9. Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung, *Welt im Wandel, Energiewende zur Nachhaltigkeit*. 2003: Springer Verlag.
10. International Energy Agency (IEA), *World energy outlook 2010*. 2010, Paris.
11. Shell International BV, *New Lens Szenarien – Eine Verschiebung der Perspektiven für eine Welt im Wandel*. 2013.
12. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Climate Change 2007 – Synthesis Report*. 2007.
13. International Energy Agency (IEA), Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) *Coal information 2010*. 2010, Paris.
14. Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft, BDEW. *Stromerzeugung in Deutschland 2012 nach Energieträgern*. 2013; Available from: http://www.bdew.de/internet.nsf/id/DE_Brutto-Stromerzeugung_2007_nach_Energietraegern_in_Deutschland?open&ccm=500030030.

-
15. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, BMU, *Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*. 2010.
 16. Karl, J., *Dezentrale Energiesysteme: Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. 2012: Oldenbourg Verlag.
 17. U.S. Department of Commerce, National Oceanic & Atmospheric Administration, NOAA Research. *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. 2013; Available from: ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/trends/co2_mm_mlo.txt.
 18. Heinloth, K., *Die Energiefrage: Bedarf und Potentiale, Nutzung, Risiken und Kosten*. 2003: Springer Verlag.
 19. Spliethoff, H., *Power generation from solid fuels*. 2010: Springer Verlag.
 20. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Eds: B. Metz et al., *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, 2005.
 21. Prognos AG, Energiewirtschaftliches Institut an der Universität zu Köln (EWI), Gesellschaft für Wirtschaftliche Strukturforchung mbH (GWS), *Energieszenarien für ein Energiekonzept der Bundesregierung*. 2010, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Projekt-Nr. 12/10.
 22. Croiset, E., Douglas, P. L., Tan, Y. *Coal oxyfuel combustion: a review*. in *30th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, Clearwater, FL*. 2005.
 23. Rubin, E. S., Chen, C., Rao, A. B., *Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage*. Energy Policy, 2007. 35(9): p. 4444-4454.
 24. Göttlicher, G., *Entwicklungsmöglichkeiten der CO₂-Rückhaltung in Kraftwerken aus thermodynamischer Sicht*. Chemie Ingenieur Technik, 2006. 78(4): p. 407-415.
 25. Wilcox, J., *Carbon capture*. 2012: Springer.
 26. Gassnova SF – Programme for Power Generation with Carbon Capture and Storage (CLIMIT), Research Council of Norway. *CCS in Norway – Political and legal framework*. in *IEAGHG CCS Summer School 2010*. 2010. Longyearbyen, Svalbard, Norway.
 27. Europäisches Parlament und Europäischer Rat, *Richtlinie 2009/31/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über die geologische Speicherung von Kohlendioxid und zur Änderung der Richtlinie 85/337/EWG des Rates sowie der Richtlinien 2000/60/EG, 2001/80/EG, 2004/35/EG, 2006/12/EG und 2008/1/EG des Europäischen Parlaments und des Rates sowie der Verordnung (EG) Nr. 1013/2006*. 2009.
 28. Bundesministerium der Justiz (BMJ), *Gesetz zur Demonstration der dauerhaften Speicherung von Kohlendioxid (Kohlendioxid-Speicherungsgesetz – KSpG)*. 2012: Berlin.
 29. Hammond, G. P., Ondo Akwe, S. S., Williams, S., *Techno-economic appraisal of fossil-fuelled power generation systems with carbon dioxide capture and storage*. Energy, 2011. 36(2): p. 975-984.
 30. Davison, J., *Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂*. Energy, 2007. 32(7): p. 1163-1176.
-

