

**Untersuchungen zum Verhalten von Kalkstein als
Sorbens zur In-situ-Entschwefelung im Oxy-Fuel-Prozess
mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung**

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

Vorgelegt von
Theodor Beisheim
aus Kiel

Hauptberichter: Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Michael Beckmann

Tag der mündlichen Prüfung: 20.05.2016

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart

2016

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik an der Universität Stuttgart. Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht für das entgegengebrachte Vertrauen und die Betreuung meiner Doktorarbeit bedanken. Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Beckmann danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Die großartige Atmosphäre und Kollegialität am IFK haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ein großes Dankeschön gebührt allen meinen Kollegen aus der Abteilung Dezentrale Energieumwandlung unter der Leitung von Mariusz Zieba und Heiko Dieter. Die Begeisterung für Wirbelschichtprozesse, die große Hilfsbereitschaft bei vielen technischen und wissenschaftlichen Fragestellungen sowie die vielen gemeinsamen Stunden und Tage der Experimente an unseren Versuchsanlagen werden mir in guter Erinnerung bleiben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Gerrit Hofbauer für die gute Zusammenarbeit, die unzähligen Diskussionen und die wertvollen Erkenntnisse zur Wirbelschichtfeuerung.

Darüber hinaus bedanke ich mich beim IFK-Labor, unter der Leitung von Wolfgang Roß für die zahlreichen Analysen und Diskussionen; bei Selahattin Babat für die Unterstützung an der Mikrosonde und bei meinen Studenten, deren Studien- und Diplomarbeiten ich begleiten durfte.

Für die oft mühevollen Korrektur des Manuskripts dieser Arbeit danke ich Malte Hinsch, Gerrit Hofbauer und meinem Vater Heinz Beisheim.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	CO ₂ -Abscheidetechnologien für Kohlefeuerungen mit CCS	1
1.2	Der Oxy-Fuel-Prozess mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung	3
1.2.1	Prozessbeschreibung der Oxy-Fuel-ZWSF	5
1.2.2	Besondere Potenziale der Oxy-Fuel-ZWSF	6
1.3	Motivation und Zielsetzung der Arbeit	7
2	Grundlagen der In-situ-Entschwefelung	9
2.1	Schwefeloxide im Rauchgas der Oxy-Fuel-ZWSF	9
2.2	Theorie der In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein in Wirbelschichtfeuerungen	12
2.2.1	Hauptreaktionen	13
2.2.2	Sulfatisierung am Sorbenspartikel	15
2.2.3	Sulfatisierung in der Brennkammer	17
2.2.4	Der verwendete Kalkstein „Schwäbische Alb“	19
3	Charakterisierung des Sorbensverhaltens unter Oxy-Fuel-Feuerungsbedingungen	21
3.1	Stand der Forschung	23
3.1.1	Einfluss der CO ₂ -Konzentration	23
3.1.2	Einfluss der SO ₂ -Konzentration	24
3.1.3	Einfluss der H ₂ O-Konzentration	25
3.1.4	Schlussfolgerungen und Ansätze	27
3.2	Experimentelle Herangehensweise	28
3.2.1	Laborwirbelschichtanlage	28
3.2.2	Versuchsdurchführung und -auswertung	30
3.2.3	Versuchsplan	33
3.3	Ergebnisse	38

3.3.1	Einfluss der CO ₂ -Konzentration	38
3.3.2	Einfluss von Wasserdampf	43
3.4	Schlussfolgerungen	46
4	Die In-situ-Entschwefelung in einer Oxy-Fuel-ZWSF mit Steinkohle im Pilotmaßstab	49
4.1	Hauptergebnisse relevanter bisheriger Forschungsaktivitäten	50
4.2	150 kW _{th} ZWSF Pilotanlage an der Universität Stuttgart	52
4.2.1	Kontinuierliche Messtechnik	54
4.2.2	Feststoffprobenahme und -analyse	55
4.3	Versuchsdurchführung	56
4.4	Ergebnisse	60
4.4.1	Auswertung der Versuchsdaten	60
4.4.2	Ascheanalysen	67
4.5	Schlussfolgerungen	70
5	Beeinflussung des Prozessbetriebs der Oxy-Fuel-ZWSF durch Rekarbonatisierung	73
5.1	Grundlagen der Rekarbonatisierung und mögliche Herausforderungen in der Oxy-Fuel-ZWSF	74
5.2	Stand der Forschung	75
5.3	Experimentelle Untersuchung der Rekarbonatisierung an FBK-Wärmeübertragerflächen	77
5.3.1	Versuche	78
5.3.2	Untersuchungsmethoden und Analysen	82
5.3.3	Ergebnisse	82
5.4	Schlussfolgerungen	87
6	Zusammenfassung und Ausblick	91
A	Messtechnik	95
B	Daten	99

Symbolverzeichnis

Formelzeichen lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$\frac{Ca}{S}$	—	Kalzium-zu-Schwefel-Verhältnis bei Kalksteinzugabe in Brennkammer
d_p	μm	Größenklasse
$d_{p,10}$	μm	charakteristische Größenklasse (10 Ma.-% der Partikel sind kleiner)
$d_{p,50}$	μm	charakteristische Größenklasse (50 Ma.-% der Partikel sind kleiner)
$d_{p,90}$	μm	charakteristische Größenklasse (90 Ma.-% der Partikel sind kleiner)
E_A	$\frac{J}{mol}$	Arrhenius-Parameter (Aktivierungsenergie)
h	m	Höhe im Reaktor
H_o	$\frac{MJ}{kg}$	oberer Heizwert (Brennwert)
H_u	$\frac{MJ}{kg}$	unterer Heizwert
M_{Bett}	kg	Bettmasse in ZWSF-Pilotanlage (Kapitel 4)
M_{KS}	g	Masse Kalkstein-Batch (Kapitel 3)
M_{Sand}	kg	Masse Sand je Batch-Versuch (Kapitel 3)
\dot{M}_i	$\frac{kg}{h}$	Massenstrom der Komponente i
$M_{M,i}$	$\frac{g}{mol}$	molare Masse der Komponente i
n	—	Sauerstoffzahl - Verhältnis aus der Verbrennung zugeführtem O ₂ und stöchiometrisch notwendigem O ₂
$n_{Ca,spez}$	$\frac{mol}{kg}$	spezifische Calcium-Stoffmenge des Kalksteins
\dot{n}_i	$\frac{mol}{s}$	Stoffmengenstrom der Komponente i

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
p_{eq}	bar	CO ₂ -Partialdruck im Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion (Gleichung 2.7)
p_i	bar	Partialdruck der Gaskomponente i
Q_3	–	massenbezogene Verteilsumme (Partikelgrößenverteilung nach DIN ISO 9276 [36])
\tilde{R}	$\frac{J}{mol \cdot K}$	universelle Gaskonstante
\dot{R}_i	$\frac{mol}{s}$	Reaktionsrate der Komponente i
T	$^{\circ}C$	Temperatur
T_{Bett}	$^{\circ}C$	Temperatur im Wirbelbett
T_K	K	Temperatur
T_{Wand}	$^{\circ}C$	Temperatur in der Sondenwand (Kapitel 5)
t	s	Zeit
u_0	$\frac{m}{s}$	Leerrohrgeschwindigkeit
\dot{V}_i	$\frac{m^3}{h}$	Gasgasvolumenstrom der Komponente i
\dot{V}_{ges}	$\frac{m^3}{h}$	Gesamtgasvolumenstrom
\tilde{V}	$\frac{l}{mol}$	molares Volumen idealer Gase im Normzustand
X_S	$\frac{mol}{mol}$	molarer Sulfatisierungsgrad
x_i	$\frac{kg}{kg}$	Massenanteil der Komponente i
y_i	$\frac{m^3}{m^3}$	Volumenanteil der Gaskomponente i

Formelzeichen griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
γ_i	$\frac{kg}{kg}$	Massenanteil der Komponente i am Brennstoff
ΔH_R	$\frac{kJ}{mol}$	Reaktionsenthalpie
Δp	$mbar$	Druckdifferenz
η_S	$\frac{mol}{mol}$	Entschwefelungsgrad
ρ_f	$\frac{kg}{m^3}$	Feststoffdichte
ρ_s	$\frac{kg}{m^3}$	Schüttdichte

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
ψ_i	$\frac{mol}{mol}$	molarer Anteil einer Kalzium-Spezies an Gesamtkalziumstoffmenge

Indizes

Abkürzung	Bedeutung
<i>Abg</i>	im Abgas der Feuerung
<i>aus</i>	am Ausgang (des Reaktors oder der Brennkammer)
<i>BA</i>	Bettasche
<i>BK</i>	den Zustand in der Brennkammer
<i>Br</i>	Brennstoff
<i>ein</i>	am Eingang (des Reaktors oder der Brennkammer)
<i>FA</i>	Flugasche
<i>i.N.</i>	im Normzustand ($T = 273,15\text{ K}$ und $p = 1,01325\text{ bar}$)
<i>KS</i>	Kalkstein
<i>tr</i>	trocken
<i>C</i>	Kohlenstoff
<i>CO₂</i>	Kohlenstoffdioxid
<i>O₂</i>	Sauerstoff
<i>SO₂</i>	Schwefeldioxid
<i>H₂O</i>	Wasserdampf
<i>Ca</i>	alle Kalziumspezies
<i>CaCO₃</i>	Kalziumkarbonat
<i>CaO</i>	Kalziumoxid
<i>CaSO₄</i>	Kalziumsulfat

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
roh	im Rohzustand
waf	im wasser- und aschefreien Zustand
wf	im wasserfreien Zustand
BFB	„Bubbling Fluidised Bed“ - engl. für stationäre Wirbelschicht
CFB	„Circulating Fluidised Bed“ - engl. für zirkulierende Wirbelschicht
CIRCE	Centro de Investigación de Recursos y Consumos Energéticos, Zaragoza, Spanien
CIUDEN	Fundacion Ciudad de la Energía, Ponferrada, Spanien
ICB-CSIC	Instituto de Carbonquímica, Zaragoza, Spanien
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Weltklimarat)
FBK	Fließbettkühler
TGA	thermogravimetrische Analyse
TIC	anorganisch gebundener Kohlenstoff ("total inorganic carbon" nach DIN 19539 [29])
TOC	organisch gebundener und elementarer Kohlenstoff ("total organic carbon" nach DIN 19539 [29])
VTT	VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finnland
EVT/TUD	Professur für Energieverfahrenstechnik, TU Dresden
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
ZWSF	zirkulierende Wirbelschichtfeuerung

Zusammenfassung

Die Steigerung der globalen Nutzung des fossilen Energieträgers Kohle, auch im Kraftwerksbereich, macht die Anwendung von Technologien zur CO₂-Abtrennung und Speicherung erforderlich zur Sicherung der internationalen Klimaschutzziele. Der Oxy-Fuel-Prozess stellt dabei eine Technologieoption zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Kraftwerksfeuerungen dar. Bei diesem Feuerungsprozess wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff anstatt mit Luft umgesetzt, um einen CO₂-reichen Rauchgasstrom zu erzeugen, der aufbereitet und gespeichert beziehungsweise genutzt werden kann. Die Anwendung dieses Grundprozesses auf Basis der Feuerungstechnologie mit zirkulierender Wirbelschicht kann dabei Potenziale für eine effiziente Prozessführung hinsichtlich der CO₂-Abtrennung mit für die herkömmliche Wirbelschichtverbrennung erprobten Alleinstellungsmerkmalen verbinden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Anwendbarkeit der In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein in der Oxy-Fuel-ZWSF-Brennkammer untersucht. Die durch höhere CO₂- und H₂O-Partialdrücke veränderten Reaktionsbedingungen können die ablaufenden Reaktionsmechanismen und -geschwindigkeiten bei der Schwefeleinbindung beeinflussen, und damit den Prozessbetrieb verändern.

Zunächst wird in Batch-Experimenten im Labormaßstab die Reaktionskinetik bei der SO₂-Einbindung mit Kalkstein untersucht. Im Einflussfeld einer variierenden Brennkammertemperatur sowie erhöhten CO₂- und H₂O-Konzentrationen im Oxy-Fuel-Prozess wird das Sulfatisierungsverhalten beim Übergang von Luft- zu Oxy-Fuel-Bedingungen ermittelt und bewertet. Maßgeblich für die Sulfatisierung ist die Lage der untersuchten Bedingungen bezüglich des Gleichgewichts der Kalzinierungsreaktion. Mit vorheriger Kalzinierung des Partikels kann eine wesentlich höhere Reaktionsrate und ein höherer Umsatz zu Sulfat als bei der direkten Sulfatisierung beobachtet werden. Dabei sorgen steigende CO₂-Partialdrücke für eine Erhöhung der notwendigen Temperatur zur Kalzinierung des Kalksteins. Einen entscheidenden Einfluss auf die notwendige Temperatursteigerung hat der im Oxy-Fuel-Betrieb signifikant höhere Wasserdampfanteil in der Gasatmosphäre. Dieser senkt die zu einer ausreichend schnellen Kalzinierung notwendige Temperaturerhöhung bei hohen CO₂-Partialdrücken.

Bestätigung finden diese Erkenntnisse in den Ergebnissen der anschließenden Oxy-Fuel-ZWSF Versuche im Pilotmaßstab mit Steinkohlefeuerung und kontinuierlicher In-situ-Entschwefelung. Bei gleichen Verbrennungseinstellungen, wie Eingangssauerstoffkonzentration, Sauerstoffüberschuss und vergleichbaren Kalksteinzugaben, konnte während stabilen Luftfeuerungsversuchen und Betrieb im Oxy-Fuel-Modus eine Veränderung der für die SO₂-Einbindung optimalen Brennkammertemperaturen beobachtet werden. Es ist eine ähnlich

hohe Entschwefelungseffizienz möglich, allerdings ist dazu eine Temperaturerhöhung in der Brennkammer von 850°C im Luftfall auf 875°C im Oxy-Fuel-Fall erforderlich. Die Analysen der chemischen Zusammensetzung der Flug- und Bettaschen zeigen, dass diese Temperaturerhöhung erforderlich ist, um eine ausreichende Kalzinierung der Sorbenspartikel zu gewährleisten. Diese ist notwendig, um eine effiziente Entschwefelung zu ermöglichen. Eine solche Betriebsweise führt zu signifikanten Anteilen an kalziniertem Kalk im zirkulierenden Bettmaterial und in der Flugasche. In Komponenten, in denen der Feststoff noch in der Oxy-Fuel-Atmosphäre unter die Kalzinierungstemperatur abgekühlt wird, wie unter anderem im Fließbettkühler, kann die Rekarbonatisierung von CaO auftreten und stabile Agglomerationen und Depositionen bilden. In dieser Arbeit wird in einer Laborwirbelschicht die Ablagerungsbildung durch Rekarbonatisierung im Oxy-Fuel-Fließbettkühler untersucht. Die Bildung von stabilen Karbonatablagerungen an im Bett eingetauchten Wärmeübertragflächen durch kalzinierte Partikel wird aufgezeigt; der Effekt wird allerdings durch eine realistische Aschezusammensetzung von großen Anteilen harter Silizium-Komponenten begrenzt. Trotzdem muss, im Zuge der Weiterentwicklung des Oxy-Fuel-ZWSF-Prozesses, die mögliche Beeinflussung des Anlagebetriebs durch Rekarbonatisierung Beachtung finden. Betrachtungen zur Reaktionskinetik unter Oxy-Fuel-Bedingungen im Labormaßstab, die Feuerungsversuche mit In-situ-Entschwefelung an einer Oxy-Fuel-ZWSF im Pilotmaßstab sowie grundlegende Versuche zur Auswirkung der Rekarbonatisierung im Fließbettkühler ermöglichen eine ganzheitliche Darstellung des Kalksteinverhaltens in der Oxy-Fuel-ZWSF. Die Anwendung dieser für die Wirbelschichttechnologie spezifischen Entschwefelungsmethode ist auch im Oxy-Fuel-Betrieb möglich. Unter leicht veränderten Feuerungsbedingungen bleibt dieses Alleinstellungsmerkmal der Wirbelschichtfeuerung erhalten.

Abstract

Due to the ongoing growth in global coal use, especially in the power sector, CO₂ mitigation through carbon capture and storage is essential in order to meet international climate targets. The oxy-fuel process represents an option for carbon capture in fossil fired power plants. Within this firing process, the fuel is combusted with pure oxygen instead of air in order to produce a CO₂-rich flue gas stream, which can then be treated and stored. Applying this process to the firing technology of circulating fluidized bed (CFB) combustion can combine potential benefits in terms of CO₂-capture efficiency with well-known unique CFB features. Within the scope of this work, the applicability of the in-situ desulfurization using raw limestone in an oxy-fuel-fired CFB is investigated. The change in reaction atmosphere has an impact on the sulfation reaction mechanisms and reaction rates, and hence influences the process operation.

In a first step, the reaction kinetics of the limestone sulfation are examined by batch experiments at laboratory scale. Taking into account the influence of increased CO₂ and H₂O concentrations in oxy-fuel combustion, the sulfation behavior is investigated in atmospheres from air-firing to oxy-fuel-firing with varying temperatures. The most relevant property regarding the sulfation performance is the location in respect to the calcination equilibrium. In contrast to the direct mechanism, during calcination prior to sulfation, significantly higher reaction rates and increased sorbent conversion are achieved. Therefore, increased temperatures are necessary to enable calcining conditions within CO₂-rich atmospheres. Another significant influence for the calcination under oxy-fuel conditions is the substantial fraction of water vapor in the gas atmosphere: It decreases the temperature raise needed for high CO₂ partial pressures in order to obtain a sufficiently fast calcination. These findings are then confirmed by the subsequent oxy-fuel CFB coal combustion tests at pilot scale including the application of in-situ desulfurization. In stable test runs with similar combustion settings, such as excess oxygen and inlet oxygen concentration, as well as comparable limestone injection during both air- and oxy-fuel-firing, a change in the optimal temperature for sulfur capture is determined. In both cases, air- and oxy-fuel-firing, a similar high level of sulfur capture efficiency is reached, though under oxy-fuel conditions, the temperature in the combustion chamber had to be increase from 850°C, the optimal temperature for air-fired CFBs, to 875°C. In addition to that, the chemical analyses of the fly and bed ash samples show, that this temperature increase is essential to enable a sufficient calcination of the limestone particles. This is necessary in order to enable an efficient sulfur capture.

Operating the oxy-fuel CFB at these conditions with overstoichiometric limestone flow

leads to inevitable fractions of calcined limestone in the circulating bed material and in the fly ash. In parts of the combustion system, where the solids are cooled down below the decomposition temperature under oxy-fuel atmosphere, a recarbonation of CaO can occur and stable agglomerates and depositions might form. This cannot take place during air-fired operation. Within this work, the deposition formation through recarbonation on immersed heat exchanger tubes in external fluidized bed heat exchangers are investigated in a BFB reactor at laboratory scale. The formation of stable and hard carbonate deposits through recarbonation under an oxy-fuel atmosphere is detected. But this effect is slowed down significantly by a hard ash fraction like silica components. Nevertheless, the possible influence of recarbonation on the boiler operation has to be taken into account throughout the further development of the Oxy-fuel CFB process.

The study of reaction kinetics at lab scale, realistic combustion tests with in-situ desulfurization plus investigations concerning the deposit formation by recarbonation provide an integrated insight into the behavior of limestone as a desulfurization sorbent to be used in oxy-fuel CFB systems. The applicability of this sulfur capture technology is verified for oxy-fuel-combustion, if required changes in the operation of the firing system are implemented.

Kapitel 1

Einleitung

Fossile Energieträger leisten einen bedeutenden Beitrag zur weltweiten Energieversorgung. Dabei ist Kohle hinter Öl der zweitwichtigste Primärenergieträger: 29 % der weltweit genutzten Primärenergie wurde 2013 durch Kohle bereitgestellt [76]. Davon werden 60 % im Kraftwerksbereich zur Bereitstellung von Wärme und elektrischer Energie verwendet. Für die Zukunft wird eine weitere Zunahme des weltweiten Bedarfs an Kohle prognostiziert. Die damit verbundenen steigenden Emissionen an Kohlenstoffdioxid sind allerdings nicht vereinbar mit internationalen Klimaschutzziele. Laut Weltklimarat IPCC muss der Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre auf 450 ppmv begrenzt werden, um den damit verbundenen durchschnittlichen weltweiten Temperaturanstieg auf maximal 2 °C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau zu limitieren [52]. Eine drastische Verringerung der Treibhausgasemissionen, allen voran CO₂, ist folglich notwendig. Bei einer weiter zunehmenden Nutzung von Kohle als fossilem Energieträger ist dazu eine schnelle Verbreitung und Umsetzung von hocheffizienten Feuerungstechnologien unabdingbar. Des Weiteren ist der Einsatz von Technologien zur Abscheidung und Speicherung beziehungsweise Nutzung von CO₂ aus Feuerungsprozessen mit fossilen Brennstoffen unbedingt notwendig, um die CO₂-Emissionen trotz steigendem Kohleverbrauch zu senken [76].

1.1 CO₂-Abscheidetechnologien für Kohlefeuerungen mit CCS

Zur Abscheidung von CO₂ aus den Rauchgasen kohlebefeuerter Kraftwerksprozesse existieren drei Haupttechnologiezweige [63]: Die Abtrennung des CO₂ aus dem Rauchgas nach der Verbrennung (Post-Combustion), die Abtrennung von CO₂ vor der Verbrennung (Pre-

Combustion), sowie die Feuerung mit reinem Sauerstoff zur Erzeugung eines CO₂-reichen Abgases (Oxy-Fuel). Des Weiteren sind sogenannte Abscheidetechnologien der zweiten Generation Gegenstand der Forschung.

Beim Post-Combustion-Ansatz wird das CO₂ aus dem Abgasstrom von konventionellen Feuerungen nach der Rauchgasreinigung mittels chemischer Absorption an einer Waschflüssigkeit entfernt. Danach wird in einem zweiten Reaktor, dem Desorber, das CO₂ aus dem Lösungsmittel ausgetrieben und steht für Transport und Speicherung zur Verfügung. Als Waschlösung können Aminlösungen sowie Hydrogenkarbonate zum Einsatz kommen. Vorteile dieser Technologie sind die weitreichenden Erfahrungen dank ähnlicher Anwendungen in der Erdgasaufbereitung und in der chemischen Industrie, der sehr hohe Reinheitsgrad des CO₂-Stroms sowie die Tatsache, dass keine fundamentalen Änderungen am vorgeschalteten Kraftwerksprozess vorgenommen werden müssen [70]. Nachteilig sind die relativ hohen Investitionskosten und die geringe Erfahrung hinsichtlich des Verhaltens bei einem flexiblen Kraftwerkseinsatz [63].

In Kombi-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung (IGCC) kann das CO₂ bereits vor der Verbrennung (Pre-Combustion) aus dem Synthesegas abgeschieden werden. Durch die anliegenden hohen Drücke des Synthesegases kann nach der katalytischen Wasser-Gas-Shift-Reaktion das CO₂ durch physikalische Absorption abgetrennt werden. Der CO₂-freie und wasserstoffreiche Gasstrom kann danach in einer Gasturbine genutzt werden, ohne dass CO₂ in die Atmosphäre emittiert wird. Vorteile sind die Erfahrungen mit der Sorptionstechnologie sowie die grundsätzliche Flexibilität solcher IGCC-Kraftwerke hinsichtlich der parallelen Produktion von Strom, Dampf und Produkten aus dem Synthesegas. Negativ wirkt sich jedoch die sehr hohe anlagentechnische Komplexität solcher Kraftwerke aus, die auch hohe Investitionskosten und mögliche Einschränkungen in der Verfügbarkeit der Anlagen bedingen.

Beim Oxy-Fuel-Prozess entsteht durch die Umsetzung des Brennstoffs mit reinem O₂ im Verbrennungsprozess ein CO₂- und H₂O-reiches Rauchgas. Nach Kondensation des Wasserdampfs und der Abtrennung von Verunreinigungen steht ein hochreiner CO₂-Strom der Speicherung oder Nutzung zur Verfügung. Dieses Verfahren führt, im Gegensatz zu den vorher erwähnten Verfahren, zu einer grundlegenden Veränderung des Verbrennungsverhaltens der Kohle in der Brennkammer. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit steht der Oxy-Fuel-Prozess als Verbrennungsprozess im Vordergrund. Weiterführende Details zu den Grundlagen des Prozesses sind im nachfolgenden Unterkapitel 1.2 erläutert.

Ergänzend zu den drei genannten Haupttechnologiezweigen sind weitere Abscheideverfahren für die Kohleverbrennung Gegenstand aktueller Forschung: So sind beispielsweise die auf gekoppelten Wirbelschichtsystemen basierenden Calcium- und Chemical-Looping-

Verfahren zu erwähnen. Diese Technologien der zweiten Generation weisen sich allerdings durch einen deutlich geringen Entwicklungsstand aus. Alle aufgeführten Technologiepfade sind Gegenstand aktueller Forschung. Die Entscheidung für beziehungsweise gegen eine oder mehrere Technologien ist von vielen Einflussfaktoren abhängig; hierzu sind als Kriterium insbesondere zu nennen: Die Entwicklung der Effizienz, der Grad der technischen Reife, die Verfügbarkeit sowie auch der Standort und die Art der Anwendung (Neubau oder Nachrüstung eines bestehenden Kraftwerks) [95]. Die Universität Stuttgart hat dabei durch Beteiligungen an nationalen und internationalen Forschungs Kooperationen im Bereich der genannten Haupttechnologiezeige die Forschung und Entwicklung der CCS-Technologien für kohlegefeuerte Kraftwerksprozesse unterstützt. Durch experimentelle Untersuchungen sowie in Simulations- und Berechnungsstudien konnte hierbei maßgeblich die Entwicklung vom Labor- bis zum Pilotmaßstab vorangetrieben werden.