-
31. Europäische Kommission, *EU-Maßnahmen gegen den Klimawandel – Das Emissionshandelssystem der EU*. 2009, Amt für Veröffentlichungen.
 32. Kather, A., Kownatzki, S., *Assessment of the different parameters affecting the CO₂ purity from coal fired oxyfuel process*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. 5, Supplement 1(0): p. S204-S209.
 33. Tuinier, M. J., Hamers, H. P., van Sint Annaland, M., *Techno-economic evaluation of cryogenic CO₂ capture – A comparison with absorption and membrane technology*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. 5(6): p. 1559-1565.
 34. Epple, B., Stöhle, J., *Untersuchungen für das Carbonate-Looping-Verfahren zur CO₂ Abscheidung aus Kraftwerksabgasen, Schlussbericht; BMWi-Forschungsvorhaben 0327771A*. 2008.
 35. Rackley, S., *Carbon capture and storage*. 2009: Gulf Professional Publishing.
 36. Scherer, V., Stolten, D., Franz, J., Riensche, E., *CCS-Abscheidetechniken: Stand der Technik und Entwicklungen*. Chemie Ingenieur Technik, 2012. 84(7): p. 1026-1040.
 37. Posch, S., Haider, M., *Stand der Technologieentwicklung und der weltweiten Demonstrationsvorhaben im Bereich CCS*. Internationale Energiewirtschaftstagung an der TU Wien, 2011.
 38. Klostermann, M., Köpke, D., Hermsdorf, C., Mieske, K., Kather, A., Eggers, R., *Der steinkohlebefeuerte Oxyfuel-Prozess*. in 41. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, . 2009. Dresden, Germany.
 39. Poboß, N., Scheffknecht, G., Schuster, A., *Untersuchungen für das Carbonate-Looping-Verfahren zur CO₂ Abscheidung aus Kraftwerksabgasen, Schlussbericht; BMWi-Forschungsvorhaben 0327771B*. 2008.
 40. Bouillon, P.-A., Hennes, S., Mahieux, C., *ECO2: Post-combustion or Oxyfuel – A comparison between coal power plants with integrated CO₂ capture*. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 4015-4022.
 41. Buhre, B. J. P., Elliott, L. K., Sheng, C. D., Gupta, R. P., Wall, T. F., *Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation*. Progress in Energy and Combustion Science, 2005. 31(4): p. 283-307.
 42. Eriksson, T., Sippu, O., Hotta, A., Zhen Fan, M. K., Hyppänen, T., Pikkarainen, T., *Oxyfuel CFB Boiler as a Route to Near Zero CO₂ Emission Coal Firing*. in *Power-GEN Europe*. 2007.
 43. Hashim, S. M., Mohamed, A. R., Bhatia, S., *Current status of ceramic-based membranes for oxygen separation from air*. Advances in colloid and interface science, 2010. 160(1): p. 88-100.
 44. Rosen, L., Degenstein, N., Shah, M., Wilson, J., Kelly, S., Peck, J., Christie, M., *Development of oxygen transport membranes for coal-based power generation*. Energy Procedia, 2011. 4(0): p. 750-755.
 45. Hashim, S. S., Mohamed, A. R., Bhatia, S., *Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. 15(2): p. 1284-1293.

-
46. Lyngfelt, A., Leckner, B., Mattisson, T., *A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, 2001. 56(10): p. 3101-3113.
 47. Leion, H., Lyngfelt, A., Johansson, M., Jerndal, E., Mattisson, T., *The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Research and Design, 2008. 86(9): p. 1017-1026.
 48. Leion, H., Mattisson, T., Lyngfelt, A., *The Use of Petroleum Coke as Fuel in Chemical-Looping Combustion*. Fuel, 2007. 86(12): p. 1947-1958.
 49. Leion, H., Mattisson, T., Lyngfelt, A., *Solid fuels in chemical-looping combustion*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008. 2(2): p. 180-193.
 50. Epple, B.; Ströhle, J.; Galloy, A., *Design and Operation of a 1 MW_{th} Carbonate and Chemical looping CCS Test Rig*. VGB PowerTech, 2011. 6/2011.
 51. Ströhle, J., Orth, M., Epple, B., *Design and Operation of a 1 MW_{th} Chemical Looping Plant*. Applied Energy, 2014. 113(0): p. 1490-1495.
 52. Lyngfelt, A., *Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion – 4000 h of Operational Experience*. Oil & Gas Science and Technology – Revue D Ifp Energies Nouvelles, 2011. 66.
 53. Orth, M., Ströhle, J., Epple, B., *Design and Operation of a 1 MW_{th} Chemical Looping Plant*, in *2nd International Conference on Chemical Looping*. 2013: Darmstadt, Germany.
 54. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., *Carbon dioxide capture and storage*. 2005.
 55. 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. 60.
 56. 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): p. 2250-2259.
 57. Erlach, B., Schmidt, M., Tsatsaronis, G., *Comparison of carbon capture IGCC with pre-combustion decarbonisation and with chemical-looping combustion*. Energy, 2011. 36(6): p. 3804-3815.
 58. Martelli, E., Kreutz, T., Consonni, S., *Comparison of coal IGCC with and without CO₂ capture and storage: Shell gasification with standard vs. partial water quench*. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 607-614.
 59. Ekström, C., Schwendig, F., Biede, O., Franco, F., Haupt, G., de Koeijer, G., Papapavlou, C., Røkke, P. E., *Techno-Economic Evaluations and Benchmarking of Pre-combustion CO₂ Capture and Oxy-fuel Processes Developed in the European ENCAP Project*. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 4233-4240.
 60. Notz, R., Tönnies, I., Scheffknecht, G., Hasse, H., *CO₂-Abtrennung für fossil befeuerte Kraftwerke (CO₂ Capture for Fossil Fuel Fired Power Plants)*. Chemie Ingenieur Technik, 2010. 82(10): p. 1639-1653.
-

-
61. Oexmann, J., Kather, A., *Post-Combustion CO₂-Abtrennung in Kohlekraftwerken: Rauchgaswäschen mit chemischen Lösungsmitteln*. VGB PowerTech, 2009. 89(1-2).
 62. Aaron, D., Tsouris, C., *Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review*. Separation Science and Technology, 2005. 40(1): p. 321-348.
 63. 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): p. 4467-4475.
 64. Thitakamol, B., Veawab, A., Aroonwilas, A., *Environmental impacts of absorption-based CO₂ capture unit for post-combustion treatment of flue gas from coal-fired power plant*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007. 1(3): p. 318-342.
 65. Kozak, F., Petig, A., Morris, E., Rhudy, R., Thimsen, D., *Chilled ammonia process for CO₂ capture*. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 1419-1426.
 66. Kierzkowska, A. M., Pacciani, R., Müller, C. R., *CaO-Based CO₂ Sorbents: From Fundamentals to the Development of New, Highly Effective Materials*. ChemSusChem, 2013. 6(7): p. 1130-1148.
 67. Baker, E. H., *The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1962: p. 464-470.
 68. Bhatia, S. K., Perlmutter, D. D., *Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction*. AIChE Journal, 1983. 29(1): p. 79-86.
 69. Stanmore, B. R., Gilot, P., *Review – calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration*. Fuel Processing Technology, 2005. 86(16): p. 1707-1743.
 70. Jia, L., Hughes, R., Lu, D., Anthony, E. J., Lau, I., *Attrition of Calcining Limestones in Circulating Fluidized-Bed Systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. 46(15): p. 5199-5209.
 71. González, B., Alonso, M., Abanades, J. C., *Sorbent attrition in a carbonation/calcination pilot plant for capturing CO₂ from flue gases*. Fuel, 2010. 89(10): p. 2918-2924.
 72. Barker, R., *The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$* . Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1973. 23(10): p. 733-742.
 73. Grasa, G., *CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. 45(26).
 74. Sun, P., Grace, J. R., Lim, C. J., Anthony, E. J., *The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems*. AIChE Journal, 2007. 53(9): p. 2432-2442.
 75. Blamey, J., Anthony, E. J., Wang, J., Fennell, P. S., *The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. 36(2): p. 260-279.
 76. Abanades, J. C., Alvarez, D., *Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime*. Energy & Fuels, 2003. 17(2): p. 308-315.
 77. Silaban, A., Narcida, M., Harrison, D. P., *Characteristics of the Reversible Reaction between CO₂ (g) and Calcined Dolomite*. Chemical Engineering Communications, 1996. 146(1): p. 149-162.
-

-
78. Johnsen, K., Ryu, H. J., Grace, J. R., Lim, C. J., *Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂-acceptor*. Chemical Engineering Science, 2006. 61(4): p. 1195-1202.
 79. Alvarez, D., Peña, M., Borrego, A. G., *Behavior of different calcium-based sorbents in a calcination/carbonation cycle for CO₂ capture*. Energy & Fuels, 2007. 21(3): p. 1534-1542.
 80. Filitz, R., Kierzkowska, A. M., Broda, M., Müller, C. R., *Highly Efficient CO₂ Sorbents: Development of Synthetic, Calcium-Rich Dolomites*. Environmental Science & Technology, 2011. 46(1): p. 559-565.
 81. Manovic, V., Anthony, E. J., *CaO-Based Pellets Supported by Calcium Aluminate Cements for High-Temperature CO₂ Capture*. Environmental Science & Technology, 2009. 43(18): p. 7117-7122.
 82. Manovic, V., Anthony, E. J., *Steam Reactivation of Spent CaO-Based Sorbent for Multiple CO₂ Capture Cycles*. Environmental Science & Technology, 2007. 41(4): p. 1420-1425.
 83. Manovic, V., Lu, D., Anthony, E. J., *Steam hydration of sorbents from a dual fluidized bed CO₂ looping cycle reactor*. Fuel, 2008. 87(15–16): p. 3344-3352.
 84. Hughes, R. W., Lu, D. Y., Anthony, E. J., Macchi, A., *Design, process simulation and construction of an atmospheric dual fluidized bed combustion system for in situ CO₂ capture using high-temperature sorbents*. Fuel Processing Technology, 2005. 86(14–15): p. 1523-1531.
 85. Sun, P., Grace, J. R., Lim, C. J., Anthony, E. J., *Removal of CO₂ by Calcium-Based Sorbents in the Presence of SO₂*. Energy & Fuels, 2006. 21(1): p. 163-170.
 86. Grasa, G. S., Alonso, M., Abanades, J. C., *Sulfation of CaO Particles in a Carbonation/Calcination Loop to Capture CO₂*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. 47(5): p. 1630-1635.
 87. Balfe, M. (Alstom Carbon Capture GmbH), *E-Mail "Influence of sulfur on sorbent reactivit" vom 13.12.2012*. 2012.
 88. 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): p. 167-173.
 89. Kunii, D., Levenspiel, O., *Fluidization engineering*. Vol. 2. 1991: Butterworth-Heinemann Boston.
 90. Geldart, D., *Gas fluidization technology*. 1986.
 91. Yang, W.-C., *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*. Vol. 91. 2003: CRC Press.
 92. Geldart, D., Cullinan, J., Georgiades, S., Gilvray, S., Pope, D. J., *The effect of fines on entrainment from gas fluidized beds*. Trans. Inst. Chem. Eng., 1979. 57: p. 269-275.
 93. Reitz, M., *Validierung von Entrainmentmodellen anhand von experimentellen Daten*. 2012.