1.2 Der Oxy-Fuel-Prozess mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung

Die Grundlage der Oxy-Fuel-Verbrennungstechnologie ist die Oxidation eines Brennstoffs in einer technischen Feuerung mit reinem Sauerstoff anstatt mit Luft, um einen Rauchgasstrom mit hohen CO_2 -Konzentrationen zu erhalten. Aufgrund der Abwesenheit des Stickstoffs aus der Luft, kann es notwendig werden, einen Teil der Rauchgase in die Brennkammer zu rezirkulieren, um den Verbrennungsprozess (hier vor allem die Brennkammertemperatur) regeln zu können. Neben CO_2 entsteht als weitere Hauptkomponente H_2O , sowie Anteile von O_2 , N_2 , Ar, SO_x , NO_x und CO im einstelligen Prozentbereich und darunter. Nach der Kondensation des Wasserdampfanteils und einem weiteren Aufbereitungsschritt zur Entfernung der Verunreinigungen steht ein hochreiner CO_2 -Strom zur Speicherung oder weitergehenden Nutzung zur Verfügung. Das Grundkonzept für einen solchen Verbrennungsprozess wurde erstmals 1982 von zwei Forschungsgruppen postuliert [1, 48]. In beiden Arbeiten wird eine mögliche Nutzung von CO_2 im Rahmen der tertiären Erdöl- beziehungsweise Erdgasförderung in den Vordergrund gerückt. Horn et al. [48] beschreibt ebenfalls bereits den Einsatz dieser Technologie zur Vermeidung von CO_2 -Emissionen im Hinblick auf dessen Auswirkungen auf den Klimawandel.

An dieser Stelle werden insbesondere die Feuerung im Dampferzeuger sowie die rauchgasseitigen Ströme des Oxy-Fuel-Prozesses in den Fokus gerückt. Für Betrachtungen zum Gesamtprozess und dessen Wirkungsgrad und Wirtschaftlichkeit sei hier auf weiterführende Literatur verwiesen [58, 59, 64].

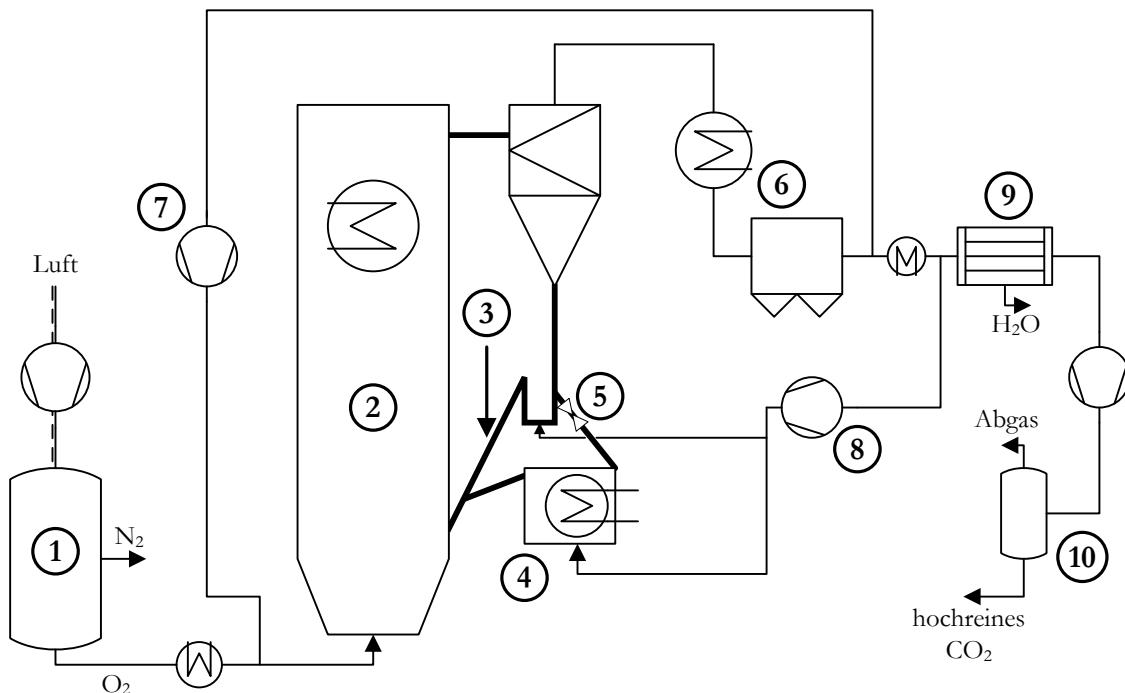


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der gaseitigen Ströme eines Oxy-Fuel-ZWSF-Kraftwerksprozesses (nach [59]) mit der Luftzerlegungsanlage (1), der Wirbelbrennkammer (2), der Kohle- und Kalksteinzufuhr (3), dem Fließbettkühler (4) mit Spießventil (5), den konvektiven Wärmeübertragern und dem Filter (6), dem Hauptrauchgasrezirkulationsgebläse (7), dem Rauchgasrezirkulationsgebläse für den Fließbettkühler und den Siphon (8), dem Rauchgaskondensator (9) und der CO₂-Aufbereitungsanlage (10).

Zu Beginn der Forschungsaktivitäten lag das Hauptaugenmerk der Umsetzung des Oxy-Fuel-Prozesses mit Kohle auf der Staubfeuerung, da dies die vorherrschende Technologie zur Nutzung von Kohle im Kraftwerksbereich ist [88]. Die zahlreichen Forschungsarbeiten zum Verhalten der Staubfeuerung unter Oxy-Fuel-Bedingungen sind in mehreren Übersichtsarbeiten zusammengefasst [17, 60, 84, 89, 95]. Der hohe Entwicklungsstand und die Reife dieser Feuerungstechnologien zeigen sich in Demonstrationsprojekten weltweit [99]. Der Betriebsbereich dieser großskaligen Versuchsanlagen kann dabei durch Eingangssauerstoffkonzentrationen von 21 – 30% beschrieben werden, die entsprechend hohe Rezirkulationsraten notwendig machen.

Eine alternative Feuerungstechnologie ist die Wirbelschichtverbrennung. Mit installierten Leistungsgrößen bis zu 550 MW_{el} [53, 38] ist diese Verbrennungstechnologie ebenfalls wettbewerbsfähig im Bereich der Kraftwerksfeuerungen mit Kohle als Brennstoff. Folglich stellt

die Erforschung der Anwendbarkeit des Oxy-Fuel-Prozesses auf diese Feuerungstechnologie eine sinnvolle Erweiterung des Portfolios an verfügbaren CO₂-Abscheidetechnologien dar. Hier ist vor allem die zirkulierende Wirbelschichttechnologie von Bedeutung, da diese die maßgebliche Technologie kommerziell betriebener kohlebefeuerter Wirbelschichtkraftwerke ist [62].

Entsprechend ihrer Bedeutung in der weltweiten Kraftwerkstechnik, sind auch die Forschungsaktivitäten zur Oxy-Fuel-ZWSF vielzählig in Europa, Asien [65] und Nordamerika [109, 3] verteilt. Herauszuheben sind in Europa etwa die Forschungsprojekte innerhalb des 7. Forschungsrahmenprogramms [82, 96] der Europäischen Kommission. In Deutschland wurde im Rahmen des COORETEC-Programms die Oxy-Fuel-ZWSF in dem Forschungsprojekt ADECOS-ZWSF untersucht [59, 10, 85]. Ein Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind im Rahmen dieses Projektes entstanden.

1.2.1 Prozessbeschreibung der Oxy-Fuel-ZWSF

Bei Integration einer Oxy-Fuel-Kohlefeuerung mit zirkulierender Wirbelschicht in einen Kraftwerksprozess kann sich nach [59] eine Prozesstopologie wie in Abbildung 1.1 ergeben. Die verdichtete Umgebungsluft wird dabei in einer Luftzerlegungsanlage in Stickstoff und Sauerstoff aufgetrennt. Der Sauerstoff wird daraufhin dem Feuerungsprozess als Oxidator zugeführt. Nach der Mischung mit einem Strom an rezirkuliertem Rauchgas wird das Gasgemisch zur Verbrennung in die Brennkammer eingeleitet und fluidisiert dort das vorhandene Feststoffinventar. In der Wirbelbrennkammer stellt sich so eine homogene Temperaturverteilung und Feststoffdurchmischung bei langen Verweilzeiten der Feststoffpartikel ein. Dies wirkt sich positiv auf den Stoff- und Wärmetransport aus und ermöglicht eine Brennstoffumsetzung bei niedrigeren Temperaturen als in der Kohlestaubflamme. Dabei erfüllt das zugeführte Rezirkulationsgas zwei Aufgaben: Die Kontrolle der Verbrennungstemperatur bei reiner Sauerstoffverbrennung sowie das Sicherstellen einer ausreichenden Fluidisierung. Der aus der Brennkammer ausgetragene Feststoff wird im Zyklon vom Rauchgas getrennt und gelangt über einen Siphon zurück in die Brennkammer. In die Feststoffrückführung wird der Brennstoff, möglicherweise notwendiges Inertmaterial und Kalkstein zur In-situ-Entschwefelung aufgegeben.

Ein Teilstrom des den Siphon durchlaufenden Materials kann nun zusätzlich durch einen sogenannten Fließbettkühler (FBK) geleitet werden. Der Fließbettkühler ist eine stationäre Wirbelschicht mit ins Bett eingetauchten Wärmeübertragerflächen, die so einen sehr effizienten Wärmeübergang direkt vom Feststoff ermöglichen. Für den Betrieb dieser Kom-

ponente ist ein eigener Fluidisierungsgasstrom notwendig, der im Oxy-Fuel-Fall durch rezirkuliertes Rauchgas dargestellt werden kann.

Das den Zyklon verlassende Rauchgas wird, nachdem die Gastemperatur durch Wärmeabfuhr in konvektiven Wärmeübertragern gesenkt wurde, in einem Filter entstaubt. Danach werden die zu rezirkulierenden Teilströme für die Brennkammer und, nach einer weiteren Temperaturabsenkung in einem Wärmeübertrager, für den Fließbettkühler entnommen. Es folgt die Kondensation der Rauchgasfeuchte, bevor das Rauchgas der CO₂-Aufbereitung zugeführt wird.

1.2.2 Besondere Potenziale der Oxy-Fuel-ZWSF

Der entscheidende Unterschied der Oxy-Fuel-ZWSF im Vergleich zum kohlestaubgefeuerten Oxy-Fuel-Prozess, wie beispielsweise von Buhre et al. [17] beschrieben, ist die Rezirkulation des Feststoffs in der ZWSF. Durch die Wärmeabfuhr im Fließbettkühler ergibt sich neben der Rauchgasrezirkulation ein weiterer Freiheitsgrad hinsichtlich der Regelung der Brennkammertemperatur. So kann die effiziente Wärmeabfuhr im FBK ein Potenzial für die Senkung des Rezirkulationsvolumenstroms schaffen, denn dieser ist für die Regelung der Brennkammertemperatur nun nicht mehr unmittelbar notwendig. Die daraus folgende Verkleinerung von Rezirkulationsgebläsen und -gaswegen senkt Kosten und die Wirkungsgradeinbußen gegenüber dem konventionellen luftgefeuerten ZWSF-Prozess. Die Senkung der Rezirkulationsrate, also dem Anteil des rezirkulierten Rauchgases am Gesamtrauchgas, hat eine Erhöhung der Eingangssauerstoffkonzentrationen und damit auch höhere Leistungsdichten in der Brennkammer zur Folge. Bei vergleichbarer Brennstoffzufuhr sinkt die Brennkammerquerschnittsfläche bei höheren Eingangssauerstoffkonzentrationen.

Dies hat Auswirkungen auf die Verteilung der Wärmeabfuhr zwischen Brennkammer, Konvektivheizflächen und Fließbettkühler. Berechnungen und Simulationen dazu zeigen, dass im Oxy-Fuel-Fall mit hohen Eingangssauerstoffkonzentrationen bis zu 70 % der Wärme im Fließbettkühler abgeführt werden muss [15, 58]. Dies unterstreicht zusätzlich die besondere Bedeutung dieser Anlagenkomponente in der Oxy-Fuel-ZWSF. Schlussfolgernd erschließt sich durch die Realisierbarkeit kleiner Rezirkulationsgasvolumenströme und spezifischer Reaktorquerschnittsflächen, dass die Oxy-Fuel-ZWSF grundlegende Potenziale für Vorteile in Bezug auf den energetischen Aufwand der CO₂-Abscheidung im Oxy-Fuel-Prozess gegenüber anderen Feuerungsarten aufweist.

Neben den beschriebenen Potenzialen, sind bereits aus luftgefeuerten Wirbelschichtfeuerungen Vorteile beziehungsweise positive Alleinstellungsmerkmale dieser Feuerungstechnologie

bekannt. Zum einem ist hier die Flexibilität hinsichtlich des einzusetzenden Brennstoffs zu nennen, so dass auch sehr feuchte und aschereiche Brennstoffe eingesetzt werden können [88, 62]. Die niedrigen Brennkammertemperaturen begrenzen die Ascheerweichung, somit sind auch Brennstoffe mit niedrig schmelzenden Aschebestandteilen hier gut einsetzbar. Als zusätzliche Vorteile sind die in luftgefeuerten ZWSF-Anlagen wesentlich niedrigeren Stickstoffoxidemissionen zu nennen.

Ein weiteres positives Hauptmerkmal von Wirbelschichtfeuerungen ist die Möglichkeit, entstehende Schwefeloxide durch Zugabe von natürlichem Rohkalkstein direkt in der Brennkammer einzubinden. Im Zuge der Forschungsaktivitäten zur Realisierbarkeit der Oxy-Fuel-ZWSF ist nun zu überprüfen, inwiefern dieser wirbelschichtspezifische Vorteil gegenüber anderen Feuerungsarten unter Oxy-Fuel-Bedingungen erhalten bleibt.

1.3 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Die In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein ist ein bedeutendes Merkmal von Wirbelschichtfeuerungsanlagen. Auch in der Oxy-Fuel-ZWSF kann diese kostengünstige und anlagentechnisch einfache Technologie durch die Reduktion der Schwefeloxide den Aufwand zur CO₂-Aufbereitung signifikant senken. Der in die Brennkammer aufgegebenen Kalkstein ist allerdings im Oxy-Fuel-Fall veränderten Reaktionsbedingungen ausgesetzt.

Das Ziel der in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Untersuchungen ist es, deren Einfluss auf das Kalksteinverhalten in der Oxy-Fuel-ZWSF zu evaluieren und mögliche Auswirkungen auf den Betrieb des Verbrennungsprozesses abzuschätzen. Mittels vergleichender Versuche unter konventionellen Luft- und Oxy-Fuel-Feuerungsbedingungen kann das Schwefeleinbindungsverhalten bewertet werden.

Nach der Identifikation der Haupteinflussgrößen auf die Kalksteinreaktionen in der Brennkammer beim Übergang vom Luft- hin zum Oxy-Fuel-Fall, soll deren Einfluss in Laborversuchen eingeordnet werden, um diese Erkenntnisse und deren Auswirkungen daraufhin im Rahmen von realistischen Oxy-Fuel-Verbrennungsversuchen mit In-situ-Entschwefelung in einer ZWSF-Pilotanlage zu bestätigen. Diese direkte und zusammenhängende Darstellung von Labor- und realistischen Pilotversuchen ermöglicht eine tiefgehende und anwendungsbezogene Einschätzung zur Nutzung der In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein im Oxy-Fuel-Prozess mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung. Zusätzlich dazu wird das mit der Entschwefelung unmittelbar verbundene Verhalten auf Grund der Rekarbonatisierung des Sorbens im Oxy-Fuel-Fließbettkühler untersucht und Rückwirkungen auf den Anlagenbetrieb abgeleitet.

Nach einem Einblick in die Grundlagen zur Schwefelfreisetzung und zum Verhalten der

Schwefeloxide in Luft- und Oxy-Fuel-Wirbelschichtbrennkammern sowie zu den grundlegenden Kalksteinreaktionen bei der Schwefeloxideinbindung in Kapitel 2, folgen die experimentellen Untersuchungen in den folgenden drei Kapiteln: In Kapitel 3 werden die Laborversuche zur Charakterisierung des Sorbensverhaltens unter Einfluss der Oxy-Fuel-Rauchgasatmosphäre untersucht. Es folgen die Versuche zur Demonstration der In-situ-Entschwefelung in der Oxy-Fuel-ZWSF an der Pilotanlage in Kapitel 4. Schließlich sind in Kapitel 5 die Versuche und Erkenntnisse zum Einfluss einer möglichen Rekarbonatisierung auf die Ablagerungsbildung im Oxy-Fuel-Fließbettkühler dargestellt. Das Ziel dieser Arbeit ist es, aus den erzielten Ergebnissen ein Gesamtbild der Einflüsse auf das Kalksteinverhalten in der Oxy-Fuel-ZWSF zu zeichnen. So können Einflussfaktoren und Herausforderungen für den Betrieb zukünftiger Anlagen abgeschätzt werden.

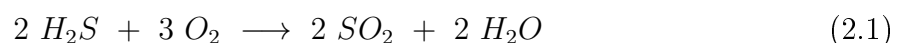
Kapitel 2

Grundlagen der In-situ-Entschwefelung

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über die theoretischen Grundlagen der Kalksteinreaktionen bei der In-situ-Entschwefelung gegeben. Grundsätzliche Zusammenhänge und Reaktionsabläufe werden erläutert. Dem vorangestellt ist eine zusammenfassende Einführung zu Schwefeloxiden im Rauchgas von Oxy-Fuel-Kohlefeuerungen mit zirkulierender Wirbelschicht. Dies beinhaltet Details zur Freisetzung des Brennstoffschwefels, zur Entstehung von Schwefeloxiden, zu den Unterschieden zwischen konventioneller Luftfeuerung und dem Oxy-Fuel-Prozess sowie zu den daraus resultierenden Herausforderungen für den Anlagenbetrieb inklusive einer Übersicht zu verschiedenen Schwefelabscheidungsverfahren.

2.1 Schwefeloxide im Rauchgas der Oxy-Fuel-ZWSF

Der Schwefelanteil im Brennstoff Kohle setzt sich zusammen aus Schwefel in organischen Verbindungen, aus anorganischen Sulfiden (zum Beispiel Pyrit FeS) sowie aus Sulfatverbindungen und einem geringen Teil elementar vorliegendem Schwefel [111]. Bei Kohlen überwiegen die pyritischen und organischen Anteile [88]. Die Freisetzung des organisch gebundenen Schwefels erfolgt während der Entgasungsphase des Brennstoffs als H_2S , welches daraufhin mit dem zugeführten Sauerstoff nach Gleichung 2.1 zu Schwefeldioxid reagiert.



Der Schwefel aus anorganischen Verbindungen wird ebenfalls zu SO_2 oxidiert (siehe Gleichung 2.2 für Pyrit).



Eine weitere Aufoxidation zu Schwefeltrioxid kann nach Gleichung 2.3 ablaufen. Aufgrund der kurzen Verweilzeiten in technischen Feuerungen ist der Anteil am Gesamtschwefeloxid gering [88]. Bei konventioneller Luftfeuerung sind Umwandlungsraten von 1 % des SO_2 zu erwarten [72].



Um zu beschreiben, wie sich die SO_2 -Freisetzung und die daraus resultierenden Konzentrationen beziehungsweise Schwefeloxidfrachten im Rauchgas der Oxy-Fuel-ZWSF im Vergleich zur Luftfeuerung verhalten, ist zunächst eine Betrachtung der Oxidationsbedingungen hilfreich: Die Verfügbarkeit von Sauerstoff zur Oxidation des Brennstoffschwefels ist ähnlich denen bei der Luftfeuerung. Die Verhältnisse aus zugeführtem Sauerstoff und zugeführtem Brennstoff sind vergleichbar. Daraus ergeben sich ebenfalls entsprechende O_2 -Partialdrücke. Im Oxy-Fuel-Fall mit hohen Eingangssauerstoffkonzentrationen sind die Partialdrücke im unteren Reaktorbereich sogar deutlich erhöht. Da bei einer effizienten Oxy-Fuel-Verbrennung der Ausbrand der Kohle möglichst vollständig sein muss, kann folglich auch die an den Brennstoffumsatz gekoppelte Schwefelfreisetzung als vollständig und vergleichbar zum Luftfall angesehen werden. Als Folge dessen ist der Massenstrom an Schwefeloxid im Rauchgas bezogen auf die zugeführte Feuerungsleistung (mit der entsprechenden Einheit $\frac{mg}{MJ}$) in einem vergleichbaren Bereich [17]. Dies wurde auch in Verbrennungsexperimenten in Wirbelschichtfeuerungen im Pilotmaßstab ohne Sorbenszugabe bestätigt [3, 22, 44]. Die Freisetzung des Brennstoffschwefels beziehungsweise dessen Konversion zu Schwefeloxiden kann somit in Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung relativ unabhängig von den Verbrennungsbedingungen bei gleichem Brennstoff als vergleichbar angesehen werden. Das Verhalten der Schwefeloxidfrachten im Rauchgas spiegelt somit die Aufnahme durch das Entschwefelungs-sorbens wider. Im Rahmen von vergleichenden Verbrennungsexperimenten zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Fall lässt sich somit die Leistung der Entschwefelung in der Brennkammer durch aufgegebenen Kalkstein charakterisieren.

Im Gegensatz zu den Schwefeloxidfrachten in $\frac{mg}{MJ}$ zeigen die Volumenkonzentrationen der Schwefeloxide den grundsätzlichen Unterschied zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Feuerung: Durch die Abwesenheit des Stickstoffanteils der Luft sind die Werte für Schwefeloxidmenge pro Rauchgasvolumen um den Faktor 4 bis 5 erhöht [44]. Dies gilt grundsätzlich nicht nur für SO_2 sondern auch für die SO_3 -Konzentrationen. Auch eine erhöhte Konversionsrate von SO_2 zu SO_3 im Oxy-Fuel-Fall durch erhöhte Wasserdampf- und Sauerstoffpartialdrücke wird in der Literatur angeführt [72, 61].

Diese Erhöhung der Schwefeloxidpartialdrücke hat eine Verschärfung der negativen Ein-

flüsse auf deren Verhalten im Dampferzeuger beziehungsweise in den nachgeschalteten Gasbehandlungs- und CO₂-Aufbereitungskomponenten zur Folge. Feuerungsseitig gewinnen Hochtemperaturkorrosionsprozesse, die durch Schwefeloxide induziert werden, an Bedeutung, wie beispielsweise der Angriff der Metalloberfläche durch Alkalisulfate oder die Sulfidkorrosion durch H₂S in reduzierenden Zonen der Brennkammer [98].

Im Rauchgasstrom bei niedrigeren Temperaturen ab ca. 400°C bildet sich zunehmend H₂SO₄ aus SO₃ und H₂O [79]. Aufgrund der erhöhten Partialdrücke beider Komponenten kann davon ausgegangen werden, dass auch der H₂SO₄-Partialdruck bei gleichem Brennstoff im Oxy-Fuel-Fall deutlich erhöht ist. Entsprechend ist mit einer höheren Säuretaupunkttemperatur zu rechnen [72]. Daraus folgt, dass die Temperaturbereiche des Filterbetriebs sowie der gesamten Rauchgasrezirkulationsleitung diesen erhöhten Anforderungen entsprechen müssen. Auch die Auslegung des im Prozessschema (siehe Abbildung 1.1) hinter der Entnahme der Rauchgasrezirkulation platzierten Rauchgaskondensators und der CO₂-Aufbereitungsanlage muss den erhöhten Potenzialen zur Säurekorrosion entsprechen. Die Aufbereitung des Rauchgasstroms für den CO₂-Transport in Pipelines und die Speicherung beziehungsweise die Nutzung erfordert unter anderem die Verdichtung auf den entsprechenden Pipelinedruck. Bei unzureichender Abtrennung des Schwefeloxids sind die dazu einzusetzenden mehrstufigen Getriebeverdichter insbesondere durch die Bildung von schwefelsäurehaltigem Kondensat im Bereich der Zwischenkühlung korrosiven Angriffen ausgesetzt [58]. Darum ist bei den beschriebenen Konfigurationen für solche Anlagen ein Abtrennungsverfahren für SO₂ integriert. Bei der Konfiguration der Firma Linde in der Oxy-Fuel-Versuchsfeuerug in Schwarze Pumpe werden dazu Aktivkohlefilter eingesetzt [80]. Dies ist in diesem Fall notwendig, um die wegen einer vorgeschalteten nassen Rauchgasentschwefelungsanlage bereits niedrigen Schwefeloxidkonzentrationen unter 20 ppmv zum Schutz der Aufbereitungsanlage zu entfernen. Im Design von AirLiquide werden Wäscher mit NaOH beziehungsweise Na₂CO₃ benutzt [67], um sehr effektiv SO₂ komplett zu entfernen. Es wird deutlich, dass für einen zuverlässigen Betrieb einer CO₂-Verdichtung und Aufbereitung eine SO₂-Abscheidung unbedingt erforderlich ist. Die genannten, in diesen Anlagen integrierten Methoden sind relativ kostenintensiv im Vergleich zu den in der Kraftwerkstechnik verbreiteten kalksteinbasierten Verfahren [88]. Damit eignen sie sich nur zum Entfernen der nach konventionellen, kalksteinbasierten Entschwefelungsverfahren verbleibenden SO₂-Verunreinigungen im Bereich weniger ppmv.