94. Epple, B., Ströhle, J., *CO₂ Capture based on Chemical and Carbonate Looping*. VGB PowerTech, 2008. 88(11): p. 85-89.
95. MacKenzie, A., Granatstein, D. L., Anthony, E. J., Abanades, J. C., *Economics of CO₂ Capture Using the Calcium Cycle with a Pressurized Fluidized Bed Combustor*. Energy & Fuels, 2007. 21(2): p. 920-926.
96. Bosoaga, A., Masek, O., Oakey, J. E., *CO₂ Capture Technologies for Cement Industry*. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 133-140.
97. Fishedick, M., Esken, A., Pastowski, A., Schüwer, D., Spersberger, N., Nitsch, J., Viebahn, P., Bandi, A., Zuberbühler, U., Edenhofer, O., *RECCS–Strukturellökonomisch-ökologischer Vergleich regenerativer Energietechnologien (RE) mit Carbon Capture and Storage (CCS)*. 2007: Berlin.
98. Geo-Information, TNO – Department of Geo-Energy and, *Development of a large-scale CO₂ transport infrastructure in Europe: matching captured volumes and storage availability (D2.2.1, WP2.2 Report)*, in *CO₂Europe – Towards a transport infrastructure for large-scale CCS in Europe (Project no.: 226317)*. 2010, TNO: Utrecht, The Netherlands.
99. McKinsey & Company, *Carbon Capture & Storage: Assessing the Economics*. 2008.
100. European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants, *The Costs of CO₂ Transport – Post-demonstration CCS in the EU*. 2011.
101. Kjärstad, J., Ramdani, R., Gomes, P. M., Rootzén, J., Johnsson, F., *Establishing an integrated CCS transport infrastructure in northern Europe–challenges and possibilities*. Energy Procedia, 2011. 4: p. 2417-2424.
102. Heddle, G., Herzog, H., Klett, M., *The economics of CO₂ storage*. Massachusetts Institute of Technology, Laboratory for Energy and the Environment, 2003.
103. Barrio, M., Aspelund, A., Weydahl, T., Sandvik, T. E., Wongraven, L. R., Krogstad, H., Henningsen, R., Mølnvik, M., Eide, S. I. *Ship-based transport of CO₂*. in *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologie*. 2004.
104. International Energy Agency Greenhouse Gas Programme (IEAGHG), *Ship transport of CO₂*, in *International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme*. 2004, IEAGHG: Cheltenham.
105. Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Dechema), Verband der chemischen Industrie e.V., *Verwertung und Speicherung von CO₂ (Positionspapier)*. 2009, Dechema eV.
106. Bazzanella, A. M., Ausfelder, F., *CO₂ – und was nun? Technische Optionen für den Umgang mit CO₂*. Chemie Ingenieur Technik, 2009. 81(10): p. 1565-1573.
107. Bazzanella, A., Krämer, D., Peters, M., *CO₂ als Rohstoff*. Nachrichten aus der Chemie, 2010. 58(12): p. 1226-1230.
108. Markewitz, P., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Linssen, J., Zapp, P., Bongartz, R., Schreiber, A., Müller, T. E., *Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂*. Energy & Environmental Science, 2012. 5(6): p. 7281-7305.

-
109. Verband Deutscher Mineralbrunnen e.V. (VDM), *CO₂-Spezifikationspapier*. 2003: Bonn.
 110. MIT Energy Initiative, *Role of Enhanced Oil Recovery in Accelerating the Deployment of Carbon Capture and Sequestration*. 2010, Massachusetts Institute of Technology.
 111. Ferguson, R. C., Nichols, C., Leeuwen, T. V., Kuuskraa, V. A., *Storing CO₂ with Enhanced Oil Recovery*. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 1989-1996.
 112. Godec, M., Kuuskraa, V., Van Leeuwen, T., Stephen Melzer, L. Wildgust, N., *CO₂ storage in depleted oil fields: The worldwide potential for carbon dioxide enhanced oil recovery*. Energy Procedia, 2011. 4(0): p. 2162-2169.
 113. Kuuskraa, V., Ferguson, R., *Storing CO₂ with Enhanced Oil Recovery*. 2008, DOE/NETL.
 114. Peters, M., Köhler, B., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Markewitz, P., Müller, T. E., *Chemical technologies for exploiting and recycling carbon dioxide into the value chain*. ChemSusChem, 2011. 4(9): p. 1216-1240.
 115. Ausfelder, F., Bazzanella, A., *Verwertung und Speicherung von CO₂: Diskussionspapier*. 2008: Dechema e.V.
 116. Bachu, S., *CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment*. Progress in Energy and Combustion Science, 2008. 34(2): p. 254-273.
 117. International Energy Agency (IEA), Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) *CO₂ Capture and Storage – A key carbon abatement option*. 2008, Paris.
 118. European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants, *The Costs of CO₂ Storage – Post-demonstration CCS in the EU*. 2011.
 119. Oltra, C., Sala, R., Solà, R., Di Masso, M., Rowe, G., *Lay perceptions of carbon capture and storage technology*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010. 4(4): p. 698-706.
 120. Malone, E. L., Dooley, J. J., Bradbury, J. A., *Moving from misinformation derived from public attitude surveys on carbon dioxide capture and storage towards realistic stakeholder involvement*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010. 4(2): p. 419-425.
 121. Upham, P., Roberts, T., *Public perceptions of CCS: Emergent themes in pan-European focus groups and implications for communications*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. 5(5): p. 1359-1367.
 122. Tokushige, K., Akimoto, K., Tomoda, T., *Public perceptions on the acceptance of geological storage of carbon dioxide and information influencing the acceptance*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007. 1(1): p. 101-112.
 123. Ashworth, P., Boughen, N., Mayhew, M., Millar, F., *From research to action: Now we have to move on CCS communication*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010. 4(2): p. 426-433.
 124. Anthony, E. J., *Solid Looping Cycles: A New Technology for Coal Conversion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. 47(6): p. 1747-1754.