Der Hauptanteil der Schwefeloxidabscheidung muss jedoch durch aus der Kraftwerkstechnik bekannte, kalksteinbasierte Verfahren kostengünstig bewältigt werden. Das am häufigsten eingesetzte Verfahren ist die nasse Rauchgasentschwefelung [88]. Hierbei wird in einem Absorber das SO₂ aus dem Rauchgas in einer alkalischen Lösung von CaCO₃ in Wasser

gelöst und kann als CaSO_4 gebunden werden. Dieses Verfahren ermöglicht sehr hohe Entschwefelungsgrade und kann die nachgeschalteten Komponenten wie Rauchgaskondensator und CO_2 -Aufbereitung schützen. Die Notwendigkeit niedriger Rauchgastemperaturen im Absorber schränkt die Anwendung dieses Verfahrens für die Oxy-Fuel-Feuerung ein: So kann bei feuchter Rauchgasrezirkulation der zu rezirkulierende Rauchgasanteil nicht entschwefelt werden. Das hat zur Folge, dass die SO_2 -Konzentration im Dampferzeuger nicht durch dieses Entschwefelungsverfahren beeinflusst werden kann. Als zweite Option kann der gesamte Rauchgasstrom entschwefelt werden; es ist darauffolgend jedoch eine trockene Rauchgasrezirkulation vorzusehen.

Im Rahmen dieser Arbeit steht das Trockenadditivverfahren in Wirbelschichtfeuerungen im Vordergrund. Durch die moderaten Verbrennungstemperaturen kann der Rohkalkstein als Sorbens direkt in die Brennkammer (daher in-situ) aufgegeben werden. Für dieses Verfahren sind keine komplexen zusätzlichen Anlagenkomponenten erforderlich, und die SO_2 -Konzentrationen werden im gesamten System von der Brennkammer bis zur CO_2 -Aufbereitung von der Entschwefelungswirkung erfasst. Die Korrosionsgefahren werden somit auch in den heißen Anlagenteilen wie Brennkammer und Rezirkulationskanal deutlich vermindert. Im Fall der Luftfeuerung überschneiden sich die Temperaturbereiche der optimalen Schwefeleinbindung im Kalkstein und die Verbrennungstemperaturen. Im Oxy-Fuel-Betrieb einer ZWSF gilt es, diesen Zusammenhang zu überprüfen.

2.2 Theorie der In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein in Wirbelschichtfeuerungen

Kalkstein ist ein natürliches Sedimentgestein, das aus Kalziumkarbonat (CaCO_3) besteht und in der mineralischen Form Calcit vorliegt [75]. Durch die Häufigkeit seiner Vorkommen und der damit verbundenen guten Verfügbarkeit dieses Rohstoffes ist Kalkstein ein weit verbreiteter und günstiger Rohstoff für zahlreiche Prozesse beispielsweise in der chemischen Industrie und in der Zementherstellung [16]. Diese Eigenschaft ist ebenfalls entscheidend für den Einsatz im großtechnischen Kraftwerksprozess. So wird in 95% aller Verbrennungsanlagen in Europa Kalkstein zur Rauchgasreinigung eingesetzt, hauptsächlich zur Rauchgasentschwefelung.

In Wirbelschichtfeuerungen steht hierbei die Anwendung im Rahmen der In-situ-Entschwefelung im Vordergrund. Hier wird der Rohkalkstein als Schüttgut zusammen mit dem Brennstoff gemeinsam in die Feuerung aufgegeben. Außer grobem Aufmahlen ist keine weitere Aufbereitung des Sorbens erforderlich. So ist keine komplexe zusätzliche Anlagentechnik nö-

tig und der Temperaturbereich der Wirbelschichtfeuerung ist optimal für die Reaktion am trockenen Sorbenspartikel. Im Folgenden werden die grundlegenden Reaktionen vorgestellt und die Rahmenbedingungen für die In-situ-Entschwefelung erläutert, bevor im Hauptteil der Arbeit auf die Nutzung dieses Entschwefelungsverfahrens im Oxy-Fuel-ZWSF-Prozess eingegangen wird.

2.2.1 Hauptreaktionen

Bei der Kohleverbrennung reagiert das zugegebene Kalziumkarbonat mit dem freigesetzten Schwefeldioxid und Sauerstoff aus dem Oxidator zu Kalziumsulfat nach Gleichung 2.4. Diese Gesamtreaktion ist exotherm und setzt eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R = 322 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ frei. Die Einbindung von SO_3 läuft entsprechend ohne zusätzlichen Sauerstoff ab.

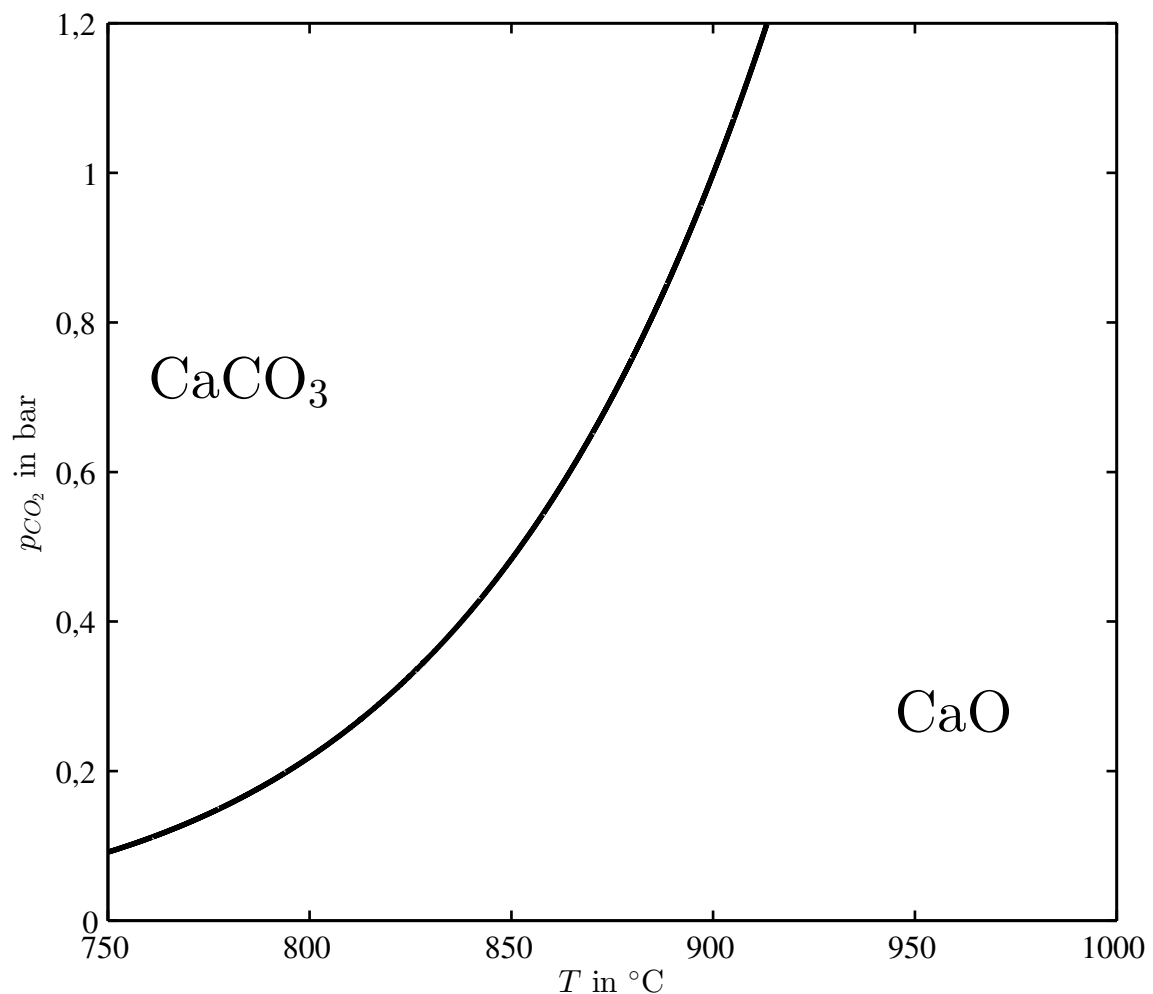


Abbildung 2.1: Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion nach Gleichung 2.5



Der Ablauf dieser Gesamtreaktion kann nach zwei möglichen Mechanismen ablaufen: Entweder direkt nach Gleichung 2.4 oder mit dem Zwischenschritt der Kalzinierung. Die Kalzinierung von CaCO_3 nach Gleichung 2.7 beschreibt die Freisetzung von CO_2 und Bildung von Kalziumoxid CaO , sogenanntem gebranntem Kalk. Es entstehen hochporöse CaO -Partikel mit einer großen spezifischen Oberfläche. Der Ablauf dieser Reaktion ist abhängig von der Temperatur und dem Partialdruck des Produktes CO_2 während der Reaktion. Dabei zeichnen sich kalzinierende Bedingungen durch niedrige CO_2 -Partialdrücke und hohe Temperaturen aus, und karbonatisierende Bedingungen durch niedrige Temperaturen und hohe CO_2 -Partialdrücke. Die Gleichgewichtskurve, die die Richtung der Reaktion aus Gleichung 2.7 bestimmt, kann nach Howard et al. [49] mit Gleichung 2.5 angegeben werden. Dabei beschreibt E_A die Aktivierungsenergie und beträgt hier $159 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Dieser Ausdruck bildet mehrere experimentell ermittelte Gleichgewichtskurven [8, 43, 57] in verschiedenen CO_2 -Druckbereichen umfassend ab.

$$p_{eq} = 1,2 \cdot 10^7 e^{\frac{-E_A}{R T_K}} \quad (2.5)$$

Eine Darstellung dieser Gleichgewichtskurve findet sich in Abbildung 2.1. Rechts von der Kurve läuft die Kalzinierungsreaktion ab, links davon ist CaCO_3 stabil und es herrschen karbonatisierende Bedingungen. Im Falle von kalzinierenden Bedingungen schließt sich die Sulfatisierung der Partikel an die Freisetzung des CO_2 an. Dieser Mechanismus wird als indirekte Schwefeleinbindung bezeichnet, während der Ablauf nach Reaktionsgleichung 2.4 ohne Kalzinierung als direkter Mechanismus bezeichnet wird. Die Darstellung des Gleichgewichts zeigt, dass bei Luftfeuerung mit typischen CO_2 -Partialdrücken von bis zu circa 0,15 bar im Bereich realistischer Feuerungstemperaturen von 800 - 950 °C immer kalzinierende Bedingungen vorliegen. Die Betrachtung dieses Temperaturbereichs bei höheren CO_2 -Partialdrücken im Bereich von 0,4 - 0,9 bar im Oxy-Fuel-Fall [58] macht deutlich, dass sich der mögliche Betriebsbereich über beide Mechanismen (direkt und indirekt) erstreckt. Somit sind vergleichende Studien notwendig, um die Leistungsfähigkeit der In-situ-Entschwefelung im Oxy-Fuel-Fall zu untersuchen.

Dazu folgen zunächst detaillierte Erläuterungen zu den Schwefeleinbindungsmechanismen am Kalksteinpartikel, an die sich Betrachtungen zum Entschwefelungsprozess in der ZWSF-Brennkammer anschließen.

2.2.2 Sulfatisierung am Sorbenspartikel

Je nach Kalkstein und einer der Sulfatisierung vorhergehenden Kalzinierung der Partikel bildet sich eine mehr oder weniger poröse Partikeloberfläche aus, die den sulfatisierenden Bedingungen ausgesetzt wird. Die in dieser Arbeit beschriebene Sulfatisierung am Kalksteinpartikel ist vorrangig durch die Reaktion am Feststoff beschrieben und limitiert. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Bereitstellung von SO_2 an der Partikeloberfläche nicht limitierend auf die Reaktion wirkt. Ein charakteristischer Verlauf der Sulfatisierung eines Sorbenspartikel ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Dargestellt ist der Verlauf des Sulfatisierungsgrades X_S über der Reaktionszeit. Die Reaktionsrate ist dabei nach Gleichung 2.6 aus dem Sulfatisierungsgrad zu berechnen.

$$\dot{R}(t) = \frac{dX_S}{dt} \quad (2.6)$$

Die Reaktion lässt sich wie in der Abbildung 2.2 in zwei Bereiche einteilen: Zu Beginn (Bereich **A**) ist die Reaktionsgeschwindigkeit hoch und der Sulfatisierungsgrad ist stark steigend. In diesem Reaktionsregime kontrolliert die Kinetik der Sulfatisierungsreaktion nach Gleichung 2.4 oder 2.8 die Sulfatbildung. Die Reaktion findet direkt auf der porösen Partikeloberfläche statt. Beim indirekten Mechanismus und einer vorherigen Kalzinierung, steht eine wesentlich porösere und damit auch größere Oberfläche der Reaktion zur Verfügung, was zu einer längeren Phase mit einem steileren Anstieg des reaktionskontrollierten Bereichs führt. Mit zunehmender Reaktionsdauer und zunehmender Sulfatisierung der Partikeloberfläche verlangsamt sich die Reaktion in Bereich **B** deutlich. Die fortschreitende Reaktion der Partikeloberfläche führt zu einem verstärkten Einfluss der Porendiffusion. Im weiteren Verlauf blockieren diese Poren durch die Zunahme des molaren Volumens bei der Sulfatisierung [4] zunehmend. Daraufhin ist nur noch die Diffusion durch die feste Sulfatschale bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese führt zu langsamen Reaktionsraten bis die Reaktion sich schließlich an den maximalen Sulfatisierungsgrad $X_{S,max}$ asymptotisch annähert.

Im Allgemeinen kann die Sulfatisierung eines Sorbenspartikels nach dem Kern/Schale-Prinzip veranschaulicht werden. Die Reaktionsfront wandert von der Partikeloberfläche nach innen, bis der Diffusionswiderstand zu groß für eine weitere Sulfatisierung ist.

Indirekte Sulfatisierung

Die Kalzinierung wandelt geringporösen Kalkstein in hochporöses Kalziumoxid um (siehe Gleichung 2.7). Dabei wurden Porositäten von bis zu 55 % nachgewiesen [75]. Die Dichte der Partikel nimmt deutlich ab, wobei das Partikel einem nur sehr geringen Schrumpfen

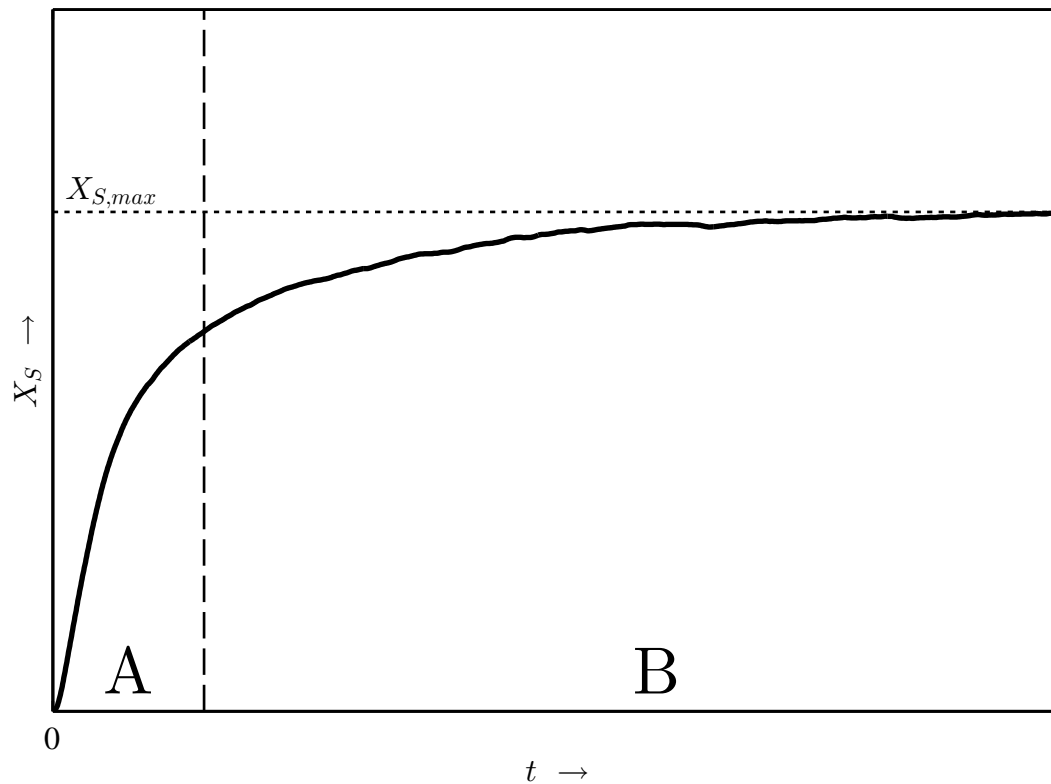


Abbildung 2.2: Beispielhaftes Sulfatisierungsverhalten eines Kalksteinpartikels

unterworfen ist [4].

Bei ausreichender Entfernung von der Gleichgewichtskurve (Gleichung 2.5) läuft die Kalzinierung sehr schnell ab. So kann in Luftfeuerungen von einer sofortigen Kalzinierung der zugeführten Sorbenspartikel ausgegangen werden. Aufgrund der starken CO_2 -Freisetzung kann im Zuge der Kalzinierung eine Fragmentierung der Partikel auftreten.



Im Verlauf der Sulfatisierung nehmen die nun porösen CaO-Partikel SO_2 nach Gleichung 2.8 auf. Die Sulfatisierung wird durch eine relativ zur Kalzinierung langsame Reaktionskinetik und einen daraus folgenden kontinuierlicheren Reaktionsablauf beschrieben. Aufgrund der hohen Porosität weisen die CaO-Partikel eine große spezifische Oberfläche auf. Dadurch kann das Gesamtpartikel bis zu relativ hohen Konversionsgraden im reaktionskontrollierten Reaktionsregime SO_2 mit hohen Reaktionsraten aufnehmen. Das Blockieren der Poren tritt somit erst bei relativ hohen Konversionsgraden X_S auf. Im Verlauf der Reaktion steigt aber das molare Volumen von CaO ($16,9 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$) zu CaSO_4 ($46 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$) deutlich an [4], was zu

einem abrupten Übergang zum diffusionslimitierten Reaktionsregime führt. Die Reaktion nach Gleichung 2.8 läuft im Gegensatz zur direkten Sulfatisierung ohne Freisetzung von CO_2 ab. Auch dadurch bedingt, zeichnet sich die sich ausgebildete Sulfatschicht durch eine geringe Diffusivität aus. Die Reaktion ist diffusionslimitiert. Sie läuft daher sehr langsam ab und ermöglicht nur eine geringe Sulfatkonversion bis zu $X_{S,max}$. Der Konversionsgrad der Sulfatisierung von CaO-Partikeln ist begrenzt auf maximal 30 - 50 Mol-% [9].

Direkte Sulfatisierung

Bei karbonatisierenden Bedingungen in der Gasatmosphäre um die Sorbenspartikel läuft die Sulfatisierung direkt nach Gleichung 2.4 ab. Dies tritt beispielsweise in druckaufgeladenen Wirbelschichtfeuerungen [106] oder in Zyklonvorwärmern von Zementwerken [50] auf. Hier reagiert der relativ unporöse Rohkalkstein mit geringer spezifischer Oberfläche direkt mit dem Schwefeloxid im Rauchgas. Die Reaktionsfähigkeit im reaktionskontrollierten Bereich direkt auf der Partikeloberfläche ist somit wesentlich niedriger als bei CaO-Partikeln. Im Unterschied zur Sulfatisierung von CaO findet die CO_2 -Freisetzung hier nun direkt an der Reaktionsfront statt, wodurch dieses CO_2 ständig nach außen transportiert werden muss. Die Folge ist eine wesentlich porösere Sulfatschale als beim indirekten Mechanismus und damit ein geringerer Diffusionswiderstand durch diese [87]. Somit ist die diffusionslimitierte Sulfatisierung im Partikel schneller und langanhaltender als bei kalziniertem Sorbens, wodurch bei großen Verweilzeiten sehr hohe Konversionsgrade erreicht werden können [110]. Bei für Wirbelschichtfeuerungen typischen Verweilzeiten kann die erhöhte Reaktivität im diffusionslimitierten Bereich allerdings nicht die im Vergleich zur indirekten Sulfatisierung signifikante Erniedrigung der Reaktionsfähigkeit im reaktionskontrollierten Bereich kompensieren.

2.2.3 Sulfatisierung in der Brennkammer

Die Kalksteinaufgabe in die ZWSF erfolgt direkt mit dem Brennstoff in die Brennkammer. Charakterisiert wird die aufgegebene Menge durch das Verhältnis des zugeführten Stoffmengenstroms an Ca aus dem Sorbens zu dem mit dem Brennstoff zugeführten Stoffmengenstrom an S (Gleichung 2.9). In kommerziellen ZWSF sind Werte von 2 - 3 realistisch, um über 90 % des oxidierten Schwefels einzubinden [9].

$$\frac{Ca}{S} = \frac{\dot{n}_{Ca,KS}}{\dot{n}_{S,Br}} \quad (2.9)$$

Neben der zugeführten Kalksteinmenge ist deren Aufbereitung ein wichtiger Faktor. Diese wird beschrieben durch die Größe der Sorbenspartikel beziehungsweise deren Verteilung. So hat die Partikelgröße einen direkten Einfluss auf die spezifische Partikeloberfläche, die der Reaktion zur Verfügung steht. Des Weiteren führt eine Veränderung der Partikelgröße zu Änderungen in der Hydrodynamik: Die Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel im Reaktor und damit deren Verweilzeit ist davon unmittelbar betroffen. Auch die Abscheidung von feinen Partikeln im Zyklon und damit eine mögliche Veränderung des rezirkulierten Feststoffstroms in der ZWSF kann durch eine Änderung der Partikelgrößenverteilung ausgelöst werden. Folglich ergibt sich die optimale Partikelgröße aus dem Zusammenspiel dieser Faktoren. Von besonderer Bedeutung für die Entschwefelungsleistung ist die Verweilzeitverteilung der Partikel im Reaktor, da sie unmittelbar mit der Sulfatkonversion des Sorbens und der Reaktivität zusammenhängt. Sie ergibt sich aus den Fluidisierungsbedingungen und der Partikelgrößenverteilung im Wirbelschichtreaktor. Generell lässt sich die Verweilzeitverteilung in einer ZWSF näherungsweise als bimodal beschreiben [4]. So gibt es eine Gruppe feiner Partikel mit geringer Verweilzeit. Diese stammen hauptsächlich aus dem Feinanteil und der Fragmentierung größerer Rohpartikel aus dem frisch zugeführten Sorbens. Diese Partikel haben eine hohe Reaktivität, werden aber zu großem Anteil nicht im Zyklon abgeschieden und verlassen als Flugasche den Reaktor. Diese Partikelgruppe wird somit vor allem durch die Sorbenszufuhr charakterisiert. Die zweite wichtige Partikelklasse sind gröbere Partikel im zirkulierenden Bettmaterial mit durchschnittlich langer Verweilzeit. Durch den hohen Konversionsgrad dieser Partikel besitzen diese im Durchschnitt nur eine geringe Reaktivität. Der Anteil am Gesamtreaktionsvermögen wird bestimmt durch den Sorbensanteil im Gesamtinventar sowie durch die Bettasche-Austragsrate.

Beide Partikel- beziehungsweise Verweilzeitklassen müssen stabil eingestellt sein, um einen Gleichgewichtszustand zur Beurteilung der Entschwefelungseffizienz zu ermöglichen. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Gesamtreaktivität des Sorbens in einer ZWSF sich durch die Sorbenszufuhr, dessen Aufbereitung und das Management der Sorbenskonzentration im Feststoffinventar einstellen lässt.

Neben Art und Umfang der Sorbenszugabe, ist auch die Gasatmosphäre im Verbrennungsreaktor ein wichtiger Einflussfaktor für den Ablauf der Schwefeleinbindung. Neben Temperatur und CO_2 -Konzentration, die den Reaktionsmechanismus festlegen, ist auch die Sauerstoffkonzentration entscheidend. Laut Reaktionsgleichung 2.4 ist auch O_2 zur Reaktion notwendig. Die Stufung der Verbrennungsluft beziehungsweise die Stufung der Sauerstoffzufuhr im Oxy-Fuel-Fall hat zur Folge, dass reduzierende Gasatmosphären im unteren Brennkammerbereich auftreten. Reduzierende Bedingungen hemmen die Schwefeloxideinbindung [69]. Erst in wieder oxidierender Atmosphäre nach Eintritt des Sekundärgases kann

auch die Sulfatisierung des Sorbens ablaufen. Die Aufteilung in reduzierende und oxidierende Reaktionszonen ist aber einzig von der Oxidatorstufung abhängig und nicht direkt vom Verbrennungsmodus (Luft oder Oxy-Fuel). Daher wird dieser Einfluss im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

2.2.4 Der verwendete Kalkstein „Schwäbische Alb“

Im Rahmen dieser Arbeit wird für alle durchgeführten experimentellen Untersuchungen die gleiche Charge Kalkstein verwendet, um so alle Ergebnisse direkt in Beziehung zueinander setzen zu können. Verwendung findet hier ein calcitischer Kalkstein von der Schwäbischen Alb. Die Kalksteinschichten dort sind als Sedimentgesteine in der Jurazeit vor maximal 180 Millionen Jahren entstanden [75]. Der Kalkstein wird großflächig in Steinbrüchen abgebaut und findet in Zementwerken, fossil gefeuerten Kraftwerken und im Straßenbau Verwendung. Er besteht zu 95 *Ma.*-% aus Calcit (CaCO_3) mit kleinen Anteilen an Verunreinigungen wie Silizium-, Aluminium- oder Magnesiumkomponenten (siehe Tabelle B.1 im Anhang).