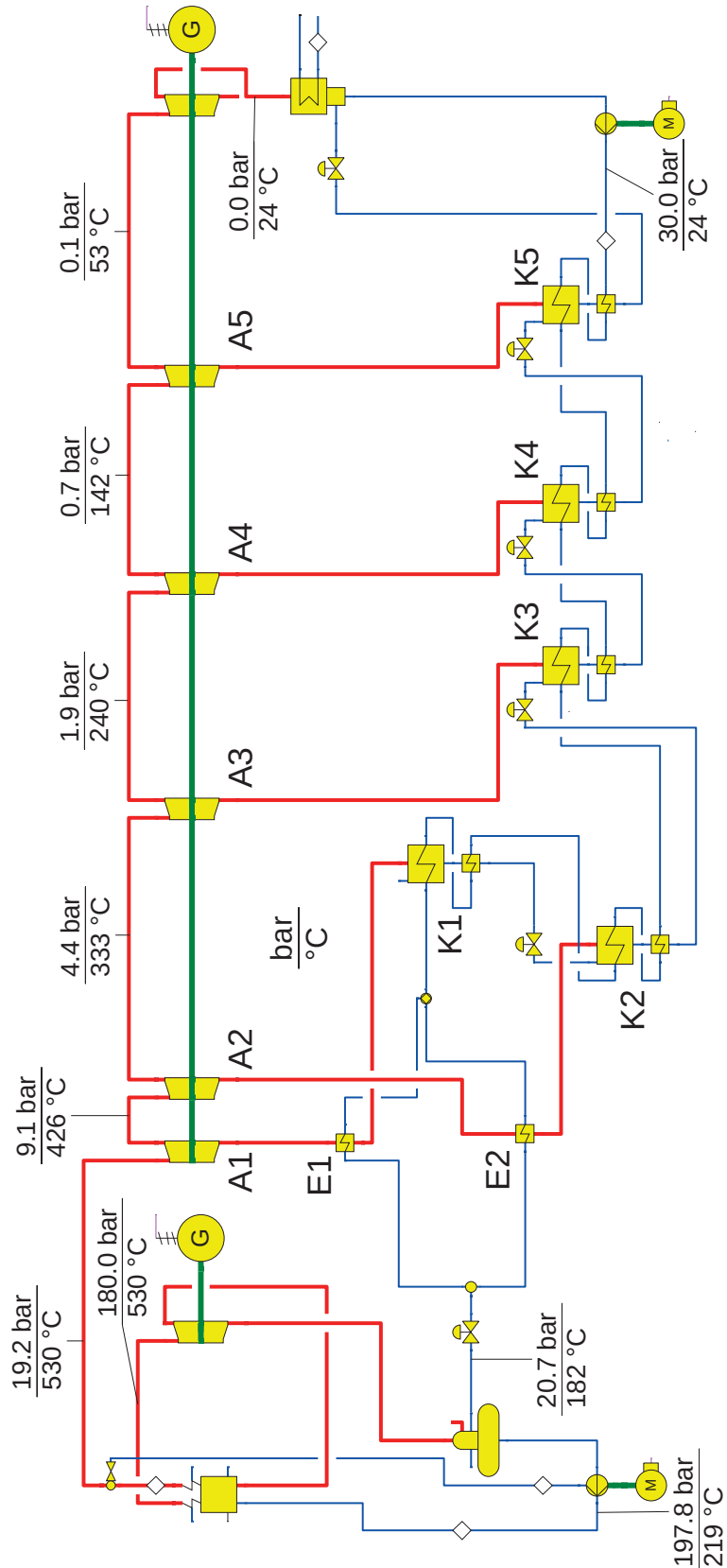
-
125. Anthony, E. J., *Ca looping technology: current status, developments and future directions*. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2011. 1(1): p. 36-47.
 126. Liu, W., An, H., Qin, C., Yin, J., Wang, G., Feng, B., Xu, M., *Performance Enhancement of Calcium Oxide Sorbents for Cyclic CO₂ Capture – A Review*. Energy & Fuels, 2012. 26(5): p. 2751-2767.
 127. Charitos, C., Hawthorne, C., Bidwe, A. R., Holz, H., Pfeifer, T., Schulze, A., Schlegel, D., Schuster, A., Scheffknecht, G., *Parametric Study on the CO₂ Capture Efficiency of The Carbonate Looping Process in a 10 kW Dual Fluidized Bed*, in *Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, G. Yue, et al., Editors. 2010, Springer Berlin Heidelberg. p. 583-589.
 128. Symonds, R. T., Lu, D. Y., Hughes, R. W., Anthony, E. J., Macchi, 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): p. 8431-8440.
 129. Rodríguez, N., Alonso, M., Abanades, J. C., Charitos, A., Hawthorne, C., Scheffknecht, G., Lu, D. Y., Anthony, E. J., *Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO*. Energy Procedia, 2011. 4(0): p. 393-401.
 130. Dieter, H., Hawthorne, C., Bidwe, A. R., Zieba, M., Scheffknecht, G., *The 200 kW_{th} dual fluidized bed calcium looping pilot plant for efficient CO₂ capture: Plant operating experiences and results*.
 131. Garg, R., Galvin, J., Li, T., Pannala, S., *Open-source MFIX-DEM software for gas-solids flows: Part I – Verification studies*. Powder Technology, 2012. 220(0): p. 122-137.
 132. Galloy, A., Ströhle, J., Epple, B., *Design and operation of a 1 MW_{th} carbonate and chemical looping CCS test rig*. VGB PowerTech, 2011. 91: p. 64-68.
 133. Plötz, S., Bayrak, A., Galloy, A., Kremer, J., Orth, M., Wieczorek, M., Ströhle, J., Epple, B. *First carbonate looping experiments with a 1 MW_{th} test facility consisting of two interconnected CFBs*. in *21st Int. Conf. Fluidized Bed Combustion*. 2012. Naples, Italy.
 134. Galloy, A., Ströhle, J., Epple, B., *Post-combustion CO₂ capture experiments in a 1 MW_{th} carbonate looping pilot*. VGB PowerTech, 2012. 6/2012.
 135. Kremer, J., Galloy, A., Ströhle, J., Epple, B., *Continuous CO₂ Capture in a 1 MW_{th} Carbonate Looping Pilot Plant*. Chemical Engineering & Technology, 2013. 36(9): p. 1518-1524.
 136. Galloy, A., Bayrak, A., Kremer, J., Orth, M., Plötz, S., Wieczorek, M., Zorbach, I., Ströhle, J., Epple, B. *CO₂ capture in a 1 MW_{th} fluidized bed reactor in batch mode operation*. in *5th Int. Conf. Clean Coal Technologies*. 2011. Zaragoza, Spain.
 137. Grosskraftwerk Mannheim Aktiengesellschaft, *“Mit Energie überzeugen.” Informationsbroschüre GKM*. 2010.
 138. Meierer, M., Mieth, G., Krohmer, B., Brüggemann, H., *Grosskraftwerk Mannheim AG: Umbau des Blockes 6 von Erdgas- auf Steinkohlefeuerung*. VGB PowerTech, 2006. 11: p. 29.
-