Die benutzte Charge wurde vom Lieferanten auf die Fraktion zwischen $300 \mu\text{m}$ und $600 \mu\text{m}$ abgeseibt. Die Darstellung der Partikelgrößenverteilung des Schüttguts in Abbildung 2.3 bestätigt dieses enge Band von Partikelgrößen.

Weitere den Kalkstein charakterisierende Größen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Stoffdaten des Kalksteins

Größe	Einheit	Anteil
$\rho_{f,KS}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	2,51
$\rho_{s,KS}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	1,4
$n_{Ca,spez}$	$\frac{\text{mol } Ca_{aktiv}}{\text{kg } KS}$	9,57
$d_{p,10}$	μm	315
$d_{p,50}$	μm	468
$d_{p,90}$	μm	686

$$n_{Ca,spez} = \left(\frac{x_{CaO}}{M_{M,CaO}} - \frac{x_{SO_3}}{M_{M,SO_3}} \right) \quad (2.10)$$

Besondere Bedeutung für die Planung der Entschwefelungsexperimente hat die spezifische Stoffmenge an Ca, das je kg Sorbens der SO_2 -Einbindung zur Verfügung steht. Damit können, zum Beispiel, die notwendigen Massenströme an Kalkstein bei einem bestimmten

einzustellenden $\frac{C_a}{S}$ -Verhältnis berechnet werden. Dieser Wert ergibt sich nach Gleichung 2.10.

In den Versuchen zur SO_2 -Einbindung in der Oxy-Fuel-ZWSF in den folgenden Kapiteln 3 und 4 wurde der beschriebene Kalkstein als Sorbens ohne weitere Aufbereitung direkt verwendet. Zur Untersuchung der Rekarbonatisierung in Kapitel 5 wurde der Rohkalkstein vor den entsprechenden Versuchen in einem luftgefeuerten Wirbelschichtreaktor bei 850 - 900 °C kalziniert.

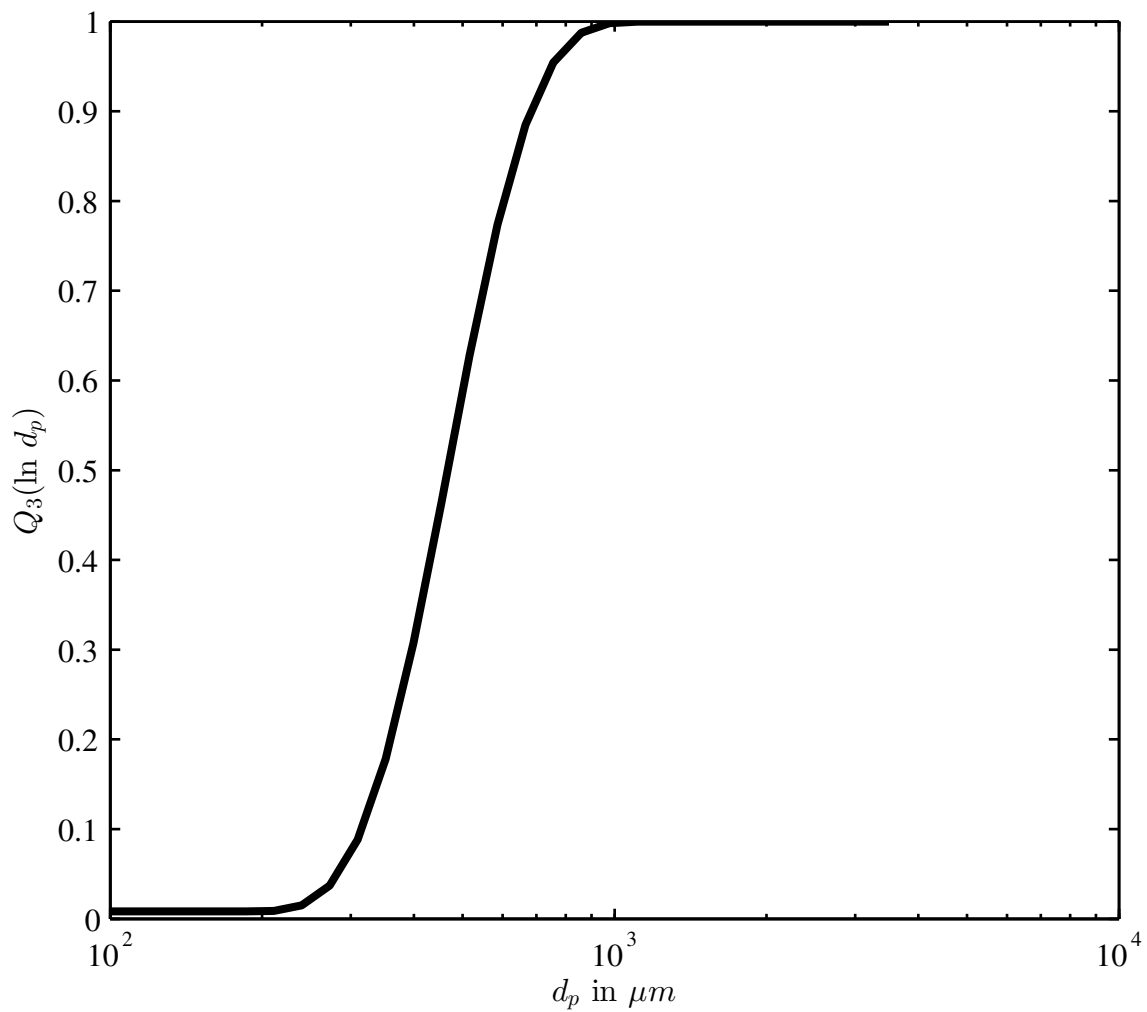


Abbildung 2.3: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Kalksteins

Kapitel 3

Charakterisierung des Sorbensverhaltens unter Oxy-Fuel-Feuerungsbedingungen

Experimente im Labormaßstab zur Charakterisierung der Schwefeloxideinbindung in natürlichen Kalkstein ermöglichen eine gezielte Untersuchung der Reaktionsabläufe und Reaktionsgeschwindigkeiten. So können notwendige Parameter zur Beschreibung der Kinetik für die Modellierung der In-situ-Entschwefelung in Wirbelschichtbrennkammern ermittelt werden. Ebenfalls ermöglicht eine detaillierte Sorbenscharakterisierung den Vergleich von Sorbentien verschiedener Herkunft oder mit verschiedenen Partikelgrößenverteilungen [2]. Im Rahmen der Versuche in diesem Kapitel steht der Einfluss der Veränderung der Reaktionsbedingungen beim Übergang von der Luftfeuerung zu Oxy-Fuel-Feuerung auf den im vorherigen Kapitel vorgestellten Kalkstein im Vordergrund. So können mit den in diesem Kapitel behandelten Laboruntersuchungen die Einflüsse der für die Schwefeleinbindungen maßgeblichen Änderungen in der Gasatmosphäre (CO_2 - und H_2O -Partialdruck) und der Brennkammertemperatur unabhängig voneinander untersucht werden. Ziel ist es, dadurch mögliche Verschiebungen der optimalen Brennkammertemperaturen aufgrund der Wechselwirkungen der Schwefeleinbindung mit dem Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion unter Oxy-Fuel Bedingungen abschätzen zu können, insbesondere im Hinblick auf die Verbrennungsversuche mit kontinuierlicher In-situ-Entschwefelung in der Pilotanlage (siehe Kapitel 4).

Zur Charakterisierung des Sorbensverhaltens gibt es verschiedene Methoden: Grundsätzlich besteht die Möglichkeit die Reaktionsabläufe mittels thermogravimetrischer Analyse zu erfassen. Dabei wird die Reaktivität der Gas-Feststoffreaktion durch die Massenänderung der abgemessenen Feststoffcharge in einer Thermowaage beschrieben. Beispiele für

Versuche zur Schwefeleinbindung in natürlichen Kalkstein finden sich in der Literatur, z.B. [103, 107, 21]. Vorteile der thermogravimetrischen Analyse liegen in der sehr genauen Messung der Reaktivität des Sorbens durch die Aufnahme der Massenveränderung. Dadurch können auch sehr lange Verweilzeiten, wie sie für Entschwefelungssorbens in Wirbelschichtbrennkammern auftreten können, abgebildet werden. Negativ ist anzumerken, dass bei der Untersuchung des indirekten Sulfatisierungsmechanismus die Reaktion der Kalkpartikel im TGA in zwei Schritten durchgeführt werden muss, um die Massendifferenz einem spezifischen Prozess zuordnen zu können. So muss der Kalkstein zunächst kalziniert und erst danach mit Schwefeloxid beaufschlagt werden. Das Reaktionsprinzip (vergleiche Kapitel 2) wird somit schon von außen aufgeprägt. Nachteile sind weiterhin in der Vergleichbarkeit der Reaktionsbedingungen zu finden; so kann das TGA das reale Partikelverhalten in einer Wirbelschicht nur unzureichend abbilden. Phänomene wie Partikelabrieb, der thermische Schock bei Zugabe des Sorbens und der gleichzeitige Ablauf von Kalzinierung und Sulfatisierung können nicht wiedergegeben werden [2].

Die zweite Methode zur Charakterisierung des Verhaltens von Kalksteinsorbens ist die Untersuchung in sogenannten Differenzialreaktoren, die als Festbett- oder Wirbelschichtreaktoren im Labormaßstab ausgeführt sein können. Hierbei wird eine kleine Sorbensmasse in einem durchströmten Reaktor mit voreingestellten Reaktionsbedingungen (Temperatur und Zusammensetzung des Fluidisierungsgases) hineingegeben. Anhand der Veränderung der Gaskonzentrationen im Abgas (beziehungsweise deren Differenz zum Ausgangswert) über die Zeit, kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion beurteilt werden. Da bei Untersuchungen im Festbett, wie beispielsweise bei Hu et al.[51], die vorher genannten Nachteile des TGA-Ansatzes weitestgehend erhalten bleiben, wird in dieser Arbeit ein Wirbelschichtreaktor für die Versuche gewählt. So erlaubt diese Methode eine Untersuchung der Reaktionskinetik bei Bedingungen, die sehr ähnlich zu denen im realen Prozess sind. Die bessere Eignung dieses experimentellen Ansatzes im Vergleich zur TGA-Methode wurde von Adanez et. al. [2] aufgezeigt. Die Charakterisierung der Sorbenskinetik in Differenzial-Wirbelschichtreaktoren wurde vielfach angewendet, um repräsentative Daten zur Kinetik der Sulfatisierungsreaktion in Wirbelschichtreaktoren zu gewinnen [27, 26]. In der vorliegenden Arbeit werden die Versuche zur Sorbenscharakterisierung in einer Laborwirbelschicht durchgeführt, um die Einflüsse der veränderten Rauchgasatmosphäre im Oxy-Fuel-Fall auf die Kinetik der Schwefeloxideinbindung zu beschreiben.

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die bisherigen Forschungsergebnisse in der verfügbaren Literatur und die experimentellen Untersuchungen mit dem Kalkstein „Schwäbische Alb“. Am Ende dieses Kapitels lassen sich auf diese Weise gezielt die Einflüsse der Rauchgaskomponenten CO_2 und H_2O unter Oxy-Fuel-Bedingungen bewerten.

3.1 Stand der Forschung

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen zur Sorbenscharakterisierung, in denen der Vergleich verschiedener Sorbentien (Herkunft, Partikelgröße) bei konventioneller Luftverbrennung behandelt wird [92, 2], steht im Rahmen dieser Arbeit die Veränderung der Hauptrauchgaskomponenten beim Übergang von Luftfeuerung zu Oxy-Fuel-Feuerung im Fokus. Dazu liegen in der Fachliteratur erste grundlegende Ergebnisse vor, die im Folgenden zusammengefasst dargestellt werden. Um ein umfassendes Bild darzustellen, werden neben den Ergebnissen aus Laborwirbelschichten ebenfalls Versuche zum Sorbensverhalten mittels TGA mit in die Betrachtungen einbezogen.

Veröffentlichte Forschungsarbeiten umfassen den Einfluss von CO_2 , H_2O , SO_2 -Konzentrationen, sowie Partikelgrößen von ausgewählten Kalksteinen auf die Sulfatisierung. Arbeiten mit thermogravimetrischer Analyse wurden unter anderem am ICB-CSIC, Zaragoza, Spanien [37] und am CanmetENERGY / University of Ottawa, Kanada [91, 101] durchgeführt. Forschungsergebnisse aus Laborwirbelschichtreaktoren sind ebenfalls verfügbar von ICB-CSIC [23] sowie von der Universität Lappeenranta, Finnland [93].

3.1.1 Einfluss der CO_2 -Konzentration

Die Kohlenstoffdioxidkonzentration ist der entscheidende Einflussparameter auf die Sulfatisierung des Kalksteins. Zusammen mit der vorliegenden Reaktionstemperatur bestimmt sie, ob die Kalzinierungsreaktion ablaufen kann. Somit wird der Reaktionspfad - direkte oder indirekte Sulfatisierung - bestimmt. Während bei der Verbrennung mit Luft bei typischen Wirbelschichtbrennkammertemperaturen immer kalzinierende Bedingungen herrschen, liegt der mögliche Betriebsbereich von Oxy-Fuel-Feuerungen im Grenzbereich; es können je nach Temperatur auch karbonatisierende Bedingungen vorherrschen (siehe Gleichgewichtsdigramm in Abbildung 2.1). Sowohl thermogravimetrische Studien als auch Untersuchungen in Laborwirbelschichten kommen zu dem gemeinsamen Ergebnis, dass die indirekte Sulfatisierung mit vorheriger Kalzinierung des Sorbens zu höheren Reaktionraten bei der Schwefeleinbindung und zu höheren Sorbensausnutzungsgraden unter Oxy-Fuel-Bedingungen führt. So werden Temperaturen von 900°C [37] bis 950°C [93, 23] als optimale Temperaturbereiche für die Sulfatisierung von Kalkstein bei hohen CO_2 -Partialdrücken empfohlen. TGA-Tests [37] zeigen, dass sowohl die reaktionskontrollierte Sulfatisierung zu Beginn, als auch die diffusionslimitierte SO_2 -Aufnahme unabhängig von der Verweilzeit der Partikel immer unter kalzinierenden Bedingungen zu einem höheren Sulfatanteil führen. Dies steht in Widerspruch zu früheren Untersuchungen [87, 40], die eine höhere Kalksteinkonversion zu Sulfat bei direkter Schwefeleinbindung ermittelten.

Die Batch-Versuche in beheizten Laborwirbelschichten zeigen grundsätzlich das erstgenannte Verhalten. Takkinen et al. [93] erkennen, dass die bei optimaler Temperatur im Oxy-Fuel-Fall (950°C und $60 \text{ Vol.}\% \text{ CO}_2$) erreichte Konversion zu Sulfat leicht über der bei optimalen Luftverbrennungsbedingungen (850°C) liegt. Grund dafür kann die veränderte Kinetik der Kalzinierung unter hohen CO_2 -Partialdrücken sein. Nach Chen et al. [20] wird durch eine langsame Kalzinierung der Sorbenspartikel im Oxy-Fuel-Fall ständig, auch während der Schwefelaufnahme, CO_2 von innen nach außen abgeführt; im Gegensatz zum Luftfall, bei dem die Kalzinierung klar vor der SO_2 -Aufnahme stattfindet. Dies führt zur Aufrechterhaltung einer erhöhten Porosität durch Aufbrechen der CaSO_4 -Schicht im äußeren Bereich der Sorbenspartikel und damit zu erhöhter Reaktivität und Sulfatkonversion unter CO_2 -reichen Atmosphären bei hohen Temperaturen. Sehr detaillierte Versuche zum Einfluss der hohen Kohlenstoffdioxidkonzentrationen auf Kalkstein als Entschwefelungssorbens haben de Diego et al. [23] durchgeführt. Sie stellen ebenfalls fest, dass der indirekte Sulfatisierungsmechanismus ablaufen muss, um einen effizienten Sorbensumsatz zu erzielen. Sobald der Reaktionspfad beziehungsweise -mechanismus festgelegt ist, hat die CO_2 -Konzentration keinen Einfluss mehr. Des Weiteren identifizieren die Forscher in dieser Arbeit einen Bereich aus Temperaturen und CO_2 -Konzentrationen, der zwar laut Gleichgewicht kalzinierend ist, die Kalzinierung aber aufgrund der Nähe zum Gleichgewicht nur so langsam abläuft, dass die Charakteristik der Sulfatisierung der des direkten Reaktionsmechanismus entspricht. Es ist davon auszugehen, dass die Sulfatisierung in diesem Fall gleich schnell oder schneller als die Kalzinierung abläuft, was die Ausbildung einer stark porösen CaO -Schicht verhindert.

3.1.2 Einfluss der SO_2 -Konzentration

Die Konzentration von SO_2 ist grundsätzlich von der Zusammensetzung des Brennstoffs, den Verbrennungseinstellungen sowie der Sorbenszugabe abhängig. Weiterhin ist die Konzentration im Fall der Oxy-Fuel-Feuerung aufgrund der Abwesenheit des Luftstickstoffs und der Rezirkulation von Rauchgas wesentlich höher als unter Luftfeuerungsbedingungen. Aus der Gesamtreaktionsgleichung der SO_2 -Einbindung in Kalziumkarbonat (Gleichung 2.4) wird sofort ersichtlich, dass Schwefeldioxid auf der Eduktseite steht. Eine Erhöhung der Konzentration eines der Edukte hat die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion zur Folge. Dies wird ebenfalls in den Gleichungen für Reaktionsraten bei gängigen Ansätzen zur Modellierung der Entschwefelung in Wirbelschichtbrennkammern deutlich [71]. Die Reaktionsrate verhält sich direkt proportional zur SO_2 -Konzentration. Im Rahmen der Sorbenscharakterisierungsuntersuchungen in der Literatur, wurde auch die

Veränderung der SO_2 -Konzentration betrachtet: So ist mit einem Anstieg der Schwefeldioxidkonzentration ebenfalls ein Anstieg der Reaktionsrate und des Sulfatisierungsgrades der Partikel zu verzeichnen. Die Experimente von de Diego et al. [23] zeigen, dass der direkte Sulfatisierungsmechanismus unter Einfluss hoher SO_2 -Konzentrationen (4500 ppmv) immer noch weniger wirksam ist als der indirekte Mechanismus unter kalzinierenden Bedingungen bei niedrigen SO_2 -Konzentrationen (1500 ppmv). Das heisst, die Einteilung in kalzinierende oder karbonatisierende Bedingungen durch CO_2 -Konzentration und Temperatur stellt den wesentlichen Haupteinfluss auf die Schwefeloxideinbindung dar. Die SO_2 -Konzentration hat dagegen nur einen generellen Einfluss.

3.1.3 Einfluss der H_2O -Konzentration

Wasserdampf ist ein Hauptbestandteil von Verbrennungsrauchgasen. Maßgeblich für die Konzentration von H_2O ist der Wasserstoffanteil und die Feuchte des Brennstoffs. Der Brennstoffwasserstoff reagiert nach der globalen Reaktionsgleichung 3.1 zu H_2O .



Zusätzlich dazu wird die Feuchte im Brennstoff während des Verbrennungsprozesses verdampft. Bei der Schwefeleinbindung in Kalkstein ist H_2O nicht direkt als Edukt oder Produkt beteiligt (siehe Reaktionsgleichung 2.4). Allerdings beeinflusst seine Anwesenheit die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant. Dieser Einfluss wurde durch verschiedene Wissenschaftler im TGA untersucht. Neben der Betrachtung des direkten Sulfatisierungsmechanismus bei hohen CO_2 -Partialdrücken, wurden die Teilreaktionen Kalzinierung und Sulfatisierung des CaO getrennt untersucht.

Zum Verhalten bei der Kalzinierung unter Wasserdampfeinfluss liegen auch Ergebnisse aus einem Laborwirbelschichtreaktor vor.

Kalzinierung

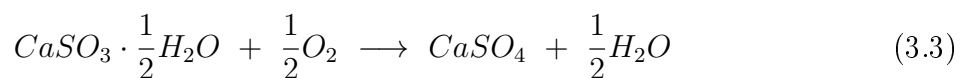
Bei indirektem Ablauf der Schwefeleinbindung kann Wasserdampf beide Reaktionsschritte beeinflussen. Die Kalzinierung wurde unter anderem von Champagne et al. [18] mit Hilfe thermogravimetrischer Analysen von Kalzinierungs-Karbonatisierungs-Zyklen untersucht. Die Autoren schlussfolgern, dass Dampf die physikalischen Eigenschaften der Sorbenspartikel bei der Kalzinierung beeinflusst und dadurch die nachfolgende Reaktion (z.B. die Sulfatisierung) verbessert. Ihrer Meinung nach verändert sich die Porenstruktur unter Einfluss von Wasserdampf. So unterstützt Dampf die Versinterung der Partikeloberfläche, was

zu einer Vergrößerung der Poren führt und somit die Blockierung der Poren bei der Karbonatisierung (und auch bei der Sulfatisierung) hin zu höheren Partikelkonversionsgraden verschiebt. Dies ermöglicht eine höhere Partikelkonversion. Eine weitere detaillierte Analyse des Einflusses von Wasserdampf auf die Kalzinierung wurde von Weisweiler et al. [104] in einer Laborwirbelschichtanlage durchgeführt. Hier stellten die Autoren ebenfalls fest, dass Wasserdampf den Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit der Kalzinierung bis ca. 800°C in Luftatmosphäre erhöht. Erklärt wird dies mit der energetischen Begünstigung der CO₂-Abspaltung durch die Adsorption von H₂O oder von H⁺-Ionen im Calcitgitter in Anwesenheit von Wasserdampf.

Sulfatisierung nach Kalzinierung

Generell wird der Einfluss von Wasserdampf auf die Sulfatisierung von CaO als positiv beziehungsweise beschleunigend dargestellt. Jedoch unterscheiden sich die zur Begründung herangezogenen Mechanismen sehr stark:

Von Weisweiler et al. [105] wird der Reaktionsweg der Sulfatisierung in Anwesenheit von Wasserdampf wie folgt angegeben: Die Sulfatisierungsreaktion von CaO läuft über das Zwischenprodukt Kalziumsulfid-Halbhydrat nach den Gleichungen 3.2 und 3.3 ab.



Allerdings werden hier keine Aussagen getroffen über den Vergleich der Kinetik zur Sulfatisierung von CaO zu CaSO₄ ohne die Anwesenheit von Wasserdampf (Gleichung 2.8).

Weiterhin wurde die Sulfatisierung von kalzinierten Kalksteinpartikeln ebenfalls im TGA untersucht [101]. Dabei unterblieb allerdings die Betrachtung der Kalzinierung unter Wasserdampfeinfluss, da im TGA nur jeweils eine Reaktion untersucht werden kann. Daher wurde die Kalzinierung jeweils vor der Sulfatisierung unter vergleichbaren Bedingungen ohne H₂O durchgeführt, bevor im TGA die Sulfatisierung unter Wasserdampfeinfluss betrachtet wurde. Hier konnte grundsätzlich eine Verbesserung der Sulfatisierungsreaktion festgestellt werden. So konnte die Sulfatkonversion bei vergleichbaren Verweilzeiten um bis zu 30% [101] gesteigert werden. Dazu schlagen Wang et al. [101] einen Mechanismus vor, bei dem der Wasserdampf dazu führt, dass Ca(OH)₂ als transiente Spezies während der Sulfatisierung auftritt. Diese Komponente ist bei den Reaktionsbedingungen nicht stabil, kann aber kurzzeitig existent sein und beschleunigend auf die Sulfatisierungsreaktion wir-

ken, denn die Reaktion von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit SO_2 benötigt eine geringere Aktivierungsenergie und läuft schneller ab als die direkte Reaktion nach Gleichung 2.8 ohne $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Des Weiteren waren die Reaktionsraten im diffusionslimitierten Reaktionsregime unter Wasserdampfeinfluss signifikant erhöht [101, 90]. Stewart et al. [90] schlussfolgern deshalb, dass H_2O weniger katalytisch wirkt, sondern direkt auf die Diffusion einwirkt, indem die Diffusion der Edukte durch die CaSO_4 -Schicht erleichtert wird, was zu einer schnelleren Sulfatisierung des einzelnen Sorbenspartikels führt.

Direkte Sulfatisierung

Auch die direkte Schwefeleinbindung ohne Kalzinierung wird von Wasserdampfanteilen im Rauchgas beeinflusst. Hier führt das Vorhandensein von Wasserdampf im Rauchgas ebenfalls zu erhöhten Reaktionsraten und deutlich ausgeprägteren Sorbenskonversionsgraden bei vergleichbaren Verweilzeiten [91, 102]. Dies wird auch hier begründet mit dem Reaktionsweg über $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mit den genannten Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie.

3.1.4 Schlussfolgerungen und Ansätze

In umfangreichen in der Literatur veröffentlichten Versuchen wurde der Einfluss von CO_2 und H_2O untersucht und nachgewiesen. Es lässt sich festhalten, dass der Ablauf des indirekten Sulfatisierungsmechanismus zu größeren Reaktionsraten und zu einer höheren Kalksteinausnutzung führt. Der ablaufende Mechanismus wird nach dem Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion durch die Einstellung der Reaktionstemperatur und des vorliegenden CO_2 -Partialdrucks festgelegt. Jedoch ist eine Betrachtung des besonders im Oxy-Fuel-Fall hohen H_2O -Partialdrucks notwendig, um die Reaktionskinetik im Hinblick auf die reale Anwendung in einer Wirbelschichtfeuerung beurteilen zu können. Dabei hat der Wasserdampf einen positiven Einfluss auf alle ablaufenden Teilreaktionen. Von besonderer Bedeutung scheint der Einfluss auf die Aktivierungsenergie und die Morphologie der Partikeloberfläche bei der Kalzinierung. Nachdem nun die einzelnen Einflüsse auf wiederum einzelne Teilreaktionen untersucht wurden, bedarf es im Folgenden einer Sorbenscharakterisierung, bei der das gemeinsame Einwirken von erhöhten CO_2 - und H_2O -Konzentrationen, also von Oxy-Fuel-Bedingungen nach einer Anlagenkonfiguration aus Abbildung 1.1, untersucht werden kann. Hierzu sind Versuche in einer Laborwirbelschicht sinnvoll. Durch die Berechnung der Sulfatkonversion mit Hilfe der Gasanalyse im Differenzialreaktor können auch gemeinsam ablaufende Reaktionen wie Kalzinierung und Sulfatisierung als Gesamtreaktion bewertet werden. Eine umfangreiche Untersuchung der Sorbenscharakteristik im System der Para-

meter Temperatur, CO_2 - und H_2O -Konzentration ist hier möglich. Des Weiteren kann hier der Einfluss von physikalischen Effekten in einer Wirbelschicht berücksichtigt werden, um so vergleichende Beurteilungen über die Reaktionskinetik von Entschwefelungssorbens sowohl in der luftgefeuerten als auch der Oxy-Fuel-ZWSF zu ermöglichen.

3.2 Experimentelle Herangehensweise

Die Sorbenscharakterisierung ist eine anerkannte Methode zur Beurteilung der Reaktionskinetik von Sorbentien zur Entschwefelung in Wirbelschichtfeuerungen [2]. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Sorbens als Konstante nicht variiert. Es wird der in Kapitel 2 vorgestellte Kalkstein verwendet. In einem Differentialreaktor wird durch eine geeignete Gasanalyse die Schwefelaufnahme eines Batch an frischem Kalkstein in einer Laborwirbelschicht mit aufgeprägter Gaszusammensetzung und Temperatur gemessen und beurteilt.

3.2.1 Laborwirbelschichtanlage

Die Anforderungen an eine Wirbelschichtversuchsanlage zur Sorbenscharakterisierung sind vielfältig: Eine kleine Anlagengröße mit überschaubarer Komplexität ist ebenso wichtig wie Flexibilität hinsichtlich der einzustellenden Gasströme, Gaszusammensetzungen und Temperaturen. Insbesondere eine exakte, schnell reagierende Gasanalyse ist von entscheidender Bedeutung. Eine weitere Herausforderung stellt die kontinuierliche Dosierung von Wasserdampf dar. Die gewählte Versuchsanlage erfüllt alle diese Anforderungen.

Die verwendete elektrisch beheizte Laborwirbelschicht besteht aus einem 1 m hohen Stahlreaktor mit einem Innendurchmesser von 7 cm. Ein Anlagenschema ist in Abbildung 3.1 gegeben. Das Fluidisierungsgas kann flexibel je nach gewünschter Versuchseinstellung aus den Komponenten Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff mit Hilfe von Massendurchflussreglern zusammengemischt werden. Über einen Dampferzeuger kann zusätzlich ein gravimetrisch erfasster Wasserstrom kontinuierlich verdampft und zugemischt werden. Um Kondensation zu vermeiden, wird der Wasserdampf erst unmittelbar vor dem elektrischen Gasvorwärmer in das trockene Mischgas hinzugegeben. Im Gasvorwärmer wird das Mischgas auf bis zu 600°C aufgeheizt und danach in die Windbox des Wirbelschichtreaktors eingeleitet. Die Zumischung von SO_2 erfolgt erst in der beheizten Windbox bei Gastemperaturen von $800 - 900^\circ\text{C}$, um Korrosion im Gasvorwärmer vorzubeugen. Anschließend strömt das Gasgemisch durch einen sogenannten „Bubble Cap“-Düsenboden in den Reaktionsraum und fluidisiert das eingefüllte Bettmaterial.

Das zu charakterisierende Batch aus Kalkstein wird durch einen Einfüllstutzen in die Wir-

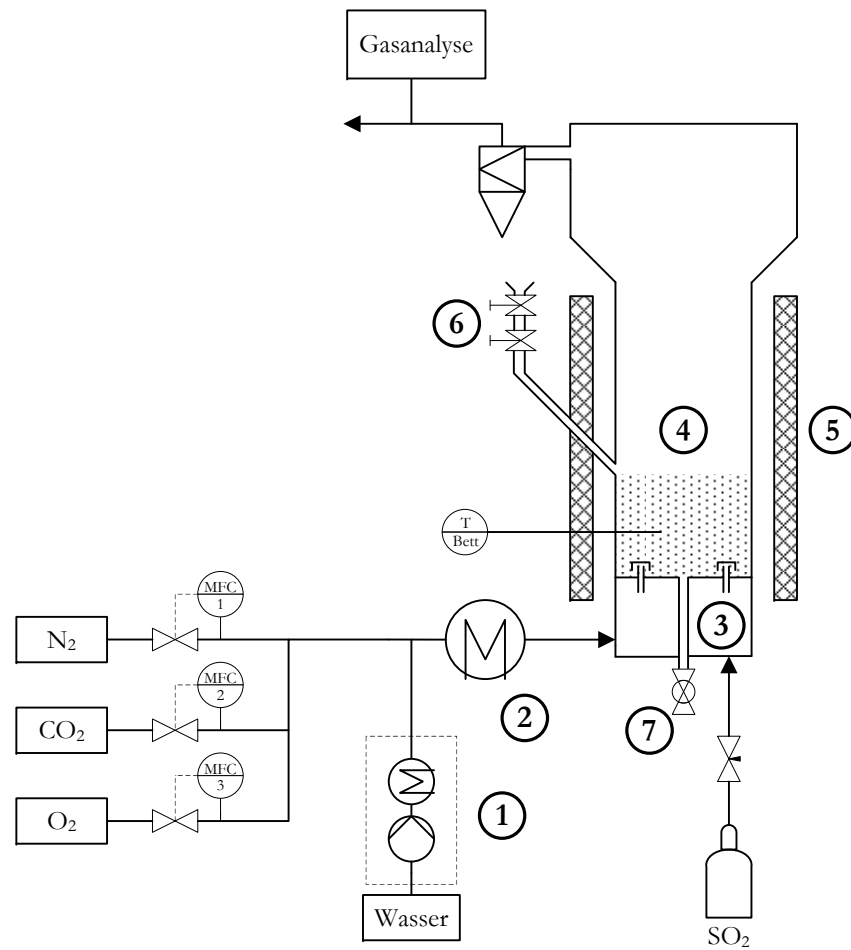


Abbildung 3.1: Anlagenschema Laborwirbelschichtanlage: (1) Dampferzeuger, (2) Gasvorwärmer, (3) Windbox, (4) Wirbelschichtreaktionsraum, (5) elektrische Heizung, (6) Einfüllstutzen mit Schleuse, (7) Bettablass

belschicht aufgegeben und reagiert bei der eingestellten Reaktortemperatur in der Gasatmosphäre. Die Reaktortemperatur wird dabei von einem Thermoelement vom Typ N im Wirbelbett gemessen. Einen Überblick über die Betriebsbereiche der Versuchsanlage gibt Tabelle 3.1.

Im oberen Teil des Reaktors, nach der Reaktionszone mit Bettmaterial, weitet sich der Querschnitt des Reaktors auf, um durch eine Absenkung der Fluidisierungsgeschwindigkeit den Partikelaustrag in den angeschlossenen Zyklon zu minimieren. Dennoch ausgetragene Partikel werden dort vom Gas abgeschieden. Der austretende Gasstrom wird am Ausgang des Zyklons analysiert. Dazu wird ein Teilstrom entnommen, gefiltert, entfeuchtet und einem kontinuierlichen Gasanalysator zugeführt (Aufbau analog zu Abbildung A.1). Die Konzentrationen der Komponenten CO_2 , CO , O_2 , SO_2 im trockenen Gas werden erfasst und protokolliert. Im Rahmen der Versuche in dieser Arbeit wurde ein Analysegerät vom Typ EL3020 der Firma ABB verwendet. Detaillierte Informationen zu Messprinzipien der einzelnen Gaskomponenten sowie zu Genauigkeiten und den eingesetzten Kalibriergasen sind in Tabelle A.1 und A.2 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Betriebsbereiche der elektrisch beheizten Laborwirbelschicht

Parameter	Symbol	Betriebsbereich
Betttemperatur	T_{Bett}	0-975 °C
Fluidisierungsgeschwindigkeit	u_0	0 - 1 m/s
Gaskonzentrationen bei $u_0 = 0,5 \frac{m}{s}$		
CO_2 -Konzentration	y_{CO_2}	0 - 100 Vol.-%
O_2 -Konzentration	y_{O_2}	0 - 50 Vol.-%
SO_2 -Konzentration	y_{SO_2}	0 - 10000 ppmv, tr
H_2O -Konzentration	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	0 - 50 Vol.-%

3.2.2 Versuchsdurchführung und -auswertung

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik des Sorbens wird ein Batch aus Kalkstein in der Laborwirbelschichtanlage bei einer voreingestellten Rauchgasatmosphäre zur Reaktion gebracht. Dafür wird für jeden Versuch zunächst ein Bett aus Inertmaterial, in diesem Fall Quarzsand (für Details zur Zusammensetzung siehe Tabelle B.4 und Partikelgrößenverteilung siehe Abbildung B.1 im Anhang), in den Reaktor eingefüllt und fluidisiert. Nachdem

die Temperatur des Wirbelbettes die Solltemperatur erreicht hat, wird die Zusammensetzung des Fluidisierungsgases eingestellt. Die einzelnen Gasströme sind im Rahmen der detaillierten Versuchsplanung so zu berechnen, dass sich jeweils die gleiche Leerrohrgeschwindigkeit von $0,5 \frac{m}{s}$ und eine jeweils gleiche Schwefeldioxidkonzentration im Reaktor einstellt. Damit werden vergleichbare Fluidisierungsbedingungen erreicht. In diesen Versuchen wird die SO_2 -Konzentration auf 3000 ppmv festgelegt, da dies dem Bereich der erwarteten SO_2 -Konzentrationen bei der Kohleverbrennung ohne Entschwefelung in der ZWSF-Pilotanlage in Kapitel 4 entspricht. Weiterhin liegen Ergebnisse zur Sorbenscharakterisierung in der Literatur vor, bei denen diese Konzentration ebenfalls gewählt wurde. Die Kontrolle der Gaszusammensetzung erfolgt mithilfe der Gasmessung am Austritt aus der Versuchsanlage. Sobald Temperatur und Gaszusammensetzung eingestellt sind und sich stabil verhalten, kann das Batch aus Rohkalkstein zugegeben werden. Nach Vorversuchen wurde die zu verwendende Kalksteinmasse je Versuch auf 5 g festgelegt. Durch die große Masse an Inertmaterial und das dazu im Vergleich sehr kleine Kalkstein-Batch können auftretende Wärmeströme zwischen den Partikeln, etwa bei der Aufheizung des zugegebenen Kalkstein-Batches oder bei Wärmefreisetzung während der Kalzinierung kompensiert werden, und die Reaktionen können nahezu isotherm ablaufen.

Aufgrund der Reaktion des Kalksteins im Reaktor stellt sich der typische Verlauf von SO_2 - und CO_2 -Konzentration ein, wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Es ist zu erkennen, wie die Schwefeldioxidkonzentration sprunghaft absinkt, sobald der Kalkstein das Wirbelbett erreicht. Anschließend steigt die Konzentration an SO_2 wieder an, da die Rate der SO_2 -Aufnahme sinkt und die Kalksteinpartikel zunehmend durchreagieren. Am Ende des Versuches stellt sich wieder die Ausgangskonzentration ein, die Sulfatisierung der Partikel ist nun maximal und die Aufnahmefähigkeit von SO_2 aus dem Rauchgas ist erschöpft.

Für den Vergleich der Versuche mit unterschiedlichen Einstellungen wird der Verlauf der Sulfatisierung des Kalksteins herangezogen. Dazu wird zunächst aus den aufgezeichneten Daten der SO_2 -Konzentration, den Voreinstellungen der Gasströme sowie der Masse der Kalksteinzugabe die Reaktionsrate \dot{R}_{mol,SO_2} zu jedem Zeitpunkt des Versuchs ermittelt (siehe Gleichung 3.4).

$$\frac{dX_s}{dt} = \dot{R}_{SO_2} = \frac{\dot{V}_{ges,tr} M_{M, CaCO_3}}{\tilde{V} M_{Kalk} x_{CaCO_3}} (y_{SO_2,0,tr} - y_{SO_2,tr}(t)) \quad (3.4)$$

Durch Integration der Reaktionsrate wird nun die Sulfatkonversion in Mol-% berechnet (siehe Gleichung 3.5). Die Sulfatisierung wird anhand dieses Charakteristikums bei verschiedenen Atmosphären und Temperaturen beurteilt.

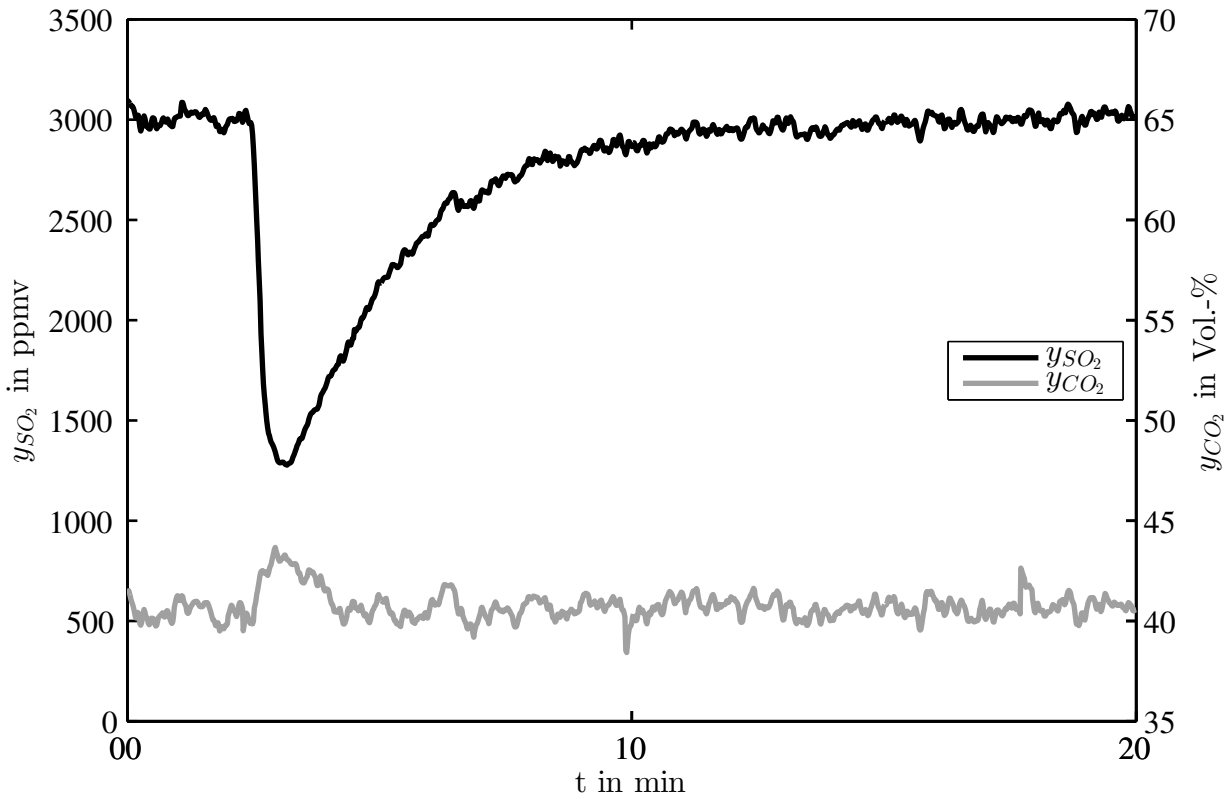


Abbildung 3.2: SO_2 und CO_2 -Konzentrationen bei $T_{\text{Bett}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $y_{\text{CO}_2} = 40 \text{ Vol.}\%$

$$X_s(t) = \frac{\dot{V}_{\text{ges},tr} M_{M,\text{CaCO}_3}}{\bar{V} M_{\text{Kalk}} x_{\text{CaCO}_3}} \int_0^t (y_{\text{SO}_2,0,tr} - y_{\text{SO}_2,tr}(t)) dt \quad (3.5)$$

Ein Beispiel für ein charakteristisches Verhalten der Kalksteinkonversion über der Zeit und die zugrundeliegenden Versuchsdaten der SO_2 -Konzentration ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Für eine weitergehende Beurteilung der ablaufenden Reaktionen ist die Identifikation einer signifikanten Kalzinierung hilfreich. Der Reaktionsweg der Schwefeloxideinbindung - direkt oder indirekt - wird zwar vom Gleichgewicht der Reaktion (siehe Gleichung 2.5) vorgegeben, der Ablauf einer schnellen Kalzinierungsreaktion kann zusätzlich mithilfe der aufgezeichneten zeitlichen Verläufe der CO_2 -Konzentrationen beurteilt werden. Um die Reaktion von SO_2 mit CaO zu ermöglichen, muss die Kalzinierung schneller ablaufen als die anschließende Sulfatisierung. Das Kriterium für eine diesbezügliche Charakterisierung ist hier das Vorhandensein eines kurzzeitigen Anstiegs und ein sofort folgendes Abfallen der CO_2 -Konzentration auf den eingestellten Wert. In Abbildung 3.4 sind beispielhaft die Verläufe von zwei Versuchen dargestellt, einmal mit eindeutig erkennbarem Kalzinierungseffekt und ein Verlauf ohne diesen Effekt.

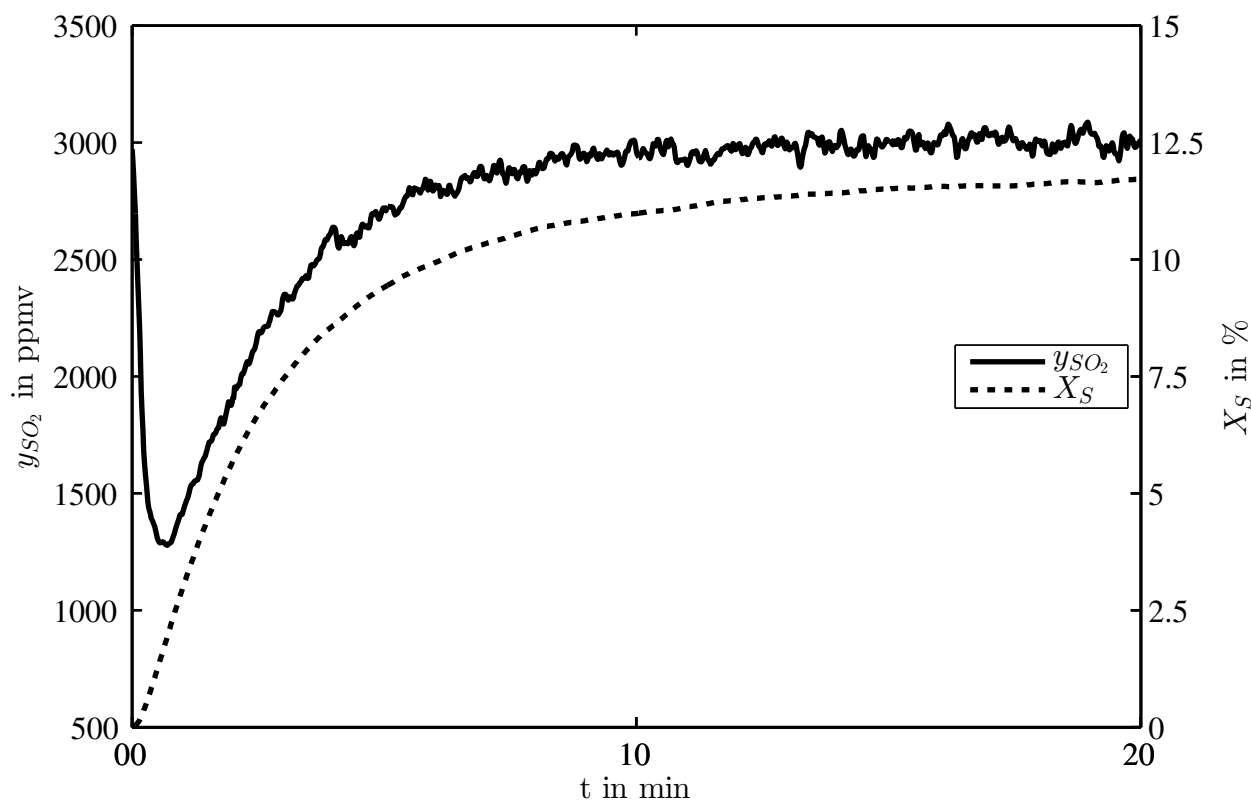


Abbildung 3.3: Beispielhaftes charakteristisches Verhalten der SO_2 -Konzentration und der Sulfatisierungsgrad des Kalksteins X_S bei $T_{\text{Bett}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $y_{\text{CO}_2} = 40 \text{ Vol.-%}$

3.2.3 Versuchsplan

Im Rahmen der Versuchsplanung werden die zu variierenden Parameter und der Umfang ihrer Variation festgelegt und daraufhin die Einstellungen während der einzelnen Versuche bestimmt. Die zu untersuchenden Haupteinflussgrößen auf die Schwefeloxideinbindung beim Vergleich von Luft- zur Oxy-Fuel-Feuerung sind die CO_2 - und H_2O -Konzentration sowie die Temperatur im Wirbelbett (vergleiche Kapitel 3.1).

Um einen Überblick über die CO_2 -Konzentrationen in Luft- und Oxy-Fuel-Verbrennung zu bekommen, wurde für drei Beispielbrennstoffe (Zusammensetzung in Tabelle B.3 im Anhang) eine Verbrennungsrechnung durchgeführt. In Tabelle 3.2 sind die CO_2 -Konzentrationen dargestellt. Neben der Prozesskonfiguration nach Abbildung 1.1 mit feuchter Rezirkulation, sind hier ebenfalls Ergebnisse mit trockener Rauchgasrezirkulation aufgeführt. Gegeben sind jeweils die Werte für Ein- und Ausgangskonzentrationen an CO_2 für Luftfeuerung und Oxy-Fuel-Verbrennung mit Eingangssauerstoffkonzentration von 21 und 40 Vol.-%. Für die vorgesehenen Versuche sind nun repräsentative Konzentrationen festzulegen, die die Sorbenspartikel im Verbrennungsreaktor erfahren können: Den luftgefeuerten Betrieb können Konzentrationen von 0 und 15 Vol.-% CO_2 charakterisieren.