-
139. Krupp, R. (GKM), *E-Mail “EST – Wärmeschaltbilder” vom 26.04.2013*. 2013.
 140. Grosskraftwerk Mannheim Aktiengesellschaft, *Der neue Block 9*. 2009.
 141. Krupp, R. (GKM), *E-Mail “lastabhängiger Eigenbedarf Block 6” vom 27.06.2013*. 2013.
 142. Krupp, R. (GKM), *persönliches Gespräch am 27.06.2013*. 2013.
 143. Rheinkalk GmbH (Lhoist-Gruppe), *Produktdatenblatt Kalkstein Körnung 0,3 mm bis 0,6 mm*, R. R. GmbH, Editor. 2008.
 144. Yang, W.-C., *Fluidization, Solids Handling, and Processing: Industrial Applications*. 2013: Access Online via Elsevier.
 145. Zelkowski, J., *Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung*. Essen. VGB PowerTech, 2004.
 146. Epple, B., Leithner, R., Linzer, W., Walter, H., *Simulation von Kraftwerken und wärmetechnischen Anlagen*. 2009: Springer DE.
 147. Wedemeier, T., *Auswertung der Versuchsergebnisse aus der 1 MW_{th} Carbonate Looping Pilotanlage und Validierung und Erweiterung eines ASPEN PLUS Simulationsmodells mittels dieser Auswertung*, in *Institut für Energiesysteme und Energietechnik*. 2012, Technische Universität Darmstadt: Darmstadt.
 148. Aspen Technology Inc. (2000) *Aspen Plus® – Getting Started Modeling Processes with Solids*.
 149. Junk, M., Reitz, M., Ströhle, J., Epple, B., *Thermodynamic Evaluation and Cold Flow Model Testing of an Indirectly Heated Carbonate Looping Process*. Chemical Engineering & Technology, 2013. 36(9): p. 1479-1487.
 150. Strauß, K., *Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. 2006: Springer.
 151. Grosskraftwerk Mannheim Aktiengesellschaft, *Block 9. Energie für Mannheim und die Region*. 2009.
 152. Krupp, R. (GKM), *persönliches Gespräch am 25.10.2013*. 2013.
 153. Bilitewski, B., Härdtle, G., *Abfallwirtschaft: Handbuch für Praxis und Lehre*. 2013: Springer DE.
 154. Spliethoff, H., Gohlke, O., Seitz, A., *Effiziente Nutzung von Energie aus Abfall*, in *40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. 2008: Dresden.
 155. Schu, R., *Erhöhung der Energieeffizienz bei Abfallverbrennungsanlagen durch externe Überhitzung*, in *10. Symposium Energieinnovation*. 2008: Graz/Österreich.
 156. Jaron, A., *Entwicklung neuer Rahmenbedingungen für die Thermische Abfallbehandlung*, in *13. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung*, B. Bilitewski, Urban A. I., Faulstich, M., Editor. 2008, Schriftenreihe des Fachgebiets Abfalltechnik der Universität Kassel: München.
 157. Wolf, C., *Erstellung eines Modells der Verbrennung von Abfall auf Rostsystemen unter besonderer Berücksichtigung der Vermischung – ein Beitrag zur Simulation von Abfallverbrennungsanlagen*, in *Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Maschinenwesen 2005*, Universität Duisburg-Essen: Essen.