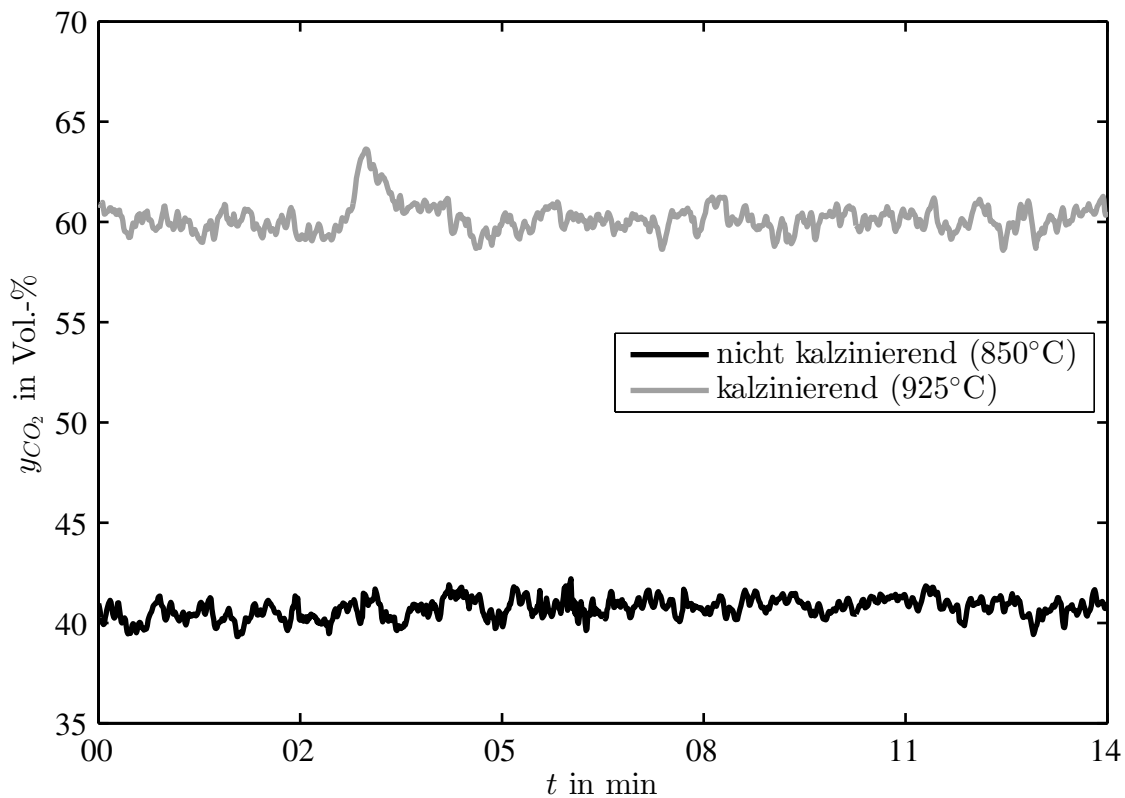


Abbildung 3.4: Charakteristisches Verhalten der CO₂-Konzentration bei kalzinierenden und nicht kalzinierenden Bedingungen

Für den Oxy-Fuel-Prozess werden die CO₂-Konzentrationen von 40, 60 sowie 85 Vol.-% als repräsentativ festgelegt. Dabei stellt 40 Vol.-% die Reaktoreingangskonzentration bei hohen Eingangssauerstoffkonzentrationen dar (siehe die Werte für $y_{O_2, \text{ein}} = 40 \text{ Vol.-%}$). 60 Vol.-% kann die Konzentrationen bei feuchter Rauchgasrezirkulation sowie niedrigen Eingangssauerstoffkonzentrationen abschätzen und der höchste Wert von 85 Vol.-% erfasst den Bereich der CO₂-Ausgangskonzentrationen aus der Feuerung bei trockener Rauchgasrezirkulation sowie geringem Wasserstoffanteil im Brennstoff.

Da die Kombination von CO₂-Konzentration und Reaktortemperatur die Position im Gleichgewichtsdiagramm der Kalzinierung und damit den Reaktionsweg bestimmt, wird hier auch die Temperatur variiert. Es wird der Bereich von 800°C bis 950°C in Abstufungen von je 25 K untersucht. Die sich daraus ergebende Versuchsmatrix lässt sich übersichtlich im Gleichgewichtsdiagramm der Kalzinierungsreaktion darstellen (siehe Abbildung 3.5).

Der Wasserdampfgehalt im Rauchgas ist ebenfalls im Oxy-Fuel-Fall wesentlich verändert. Aus den Ergebnissen der Verbrennungsrechnung zu den Wasserdampfgehalten im Rauchgas in Tabelle 3.3 geht hervor, dass bis zu 30 Vol.-% zu erwarten sind. Aus diesem Grund werden die Versuche bei 40 und 60 Vol.-% CO₂ jeweils ohne und mit Einfluss von Wasser-

Tabelle 3.2: CO₂-Konzentrationen aus der Verbrennungsrechnung nach [83, 44] zu drei Beispieltreibstoffen (siehe B.3 im Anhang)

-	Einheit	Braunkohle		Steinkohle		Anthrazit	
Luftverbrennung (n=1,2)							
$y_{CO_2, ein}$	Vol.-%	0		0		0	
$y_{CO_2, aus}$	Vol.-%	16,96		14,51		15,59	
Oxy-Fuel-Verbrennung							
Rauchgasrezirkulation		feucht	trocken	feucht	trocken	feucht	trocken
$y_{O_2, ein} = 21 \text{ Vol.-%}, n = 1, 2$							
$y_{CO_2, ein}$	Vol.-%	54,8	71,8	52,6	70,8	60,0	73,4
$y_{CO_2, aus}$	Vol.-%	67,1	88,0	64,4	87,3	73,3	90,0
$y_{O_2, ein} = 40 \text{ Vol.-%}, n = 1, 2$							
$y_{CO_2, ein}$	Vol.-%	41,6	50,8	40,0	49,7	45,5	52,9
$y_{CO_2, aus}$	Vol.-%	65,4	78,4	62,6	79,5	71,2	83,2

Tabelle 3.3: H₂O-Konzentrationen im Oxy-Fuel-Fall aus der Verbrennungsrechnung nach [83, 44] zu drei Beispieltreibstoffen (siehe B.3 im Anhang)

-	Einheit	Braunkohle		Steinkohle		Anthrazit	
Rauchgasrezirkulation		feucht	trocken	feucht	trocken	feucht	trocken
$y_{O_2, ein} = 21 \text{ Vol.-%}, n = 1, 2$							
$y_{H_2O, ein}$	Vol.-%	23,7	0	25,7	0	18,3	0
$y_{H_2O, aus}$	Vol.-%	29,1	7,4	31,4	7,1	22,4	4,8
$y_{O_2, ein} = 40 \text{ Vol.-%}, n = 1, 2$							
$y_{H_2O, ein}$	Vol.-%	18,0	0	19,5	0	13,9	0
$y_{H_2O, aus}$	Vol.-%	28,3	14,1	30,5	12,9	21,8	8,8

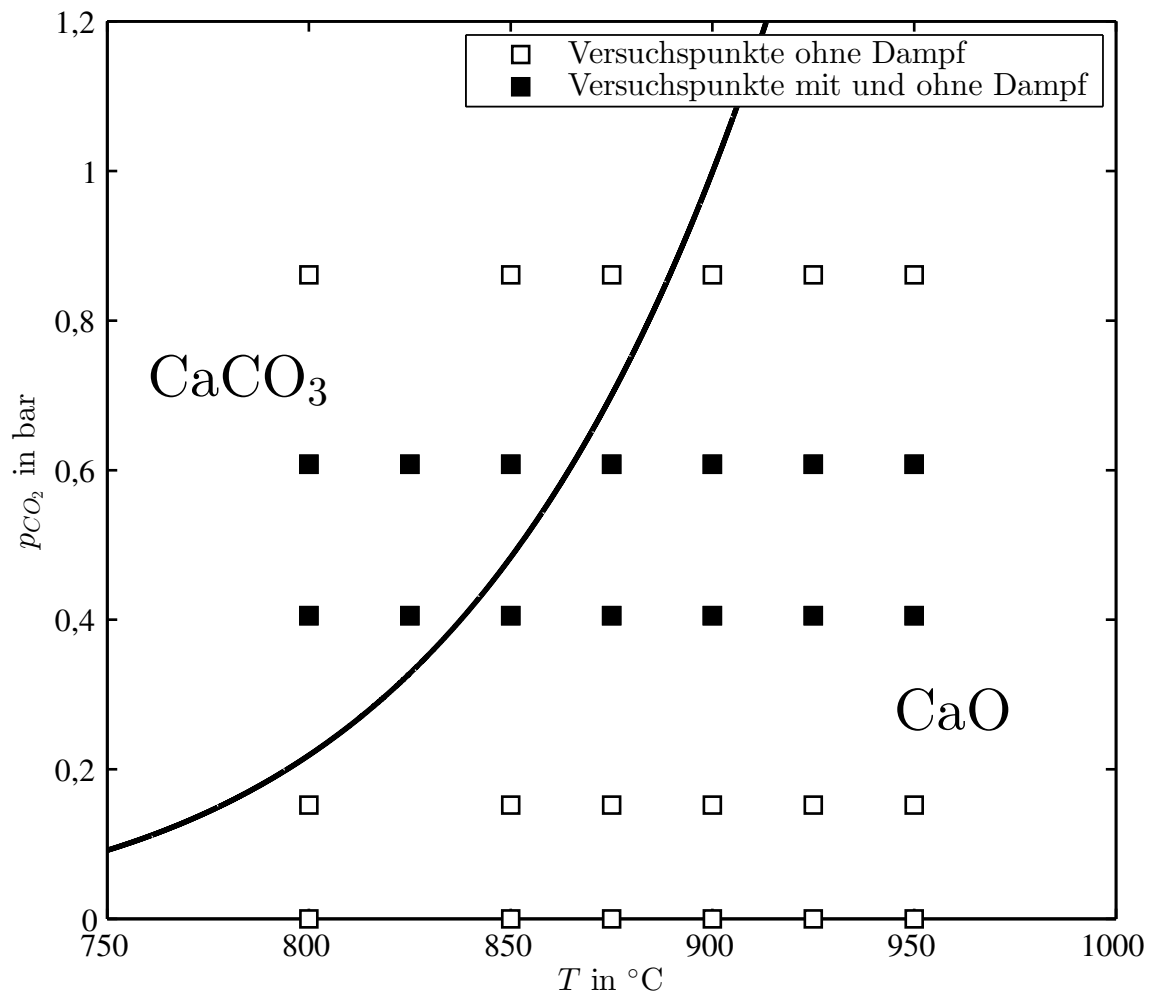


Abbildung 3.5: Übersicht der geplanten Versuchseinstellungen mit und ohne Wasserdampf in Bezug auf das Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion

dampf durchgeführt. Einer Oxy-Fuel-Rauchgasatmosphäre mit 60 *Vol.-%* CO_2 wird dabei ein Wasserdampfanteil von 25 *Vol.-%* zugeordnet, und bei 40 *Vol.-%* CO_2 werden 15 *Vol.-%* H_2O zugegeben. Dabei wird jeweils der entsprechende Stickstoffanteil durch Wasserdampf ersetzt, um die realen CO_2 -Konzentrationen immer jeweils bei 40 oder 60 *Vol.-%* zu halten. In Abbildung 3.5 sind die Versuchseinstellungen in schwarz markiert, die sowohl mit als auch ohne Wasserdampf durchgeführt werden. Alle anderen Versuchsparameter werden konstant gehalten, dazu zählen unter anderem die SO_2 - und die O_2 -Konzentration sowie die Leerrohrgeschwindigkeit im Reaktor. Eine Übersicht hierzu gibt Tabelle 3.4. Während aller Versuche wird die Sauerstoffkonzentration auf 10 *Vol.-%* eingestellt. Somit ist ausreichend O_2 für die Sulfatisierungsreaktion (nach Gleichung 2.4) vorhanden, und dieser Wert bildet eine mittlere Sauerstoffkonzentration in einer Brennkammer ab. Der restliche Anteil am Fluidisierungsgas, der nicht durch O_2 , CO_2 , H_2O oder SO_2 gebildet wird, besteht aus N_2 .

Tabelle 3.4: Übersicht über konstante Versuchseinstellungen

Parameter	Wert	Einheit
y_{SO_2}	3000	<i>ppmv</i>
y_{O_2}	10	<i>Vol.-%</i>
u_0	0,5	$\frac{m}{s}$
M_{Sand}	1,5	<i>kg</i>
M_{Kalk}	5	<i>g</i>

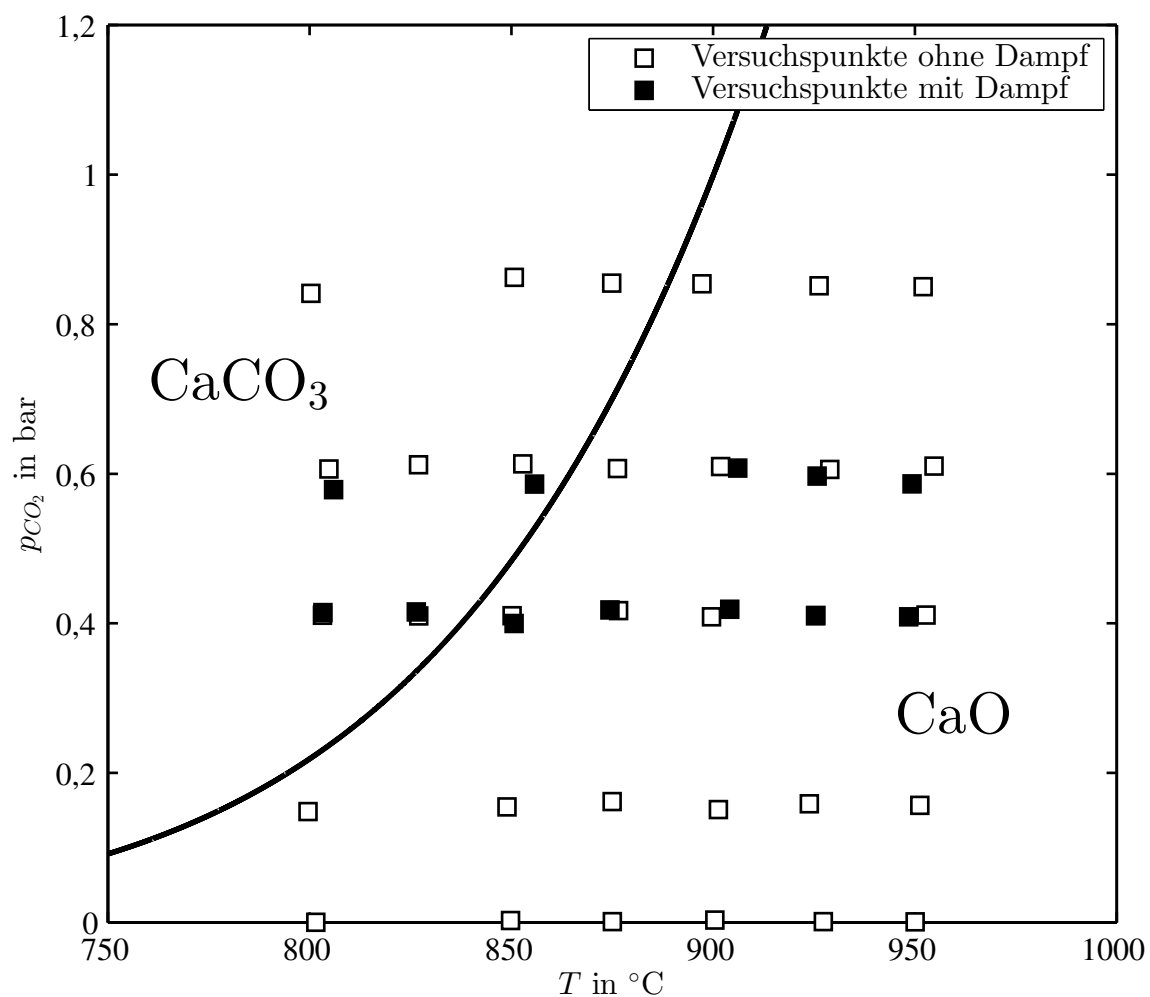


Abbildung 3.6: Darstellung der realisierten Versuchseinstellungen im Bezug auf das Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion

3.3 Ergebnisse

Es wurden 44 verschiedene Versuchseinstellungen untersucht. Dabei konnten die festgelegten Versuchsbedingungen sehr exakt eingestellt werden. Dies wird sichtbar in Abbildung 3.6. Der Vergleich zu den geplanten Versuchseinstellungen (Abbildung 3.5) verdeutlicht die geringen Abweichungen zwischen Versuchsplan und den tatsächlichen Bedingungen bei der Durchführung der Versuche. Alle Versuchseinstellungen sind in den Tabellen B.6 und B.7 im Anhang ausführlich aufgelistet. Die Dauer der Versuche nach Zugabe des Kalksteins variierte je nach dem Verlauf der Reaktivität. Die Mindestdauer ergab sich aus der Zeit, die notwendig ist bis sich die SO_2 -Konzentration wieder stabil auf dem Niveau vor der Kalksteinzugabe befindet und keine Änderung mehr in den Daten am Gasmessgerät sichtbar ist.

3.3.1 Einfluss der CO_2 -Konzentration

Die Gesamtheit der Versuchseinstellungen umfasst sowohl Reaktionen unter kalzinierenden als auch unter karbonatisierenden Bedingungen. Neben der Festlegung durch das Gleichgewicht der Kalzinierung kann eine ablaufende Kalzinierungsreaktion auch durch Beurteilung der CO_2 -Freisetzung unmittelbar nach Zugabe des Kalkstein-Batch erfolgen. Der Verlauf der CO_2 -Konzentration wird für jede Versuchseinstellung beurteilt (siehe Beispiele in Abbildung 3.4). Die Ergebnisse für alle Versuche sind in Abbildung 3.7 gezeigt. Für Punkte, die auf der Karbonatseite liegen, tritt wie erwartet keine Kalzinierung auf. Im kalzinierenden Bereich ist ein eindeutiger Effekt einer schnellen Kalzinierung nur dann sichtbar, wenn die Entfernung zur Gleichgewichtskurve genügend groß ist (etwa 50 K auf der Temperaturachse). Daraus ergibt sich ein Zwischenbereich, in dem zwar eine kalzinierende Atmosphäre vorliegt, aber diese Reaktion offensichtlich nur sehr langsam abläuft. So findet beispielsweise bei 60 Vol.-% (bzw. 0,6 bar CO_2 -Partialdruck) bereits der Versuch bei 875°C in kalzinierender Atmosphäre statt, dennoch ist erst bei 925°C eine schnelle Kalzinierung eindeutig erkennbar. Bei 875°C ist die CO_2 -Freisetzung so langsam, dass die Erhöhung der Konzentration nicht messtechnisch erfasst werden kann. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die Nähe zum Gleichgewicht die Triebkraft und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der Kalzinierung bestimmt.

Die Beurteilung der möglichen Kalzinierung nach Abbildung 3.7 liefert somit eine Einteilung in drei verschiedene Reaktionsbereiche:

- Ein Bereich mit karbonatisierender Atmosphäre:
Es tritt keine Kalzinierung auf.

- Ein Bereich mit kalzinierender Atmosphäre aber ohne sichtbaren Kalzinierungseffekt: Die Kalzinierung tritt auf, ist aber sehr langsam.
- Ein Bereich mit kalzinierender Atmosphäre mit deutlich sichtbarem Kalzinierungseffekt: Die Kalzinierung tritt auf, läuft sehr schnell ab.

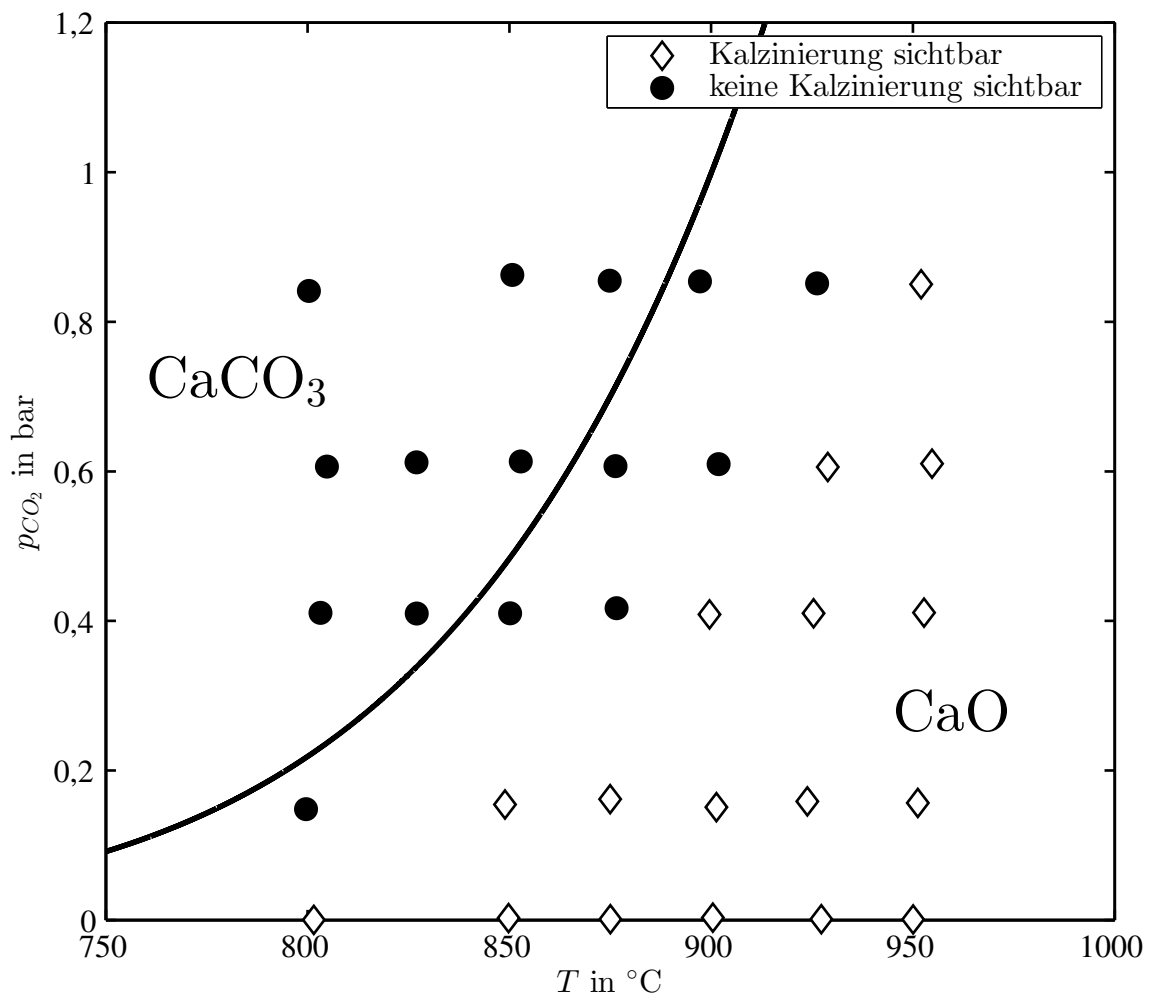


Abbildung 3.7: Beurteilung der sichtbaren Kalzinierung des Kalksteins in Abhängigkeit von CO_2 -Partialdruck und Temperatur

Die Ergebnisse zum Schwefelaufnahmeverhalten sind in Abbildung 3.8 detailliert dargestellt. Für jede CO_2 -Konzentration ist ein Diagramm mit den dazugehörigen Kurven für die verschiedenen Temperaturen angelegt. Es ist festzustellen, dass die maximale Sulfatkonversion bei dem verwendeten Kalkstein mit maximal circa 13 mol-% im Vergleich zu anderen Kalksteinen gering ist (siehe zum Vergleich [23]). Dies ist zum einen auf den gewählten relativ großen Partikeldurchmesser und zum anderen auf die Materialbeschaffenheit zurückzuführen (siehe Tabelle 2.1). Im Umkehrschluss führt dies zu dem positiven

Effekt einer geringen Reaktionsrate im diffusionslimitierten Reaktionsregime, welches eine aussagekräftige Beurteilung der Sulfatisierung der Partikel auch mit kurzen Versuchsdauern ermöglicht, wie die in Abbildung 3.8 betrachteten maximal 20 Minuten. Im Folgenden werden die Verläufe der Sulfatisierungsgrade über die Versuchsdauer diskutiert. Durch eine vergleichende Bewertung der Ergebnisse können die Einflüsse der variierten Parameter aufgezeigt werden.

Bei 0 Vol.-% CO_2 in der Rauchgasatmosphäre ist bei allen Temperaturen ein relativ hoher Sulfatisierungsgrad sichtbar. Bei allen Temperaturen tritt hier eine schnelle Kalzinierung auf, sodass von einer indirekten Schwefelaufnahme ausgegangen werden kann. Die Partikelkonversion erreicht ihr Optimum bei 850 - 875°C. Danach sinkt die Schwefelaufnahme des Sorbens wieder ab. Die Abnahme der Sorbensaktivität bei hohen Temperaturen deckt sich mit Ergebnissen aus der Literatur [4, 9]. Bei 15 Vol.-% CO_2 wird bereits der Einfluss der leicht gestiegenen CO_2 -Konzentration sichtbar. Bei 800°C kann keine ausreichend schnelle Kalzinierung mehr erfolgen, wodurch die Sulfatkonversion stark eingeschränkt ist. Bei allen höheren Temperaturen ist eine ausreichende Kalzinierung möglich, was zu ähnlichen Konversionen führt wie bei 0 Vol.-% CO_2 . Im Bereich der Oxy-Fuel-Bedingungen führen bei 40 Vol.-% CO_2 bereits alle Punkte bis 850°C zu einer geringen Sulfatkonversion von unter 5 mol-%. Dies kann wiederum mit der direkten Schwefeleinbindung oder einer nur sehr langsamen Kalzinierung (siehe Einteilung nach Abbildung 3.7) in Verbindung gebracht werden. Erst ab 900°C befindet man sich hier im Bereich hoher Sorbenskonversion. Ein Sonderfall bildet der Punkt bei 875°C, dessen Konversionskurve in einem Zwischenbereich liegt, obwohl hier keine offensichtliche schnelle Kalzinierung festgestellt wurde (siehe Abbildung 3.7). Die weitere Erhöhung des CO_2 -Anteils im Rauchgasgemisch auf 60 Vol.-% CO_2 hat eine weitere Verschiebung hin zu höheren Temperaturen für eine effiziente Sulfatkonversion zur Folge. Hierbei bilden sich ebenfalls drei Bereiche aus: Ein Bereich mit geringer Sorbenskonversion für die Punkte mit direkter Schwefelaufnahme und jene mit sehr langsamer Kalzinierung bis einschließlich 875°C, ein Zwischenbereich bei 900°C und ein Bereich mit hoher Sulfatkonversion ab 925°C. Wieder ist hier beim Zwischenbereich keine schnelle Kalzinierung sichtbar. Dies schränkt die Schwefeloxideinbindung wie bei 40 Vol.-% CO_2 und 875°C ein. Bei 85 Vol.-% CO_2 rutscht auch der Versuchspunkt bei 900°C in den Bereich geringer Umwandlung. Erst bei 925-950°C sind deutlich höhere Konversionen als bei den niedrigeren Temperaturen zu erkennen, allerdings sind diese im Vergleich niedriger als bei allen anderen CO_2 -Konzentrationen.

Es bleibt festzuhalten, dass in jedem Fall kalzinierende Bedingungen notwendig sind, um eine hohe Kalksteinkonversion zu CaSO_4 zu erreichen. Offensichtlich kann nur so eine ausreichend poröse und damit reaktive Oberfläche zur Sulfatisierung bereitgestellt werden

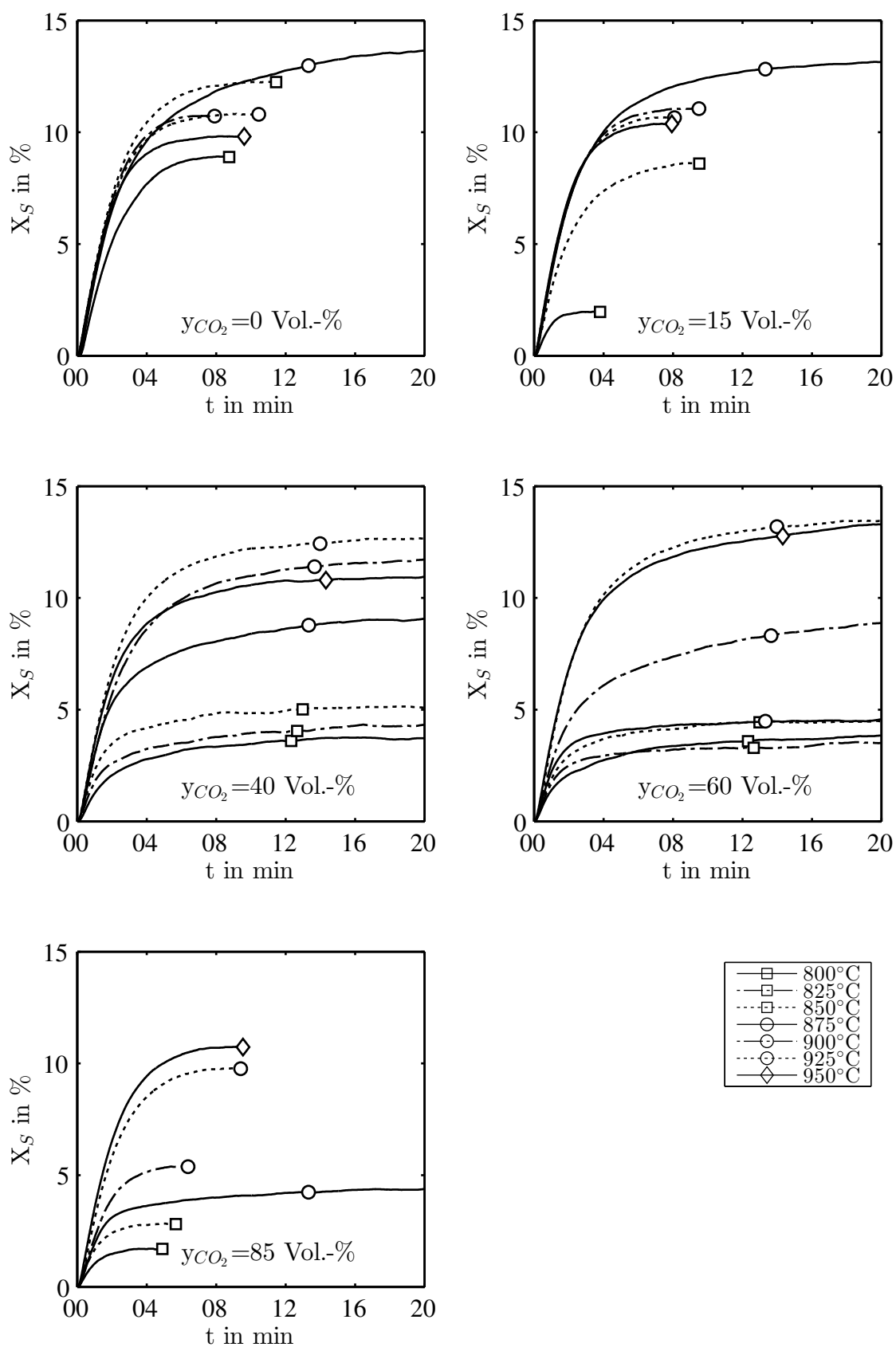


Abbildung 3.8: Sulfatisierung in Abhängigkeit von CO_2 -Konzentration und Temperatur

[93, 37]. Die Notwendigkeit der Kalzinierung führt zur Verschiebung der optimalen Temperaturbereiche für die Schwefelaufnahme: In Übereinstimmung mit Versuchsdaten aus der Literatur [23], sind die bei Luftverbrennung optimalen 850°C im Oxy-Fuel-Fall nicht mehr ausreichend. Bei den hier durchgeführten Versuchen mit trockenem Rauchgasgemisch bei 40 - 85 Vol.-% CO_2 , die den Oxy-Fuel-Betrieb repräsentieren, wurden Temperaturen von 925°C als optimal für die Sulfatisierung des Sorbens ermittelt (vergleiche [23]). Ebenfalls bestätigt werden konnte die Existenz eines Reaktionsbereiches, in dem zwar kalzinierende Bedingungen herrschen, die Kalzinierung aber sehr langsam abläuft, da sich die Atmosphäre sehr nahe am Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion befindet. Nach de Diego et al. [23] kann angenommen werden, dass die Sulfatisierungsreaktion schneller oder gleich schnell

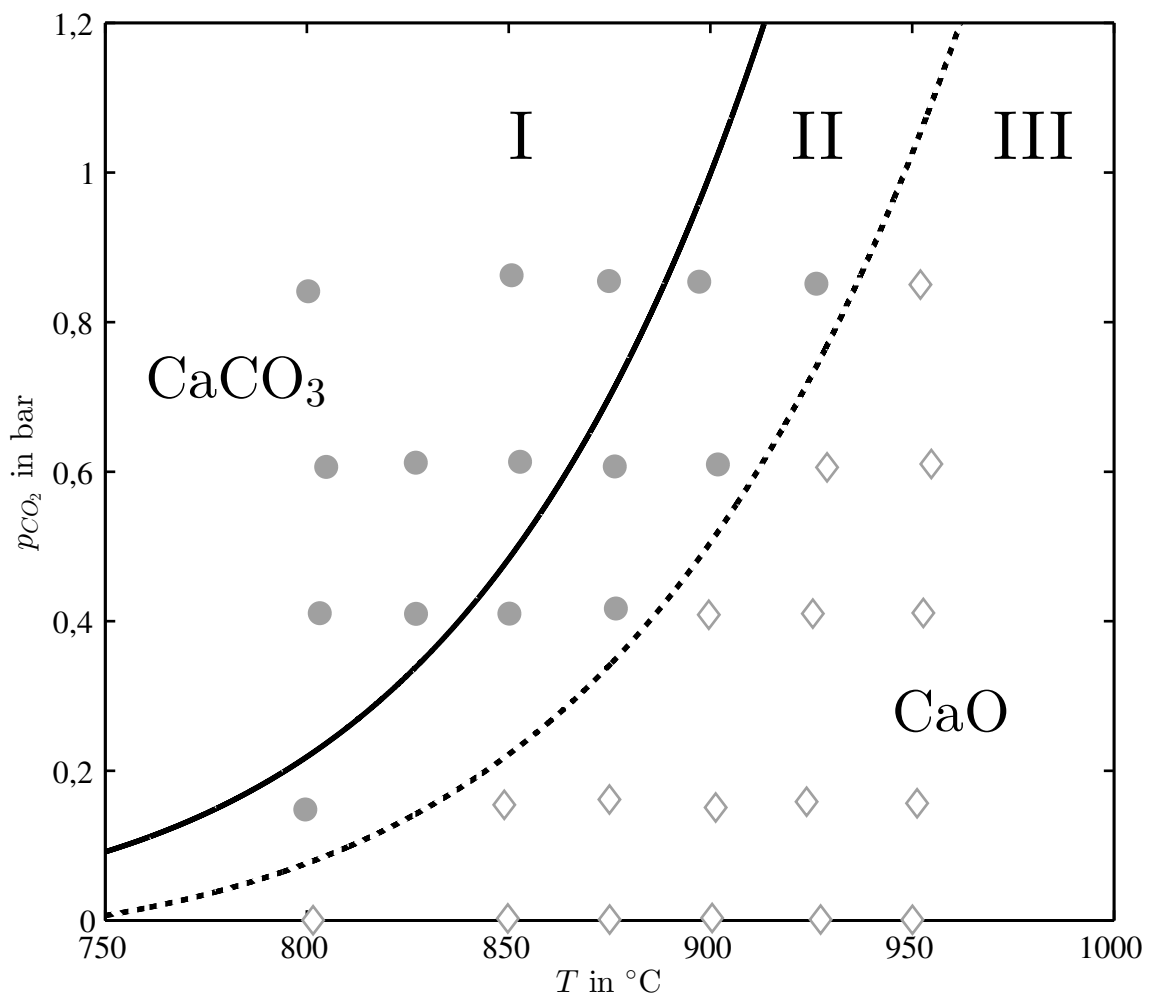


Abbildung 3.9: Einteilung Reaktionsbereiche entsprechend der Ergebnisse ohne Wasserdampf: (I) Ineffiziente Sulfatisierung: karbonatisierende Bedingungen. (II) Zwischenbereich: Sehr langsame Kalzinierung, nicht sichtbar. (III) Effiziente Sulfatisierung: Schnelle, sichtbare Kalzinierung.

abläuft wie die Kalzinierung. Dadurch kann sich nicht die typische poröse und reaktive CaO-Oberfläche eines kalzinierten Partikels ausbilden. Dies schränkt die Sulfatkonversion ein. Wie in Abbildung 3.9 dargestellt, kann der Bereich der kalzinierenden Bedingungen folglich in einen von der Gleichgewichtslinie entfernten Teil mit schneller Kalzinierung und effizienter Schwefeloxideinbindung (Bereich III) und in einen Teil, nahe der Gleichgewichtskurve mit langsamer Kalzinierung und schwacher Sulfatkonversion (Bereich II) eingeteilt werden.

3.3.2 Einfluss von Wasserdampf

Der Einfluss des Wasserdampfs auf das Sorbensverhalten wurde ebenfalls für den Temperaturbereich von 800°C bis 950°C allerdings nur bei den CO_2 -Konzentrationen 40 und 60 Vol.-% CO_2 im Hinblick auf seinen Einfluss auf die Kalzinierung und die damit verbundene Schwefelaufnahme untersucht. Für die Beurteilung der Kalzinierung ist die Auswertung der Verläufe der CO_2 -Konzentrationen während der Versuchsphasen, wie in Abbildung 3.10 dargestellt, erforderlich. Der Vergleich mit den trockenen Versuchen (Abbildung 3.7) zeigt folgendes: Es gibt zwei Punkte (40 Vol.-% CO_2 / 875°C und 60 Vol.-% CO_2 / 900°C), bei denen sich mit Wasserdampf im Rauchgasgemisch signifikant ausgeprägte Kalzinierungseffekte zeigen, die es ohne diesen Dampf nicht gibt. Da diese Punkte sich nun im kalzinierenden Bereich befinden, kann von einer Beschleunigung der Kalzinierungsreaktion ausgegangen werden. Die Veränderung im Kalzinierungsverhalten spiegelt sich auch bei der Auswertung der SO_2 -Einbindung in Abbildung 3.11 wider. Die beiden oben erwähnten Punkte zeigen hier eine erhöhte Sulfatkonversion, die nun im gleichen Bereich der Punkte mit höherer Temperatur liegen. Diese Punkte mit höherer Temperatur zeigen durch die Zugabe von H_2O keine Veränderung in ihrem Verhalten bei der Sulfatisierung. Das heißt, durch die Zugabe von Wasserdampf, der in realen Oxy-Fuel-Feuerungssystemen in signifikantem Ausmaß vorhanden ist, wird eine optimale Sorbensausnutzung bereits bei niedrigeren Temperaturen möglich. In den hier gezeigten Fällen bereits bei 875°C bei 40 Vol.-% CO_2 sowie bei 900°C bei 60 Vol.-% CO_2 . Schlussfolgerung ist, dass das Einbeziehen von Wasserdampf bei der Sorbenscharakterisierung unter Oxy-Fuel-Bedingungen nicht vernachlässigbar ist. In Temperaturbereichen, in denen eine schwache Sulfatkonversion der Partikel erreicht wird, scheint das Niveau der Konversion aller Punkte mit H_2O leicht zu steigen. Daraus folgt, dass die direkte Entschwefelung unter Einfluss von Wasserdampf beschleunigt wird. Die Konversion und die maximalen Reaktionsraten bei indirekt ablaufender SO_2 -Einbindung werden jedoch nicht erreicht.

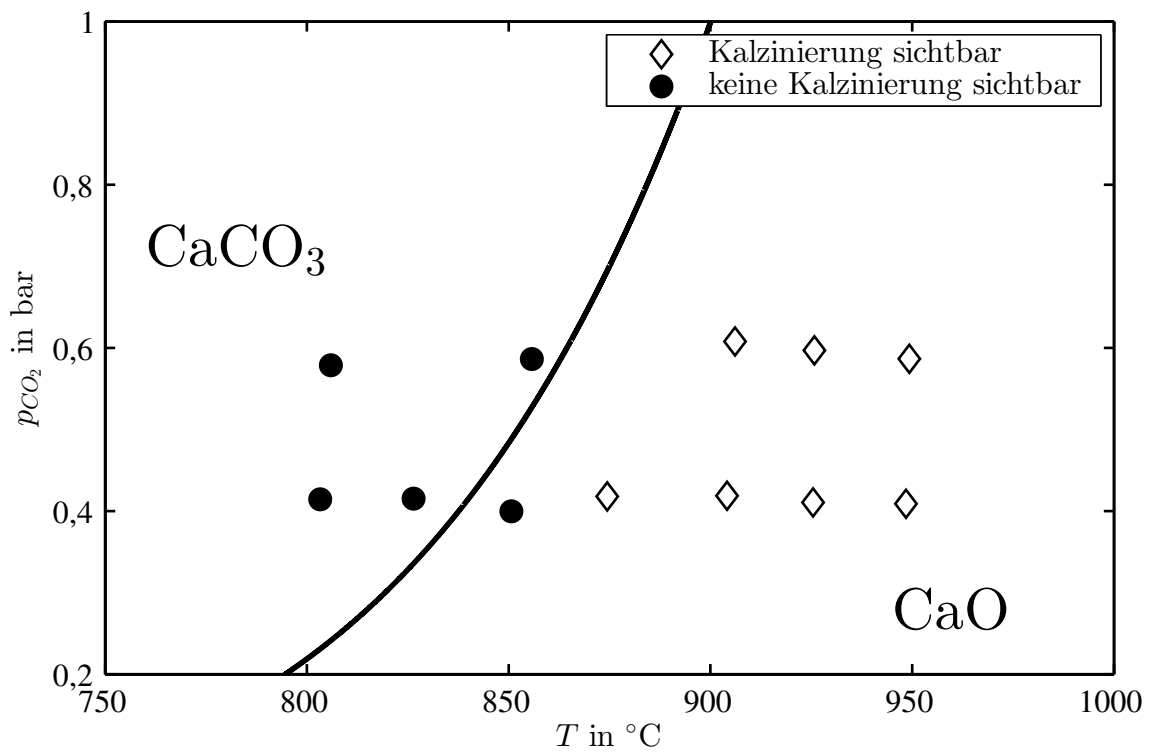


Abbildung 3.10: Beurteilung der sichtbaren Kalzinierung des Kalksteins in Abhängigkeit von CO₂-Partialdruck und Temperatur für Versuche mit Wasserdampf

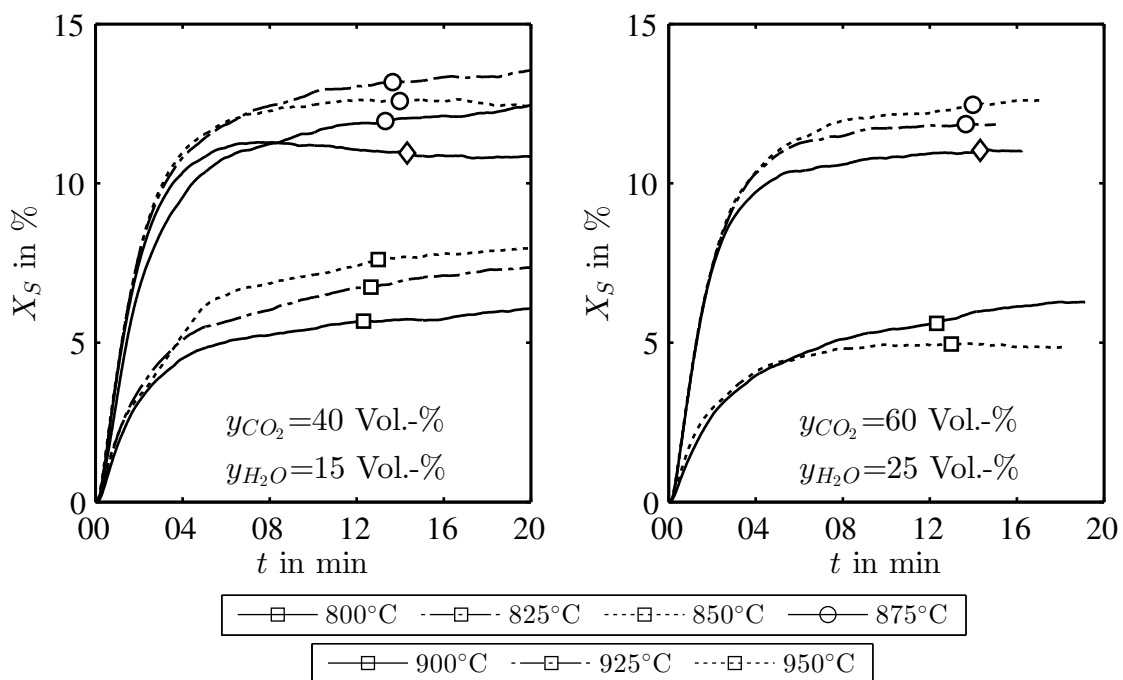


Abbildung 3.11: Sulfatisierung in Abhängigkeit von CO₂-Konzentration und Temperatur unter Einfluss von Wasserdampf

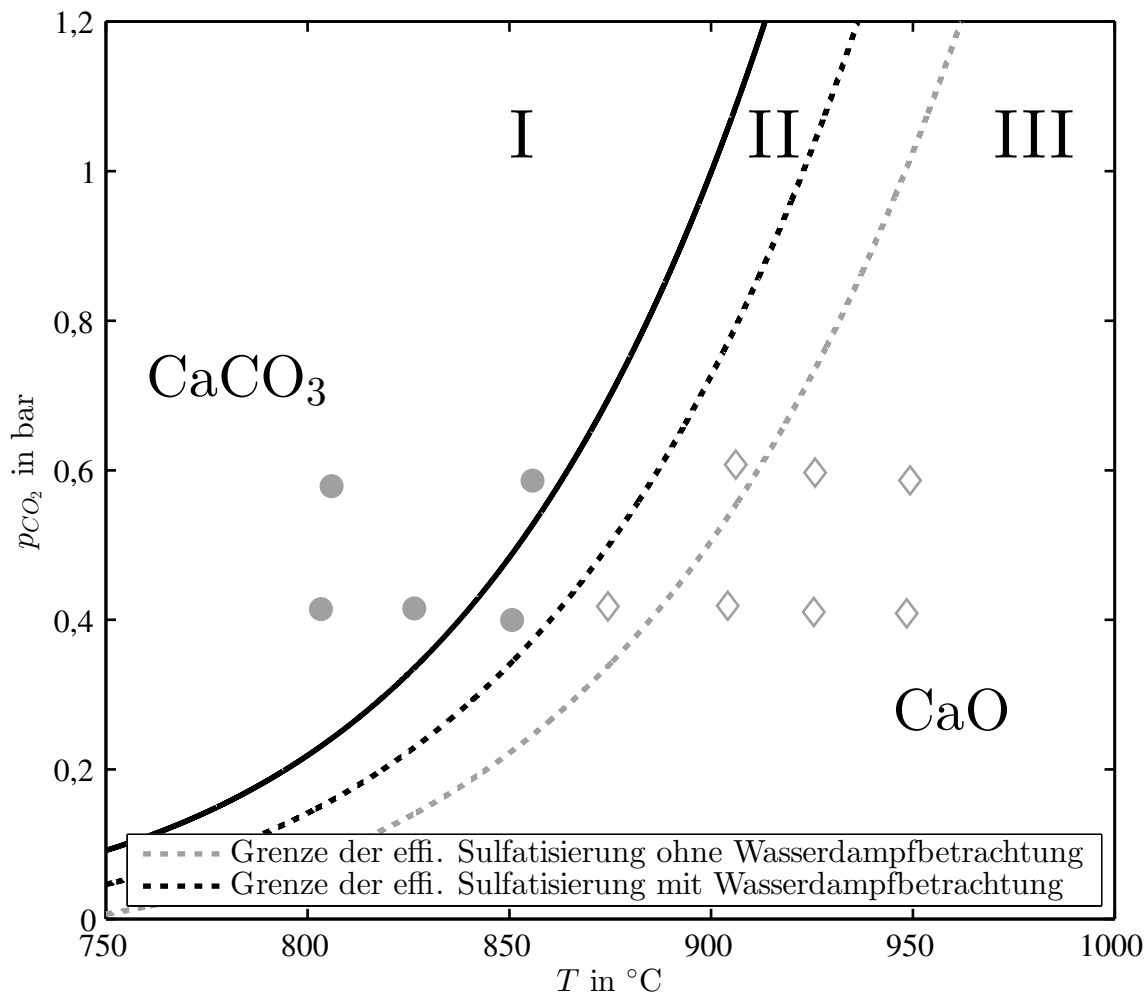


Abbildung 3.12: Verschiebung der Reaktionsbereiche entsprechend der Ergebnisse mit Wasserdampf: (I) Ineffiziente Sulfatisierung: karbonatisierende Bedingungen. (II) Zwischenbereich: Sehr langsame Kalzinierung, nicht sichtbar. (III) Effiziente Sulfatisierung: Schnelle, sichtbare Kalzinierung.

Um den Einfluss des Wasserdampfs zu verdeutlichen, werden die Auswirkungen auf die jeweiligen Punkte in den Reaktionsbereichen aus Abbildung 3.9 erläutert. Im Bereich der direkten Sulfatisierung (Bereich I) wird deutlich, dass sowohl im reaktionsgesteuerten (schnellen) als auch im diffusionslimitierten (langsamen) Regime die Sulfatisierungsgeschwindigkeit und der Umsatz leicht ansteigen mit Wasserdampf, allerdings liegen sie jeweils noch deutlich unter denen bei kalzinierenden Bedingungen. Als Gründe können hier die verbesserte Diffusion durch die CaSO_4 -Produktschicht [90] sowie allgemein die Begünstigung der Freisetzung von CO_2 aus CaCO_3 durch Interaktion mit H_2O respektive H^+ -Ionen [104] angeführt werden.

Keine sichtbare Veränderung des Sulfatisierungsverhaltens ist bei den Versuchseinstellungen in Bereich III aufgetreten. Es ist davon auszugehen, dass die Kalzinierung hier bereits ohne H_2O ausreichend schnell war, um eine signifikant poröse und reaktive CaO -Partikeloberfläche für die Sulfatbildung bereitzustellen.

In Bereich II, dem Bereich langsamer Kalzinierung bei den Versuchen ohne Wasserdampf, ist der größte Effekt durch Zugabe von Wasserdampf zu erkennen. Für gleiche CO_2 -Partialdrücke ist bereits bei niedrigeren Temperaturen eine schnelle Kalzinierung und die damit verbundene effiziente Sulfatisierung vorhanden. Die Grenze dieses Reaktionsbereiches verschiebt sich folglich hin zu niedrigeren Temperaturen, wie in Abbildung 3.12 verdeutlicht. Dieses Verhalten bestätigt die Erkenntnisse aus der Literatur. Wasserdampf ermöglicht eine schnellere Kalzinierung bei niedrigeren Temperaturen aufgrund der Absenkung der notwendigen Aktivierungsenergie [104, 13]. Offensichtlich gibt die Kinetik der Kalzinierungsreaktion die Geschwindigkeit und den Umfang der Sulfatisierung der Partikel vor, und diese wird maßgeblich durch die Rauchgaskomponente H_2O beeinflusst.