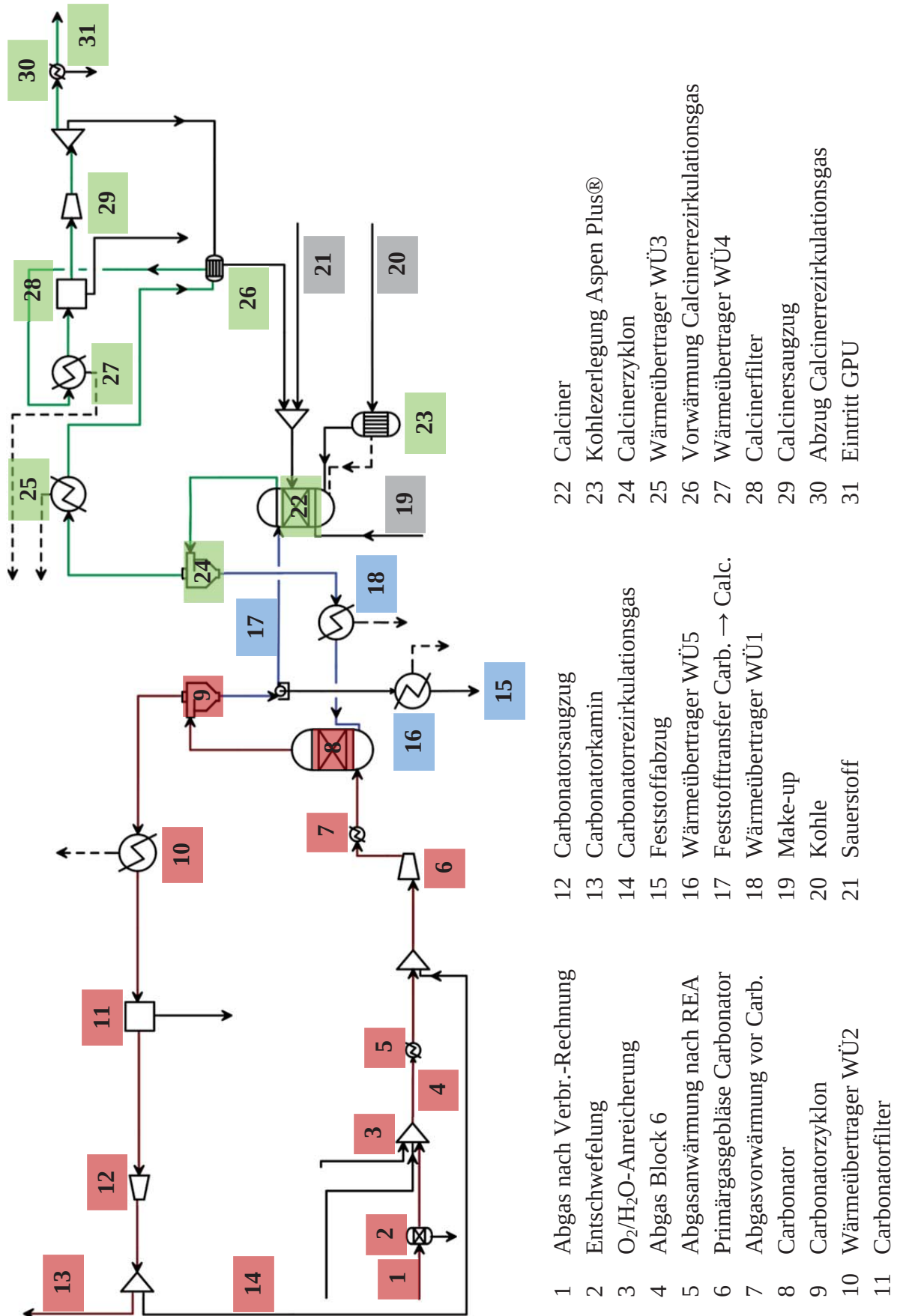
-
158. Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik, *Thermische Abfallverwertungsanlage RABA Südwestthüringen*. 2007.
 159. Gohlke, O., *Verbesserung der Energieeffizienz*, in *13. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung*, B. Bilitewski, Urban A. I., Faulstich, M., Editor. 2008, Schriftenreihe des Fachgebiets Abfalltechnik der Universität Kassel: München.
 160. Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik, *Thermische Abfallverwertungsanlage AEB Amsterdam, Niederlande*. 2007.

Anhang

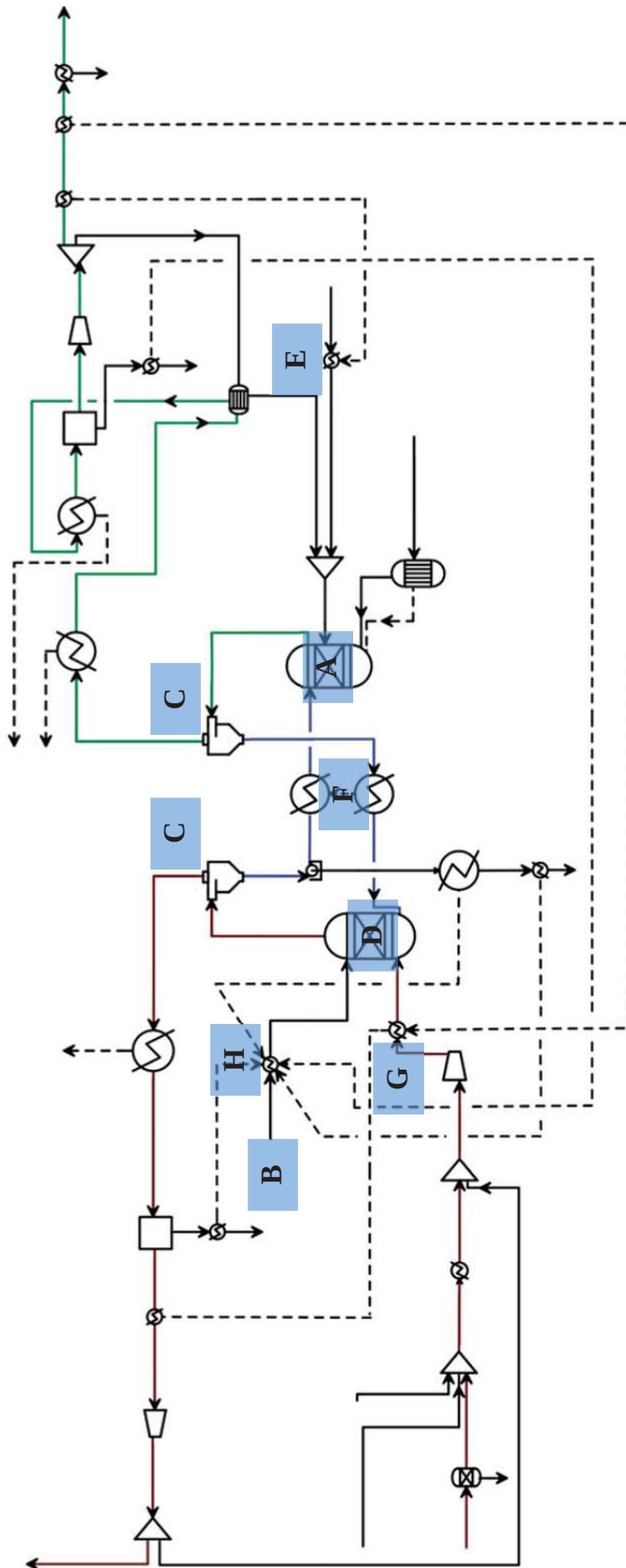
Anhang A: Schaltung Wasser-Dampf-Kreislauf GKM Block 6 in Epsilon®



Anhang B: Aufbau Carbonate Looping Prozessmodell der Pilotanlage in Aspen Plus®



Anhang C: Prozess- und wärmetechnisches Optimierungspotential der 20 MW_{th}-Pilotanlage



- A Betriebstemperatur Calciner 900 °C
- B Make-up-Aufgabe in Carbonator
- C Reduzierung der Make-up-Rate und Erhöhung der Abscheideeffizienz der Zykclone
- D Erhöhung der Konversionsrate von CaO zu CaCO₃
- E Vorwärmung des Sauerstoffs
- F Internes System zur Verschiebung der Feststoffwärme
- G Interne Wärmenutzung zur Abgasvorwärmung des vorgeschalteten Kraftwerks
- H Vorwärmung des Make-up CaCO₃

Anhang D: Aufbau des Carbonate Looping Prozessmodells für die Abfallverbrennungsanlage in Aspen Plus® (Abfallgefeuerter Calciner)