3.4 Schlussfolgerungen

Um das Verhalten von Kalkstein als Entschwefelungssorbens in Oxy-Fuel-Wirbelschichtbrennkammern beurteilen zu können, wurden umfangreiche Versuche zur Charakterisierung der Sulfatisierungskinetik beim Übergang von Luft- zu Oxy-Fuel-Feuerungsbedingungen in einer Laborwirbelschichtanlage durchgeführt. Die Einflüsse der Hauptrauchgaskomponenten CO_2 und H_2O wurden untersucht und bewertet. Durch die hohen CO_2 -Partialdrücke im Oxy-Fuel-Fall sind höhere Temperaturen notwendig, um eine kalzinierende Atmosphäre zu schaffen. Diese ist unbedingt notwendig, um eine effiziente Reaktionsgeschwindigkeit mit SO_2 sowie einen hohen Sorbensumsatz zu CaSO_4 erreichen zu können. Die Miteinbeziehung des Wasserdampfes in die Sorbenscharakterisierung zeigt dessen positiven Einfluss auf die Kinetik der Kalzinierung. Die für eine effiziente Schwefeleinbindung notwendigen Temperaturen sind im feuchten Rauchgas deutlich niedriger als im trockenen Rauchgas, somit muss die Komponente Wasserdampf für eine realistische Betrachtung der Sulfatisierung von Kalkstein in Oxy-Fuel-Rauchgasen miteinbezogen werden.

Aus den Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass sich die Oxy-Fuel-ZWSF mit feuchter Rauchgasrezirkulation (nach Abbildung 1.1) gegenüber einer Konfiguration mit trockener Rezirkulation potenziell vorteilhaft hinsichtlich der SO_2 -Abscheidung durch In-situ-Entschwefelung verhält. Höhere Wasserdampfkonzentrationen wirken beschleunigend auf die Kalzinierung in niedrigeren Temperaturbereichen. Des Weiteren sind die CO_2 -Konzentrationen durch hohe Wasserdampfanteile im Rauchgas niedriger. Beides führt zu einer

Absenkung der zu einer effizienten In-situ-Entschwefelung im Oxy-Fuel-Betrieb notwendigen Brennkammertemperatur.

Im Bereich der relevanten CO_2 - und H_2O -Konzentrationen für die Oxy-Fuel-ZWSF wurde der Temperaturbereich von $875\text{-}900^\circ\text{C}$ als optimal für die Schwefeloxideinbindung identifiziert. Hier sind Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz maximal. Diese Feststellungen können zur Planung der mögliche Bereiche der Variation der Brennkammertemperatur für die Versuche in der ZWSF-Pilotanlage miteinbezogen werden.

Kapitel 4

Die In-situ-Entschwefelung in einer Oxy-Fuel-ZWSF mit Steinkohle im Pilotmaßstab

Zum Nachweis der Umsetzbarkeit und Wirtschaftlichkeit des Oxy-Fuel-Prozesses mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung für Steinkohle ist eine möglichst realitätsnahe Untersuchung des gesamten Feuerungsprozesses notwendig. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit Oxy-Fuel-ZWSF Versuche im Pilotmaßstab durchgeführt. Als ein Teilaspekt war die Schwefeloxidreduktion durch kontinuierliche Kalksteinzugabe in die Brennkammer Gegenstand der Untersuchungen. In diesem Kapitel werden zunächst die in der Literatur verfügbaren Erkenntnisse über die Entschwefelung in Oxy-Fuel-Wirbelschichtfeuerungen zusammengefasst, bevor die Versuche an der Universität Stuttgart und die erzielten Ergebnisse vorgestellt werden. Ziel ist es, die Auswirkungen der Veränderungen in der Kalksteinreaktion mit SO_2 unter Oxy-Fuel-Bedingungen nachzuweisen und zu demonstrieren. Die Entschwefelungsleistung und mögliche Auswirkungen auf andere Prozessparameter sind zu beurteilen.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsprojekts ADECOS ZWSF der COORETEC Initiative erzielt und sind im zum Projekt zugehörigen Abschlussbericht veröffentlicht [85]. Weiterhin wurden Teilergebnisse auf Fachkonferenzen vorgestellt [11, 45, 46]. In den Veröffentlichungen bezüglich der Oxy-Fuel-ZWSF-Versuche an der Pilotanlage sind die Ergebnisse hinsichtlich des Entschwefelungsverhaltens beim Einsatz von Kalkstein als Sorbens vom Autor dieser Arbeit aufbereitet, dargestellt und bewertet worden. Dies umfasst sowohl Versuchsdaten aus der Pilotanlage als auch Analysedaten zur chemischen Zusammensetzung der Feststoffe. Die Auswertung weiterer Versuchsdaten erfolgte in Kooperation mit Gerrit Hofbauer, Ko-Autor der genannten Veröffentlichungen.

4.1 Hauptergebnisse relevanter bisheriger Forschungsaktivitäten

In zahlreichen Quellen in der verfügbaren Literatur werden die experimentellen Untersuchungen zum Einsatz von Kalkstein als Entschwefelungssorbens in einer kontinuierlichen Oxy-Fuel-Wirbelschichtfeuerung vorgestellt. Forschungsarbeiten hierzu sind sowohl von Universitäten, Forschungsinstituten als auch von Industrieunternehmen durchgeführt worden. Die verwendeten Versuchsanlagen umfassen dabei eine große Bandbreite an Größen und Konfigurationen. So werden im Rahmen dieser Zusammenfassung Versuchsanlagen mit elektrisch beheizten Reaktoren mit 3 kW_{th} bis hin zu Pilot- und Demonstrationsanlagen mit bis zu 30 MW_{th} betrachtet. Dabei ist eine Differenzierung der erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Art der Rauchgasrezirkulation und des Fluidisierungsregimes erforderlich. In Tabelle 4.1 sind Anlagen mit relevanten veröffentlichten Versuchsergebnissen aufgelistet. Die einfachste Konfiguration einer Versuchsanlage für Wirbelschichtverbrennung im Oxy-Fuel-Betrieb ist die eines Reaktors ohne Rauchgasrezirkulation; dabei wird das Fluidisierungsgas vereinfacht aus Reingasen (meistens nur O_2 und CO_2) entsprechend der einzu-

Tabelle 4.1: Übersicht über Versuchsanlagen zur Oxy-Fuel-Wirbelschichtfeuerung mit in-situ Entschwefelung

Institution	Anlage	Besonderheiten	Quelle
ICB-CSIC	3 kW_{th} BFB	<ul style="list-style-type: none"> • keine Rauchgasrezirkulation • elektrische Beheizung 	[25] [24]
CIRCE	90 kW_{th} BFB	<ul style="list-style-type: none"> • keine Rauchgasrezirkulation 	[68]
VTT	100 kW_{th} CFB	<ul style="list-style-type: none"> • feuchte Rauchgasrezirkulation 	[74]
CanmetENERGY	100 kW_{th} CFB	<ul style="list-style-type: none"> • elektrisch beheizter Reaktor • trockene Rauchgasrezirkulation 	[56] [54]
EVT/TUD	300 kW_{th} CFB	<ul style="list-style-type: none"> • Braunkohlefeuerung • feuchte Rauchgasrezirkulation 	[10]
CanmetENERGY	800 kW_{th} CFB	<ul style="list-style-type: none"> • trockene Rauchgasrezirkulation 	[55] [94]
Alstom	3 MW_{th} CFB	<ul style="list-style-type: none"> • keine Rezirkulation 	[66]
Metso Power	4 MW_{th} CFB	<ul style="list-style-type: none"> • feuchte Rauchgasrezirkulation • integrierter Fließbettkühler 	[97]
CIUDEN	30 MW_{th} CFB	<ul style="list-style-type: none"> • feuchte Rauchgasrezirkulation • integrierter Fließbettkühler 	[39]

stellenden Eingangssauerstoffkonzentration zusammengemischt. Nach diesem Prinzip wurden Verbrennungsversuche mit In-situ-Entschwefelung am CSIC in Zaragoza, Spanien an einem Laborreaktor (3 kW_{th}) durchgeführt [25, 24]. Im Luftbetrieb konnte dabei die optimale Brennkammertemperatur von 850°C für die In-situ-Entschwefelung bestätigt werden, während unter Oxy-Fuel-Bedingungen ($35 \text{ Vol.}\% \text{ O}_2$, $65 \text{ Vol.}\% \text{ CO}_2$) das Optimum bei einer leicht niedrigeren SO_2 -Einbindung im Bereich von $900 - 925^\circ\text{C}$ gefunden wurde. Bei weiteren Versuchen in einer größeren stationären 90 kW_{th} Wirbelschicht wird ebenfalls die notwendige Brennkammertemperatur zur effizienten Sulfatisierung im Bereich über 900°C vermutet [68]. Dieser Temperaturbereich deckt sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 3 ohne die Betrachtung von Wasserdampf. Folglich kann angenommen werden, dass der entstehende Wasserdampf ohne den Anteil aus dem Rezirkulationsgas bei Eingangssauerstoffkonzentrationen von $25 - 40 \text{ Vol.}\%$ nicht ausreicht, um einen positiven Effekt auf die Schwefeloxideinbindung unter kalzinierenden Bedingungen zu verursachen. Neben der Vernachlässigung des Wasserdampfs im Fluidisierungsgas fehlt ebenfalls die Komponente SO_2 , das heißt, die auftretenden Konzentrationen an Schwefeldioxid in der Brennkammer sind niedriger als in realen Systemen mit Rauchgasrezirkulation. Dies führt unmittelbar zu niedrigeren Reaktionsraten an den Oberflächen der Sorbenspartikel (siehe dazu Kapitel 3.1.2).

Die nächste Kategorie von Versuchsanlagen für Oxy-Fuel-Wirbelschichtversuche, die den Feuerungsprozess realitätsnah darstellen kann, ist der Verbrennungsreaktor mit der Möglichkeit einen Teilstrom der Rauchgase zu rezirkulieren. Dabei lässt sich die Art der Rauchgasrezirkulation in feuchte (bei hoher Temperatur, um Kondensation der Wasserdampfanteile im Rauchgas zu verhindern) und trockene Rezirkulation (der im Rauchgas enthaltene Wasserdampf wird vor dem Rezirkulationsgebläse kondensiert) einteilen. Die beiden Versuchsanlagen von CanmetENERGY mit trockener Rezirkulation zeigen übereinstimmend, dass bei Temperaturen von 850°C der direkte Entschwefelungsmechanismus mit einer SO_2 -Reduktion (η_s) von $40 - 77 \%$ sehr ineffizient ist gegenüber fast 90% im Fall von kalzinierenden Bedingungen bei 950°C . In den zugehörigen Veröffentlichungen [94] werden auch die Probleme beim Anlagenbetrieb mit integrierter Rauchgaskondensation deutlich: Angriffe auf das Kondensatormaterial durch das korrosive Kondensat schränken die Verfügbarkeit der Versuchsanlage ein.

Die realistischere Option für kommerzielle Oxy-Fuel-Wirbelschichtanlagen ist die Rezirkulation feuchter Rauchgase bei hohen Temperaturen (vergleiche Kapitel 1.2.1). Alle veröffentlichten Ergebnisse aus Versuchsanlagen vom Pilot- bis zum Demonstrationsmaßstab in dieser Konfiguration (siehe Tabelle 4.1) zeigen, dass eine effiziente Entschwefelung von $> 90\%$ in einer Oxy-Fuel-ZWSF erreichbar ist. Gómez et al. [39] haben in Versuchen an

der 30 MW_{th} ZWSF von CIUDEN in Spanien die In-situ-Entschwefelung bei Oxy-Fuel-gefeuerter Brennkammer für einen breiten Temperaturbereich untersucht und schlussfolgern, dass der optimale Betriebsbereich hinsichtlich der Schwefeloxideinbindung zwischen 880 °C und 900 °C liegt. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen aus der Sorbenscharakterisierung unter Wasserdampfeinfluss aus Kapitel 3.

Die in der offenen Literatur beschriebenen Versuchsergebnisse erbringen den Nachweis, dass die In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein in Wirbelschichtkesseln auch im Oxy-Fuel-Fall ein effizientes Verfahren zur SO_2 -Reduktion im Rauchgas darstellt. Es sind demnach jedoch wesentlich höhere Brennkammertemperaturen als im Falle der Luftverbrennung nötig. Die Betrachtung mit trockenem Fluidisierungsgas kann den positiven Effekt der hohen H_2O -Partialdrücke nicht miteinbeziehen und führt zu der unvollständigen Schlussfolgerung von zu hohen optimalen Brennkammertemperaturen.

Die nachfolgend beschriebenen Arbeiten zu den Versuchen in der 150 kW_{th} -Pilotanlage an der Universität Stuttgart sollen diese Erkenntnisse ergänzen. Durch diese Versuche wird ein detaillierter Vergleich der Entschwefelungsleistungen in einem breiten Temperaturspektrum im Fall der Luftverbrennung als auch im Oxy-Fuel-Fall bei konstanten Randbedingungen angestrebt. Des Weiteren finden sich in der verfügbaren Literatur nur wenige Informationen über das Sorbensverhalten als Bestandteil des Bettmaterials. Im Rahmen dieser Arbeit wird auch die chemische Zusammensetzung und damit die Konversion der Sorbenspartikel im Bett im Fokus stehen. So ist eine umfassende Bewertung des Sorbensverhaltens beim Übergang von der luftgefeuerten Wirbelschichtverbrennung hin zur Oxy-Fuel-Feuerung möglich.

4.2 150 kW_{th} ZWSF Pilotanlage an der Universität Stuttgart

Die für die Oxy-Fuel-Verbrennung verwendete ZWSF-Versuchsanlage ist Teil einer Konfiguration aus drei Wirbelschichtreaktoren. Sie bietet verschiedene Möglichkeiten zur Kopplung von Gas- und Feststoffströmen. So ist die Abbildung komplexer verfahrenstechnischer Prozesse mit zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren möglich, wie etwa die sorptionsunterstützte Biomassereformierung [42] oder der Calcium-Looping Prozess zur CO_2 -Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen [28, 41]. Der Reaktor, der in diesen Prozessen zur Regenerierung des Sorbens verwendet wird, kann auch im Einzelbetrieb zur ZWSF-Verbrennung genutzt werden. Neben der Verbrennung mit Luft ist auch die Oxy-Fuel-Verbrennung möglich. Das Grundkonzept der Konfiguration dieses Pilotreaktors ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Wirbelschichtbrennkammer hat eine Höhe von 10 m und ist mit Feuerfestbeton ausge-

mauert. Die ausgetragenen Feststoffpartikel werden in einem ebenfalls mit Feuerfestbeton ausgemauerten Zyklon vom Gas getrennt und über einen Siphon wieder zurück in die Brennkammer geführt.

Das Fluidisierungsgas kann entweder aus Luft, sauerstoffangereicherter Luft oder aus einem Gemisch aus Sauerstoff und rezirkuliertem Rauchgas bestehen. Neben der Stufung des Gesamtfluidisierungsgases auf drei Ebenen, kann in jeder Gasstufe gesondert der Sauerstoffgehalt angepasst werden. Der verwendete Sauerstoff besitzt eine Reinheit von 99,5 Vol.-% und wird aus einem Tank mithilfe von elektronisch angesteuerten Massendurchflussreglern dosiert. Die Fluidisierung des Siphons kann entweder mit Luft oder mit reinem CO₂ erfolgen.

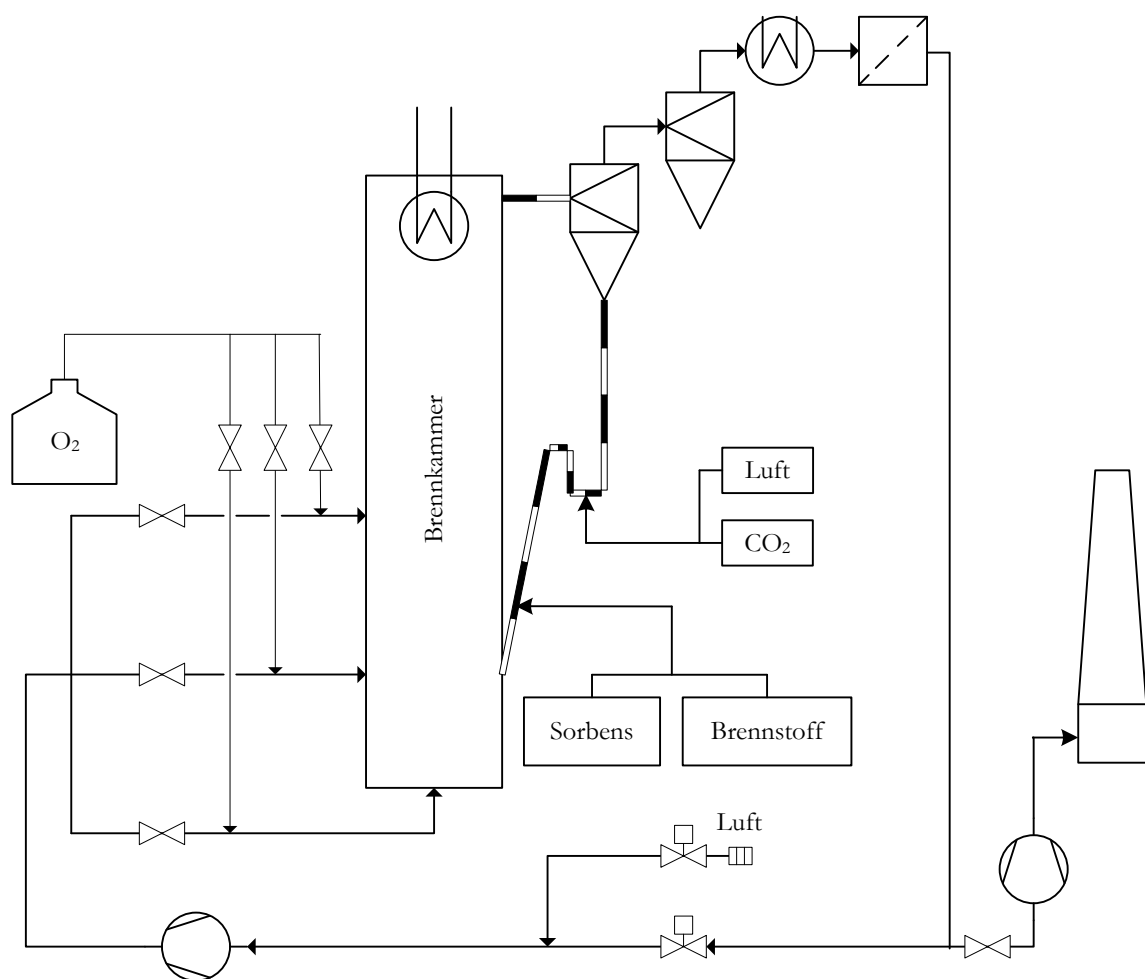


Abbildung 4.1: Anlagenschema 150 kW_{th} ZWSF-Pilotanlage mit Rauchgasrezirkulation

Die Feststoffzugabe in die Brennkammer erfolgt über zwei gravimetrisch geregelte Dosiergeräte, eines für Steinkohle und eines für natürlichen Kalkstein als Sorbens zur Entschwefelung.

Das Rauchgas, welches den Zyklon verlässt, enthält stets einen Anteil an feinen Partikeln. Ein Großteil dieser Flugasche wird im nachgeschalteten Sekundärzyklon abgeschieden. Nach der Abkühlung der Rauchgase auf 200 - 250°C im angeschlossenen Gaskühler, werden die restlichen im Rauchgas befindlichen Partikel im Gewebefilter zurückgehalten. So kann das gefilterte Rauchgas entweder durch das Saugzuggebläse und den angeschlossenen Kamin in die Umgebung geleitet werden oder es kann im Oxy-Fuel-Betrieb teilweise rezirkuliert werden.

Durch die Regelbarkeit des Frischluft- bzw. Rezirkulationsgebläses sowie die flexible Dosierung des Sauerstoff- und Brennstoffstroms kann ein weites Spektrum an Verbrennungsparametern, wie zum Beispiel Sauerstoffüberschuss und Eingangssauerstoffkonzentration, eingestellt werden. Einen weiteren Parameter, den es zu untersuchen gilt, ist die Brennkammertemperatur. Da in der Pilotanlage am IFK kein Fließbettkühler eingebaut ist, um die Reaktortemperatur einstellen zu können, kann durch stufenlos verstellbare Kühlstäbe, die von oben in den Reaktor eingeführt werden, die Wärmeabfuhr und damit die Temperatur in der Brennkammer geregelt werden.

4.2.1 Kontinuierliche Messtechnik

Die kontinuierliche Messtechnik umfasst die für die Prozessbeschreibung und Prozesskontrolle notwendigen Sensoren, die direkt an das Prozessleitsystem angeschlossen sind und diesem kontinuierlich ein Signal mit dem aktuellen Messwert übermitteln. An der ZWSF Pilotanlage sind dies Temperatursensoren, Drucksensoren, Volumenstrommesseinrichtungen, die Differentialwaage des Feststoffdosiersystems sowie die Online-Analyse der Rauchgasbestandteile. Als Gesamtübersicht über die installierte Sensorik dient die detaillierte Gesamtanlagendarstellung in Abbildung A.3 in Anhang A.

Zahlreiche Druck- und Temperatursensoren sind entlang des Gasweges, in der Brennkammer und in der Feststoffrückführung installiert. Zur Temperaturmessung werden Thermoelemente vom Typ N mit einem Messbereich von 0 - 1100°C eingesetzt. Die Druckmessung erfolgt mit Relativdrucksensoren der Firma First Sensor AG. Diese haben je nach Position im Gasweg beziehungsweise im Reaktor unterschiedliche Messbereiche. Um Temperatur- und Druckprofile entlang der Brennkammerhöhe darstellen zu können, sind im Brennkammerbereich mehrere Thermoelemente und Drucksensoren über die Gesamtreaktorhöhe verteilt angebracht. Deren Positionierung kann Tabelle A.3 in Anhang A entnommen werden.

Zur Messung der Gasvolumenströme sind im System vier Flügelradanemometer verbaut. Im Zustrom zur Brennkammer wird der Gesamtluft- beziehungsweise Gesamtrezirkulationsgasvolumenstrom sowie die Teilgasvolumenströme in der Sekundär- und Tertiärluftebene gemessen. Zusätzlich wird der Rauchgasstrom nach dem Gewebefilter erfasst. Das bedeutet für den Fall der Oxy-Fuel-Feuerung, dass der Abgasstrom, der die Anlage durch den Saugzug verlässt, sich aus Subtraktion von Rauchgas (gemessen nach Gewebefilter) und Rezirkulationsgas (gemessen nach dem Rezirkulationsgebläse) berechnet.

Die Feststoffströme in die Brennkammer werden durch die Dosiereinrichtungen der Firma Gericke gravimetrisch dosiert. Die Massenströme an Kalkstein und Brennstoff werden exakt geregelt und an das Prozessleitsystem übermittelt. Die Erfassung der Ascheströme dagegen erfolgt nicht kontinuierlich: Die Auffangbehälter unter dem Sekundärzyklon und am Filter werden regelmäßig entleert und die Masse abgewogen. So können Richtwerte für die Ascheströme und die Aschenstromaufteilung ermittelt werden.

Die Messung der Rauchgaszusammensetzung erfolgt in beiden Verbrennungsmodi an der gleichen Stelle im Rauchgasstrang. Zwischen Gaskühler und Filter befinden sich zum einen eine Lambdasonde (Nernstsonde) zur Bestimmung des feuchten Sauerstoffgehalts im Rauchgas, sowie die Absaugung eines kleinen Teilgasstroms zur kontinuierlichen Gasanalyse (Aufbau siehe Abbildung A.1). Hier werden mittels eines Online-Gasanalysators vom Typ El3020 der Firma ABB die trockenen Rauchgaskonzentrationen von O_2 , CO_2 , CO , SO_2 ermittelt. Detaillierte Informationen zu Messprinzipien der einzelnen Gaskomponenten sowie zu Genauigkeiten und den eingesetzten Kalibriergasen sind in Tabelle A.1 und A.2 im Anhang aufgelistet. Die von der Gasmesseinrichtung an das Prozessleitsystem übermittelten Werte werden im Sekundenintervall aufgezeichnet. Vor Versuchsbeginn werden die Analysatoren mit geeignetem Prüfgas kalibriert und regelmäßig während der Versuche überprüft, um eventuelle Abweichungen zu minimieren.

4.2.2 Feststoffprobenahme und -analyse

Neben der Beschreibung des Verbrennungsverhaltens durch die kontinuierliche Messtechnik ist auch das Ascheverhalten und der Ausbrand entscheidend, um einen Verbrennungsprozess vollständig zu charakterisieren. Dazu wird während der stabilen Versuchsphasen sowohl die Flugasche (der Feststoff, der mit dem Rauchgas den Reaktor verlässt) als auch das zirkulierende Bettmaterial beprobt.

Um eine Separierung der Flugaschebestandteile vor der Probenahme zu verhindern, muss eine repräsentative Probe zwischen Zyklon und dem nachgeschalteten Sekundärzyklon genommen werden. Dazu wird an dieser Stelle ein feststoffbeladener Teilstrom des heißen

Rauchgases abgesaugt. In einem angeschlossenen Zyklon und Filter wird der Feststoff über eine festgelegte Dauer abgeschieden und gesammelt.

Zur Beprobung des umlaufenden Bettmaterials wird am unteren Ende des Siphons ein Ablasskugelhahn so lange geöffnet bis sich frisches (repräsentatives) Material aus dem Prozess im Ablassrohr befindet. Dieses kühlt im Rohr bei nun wieder geschlossenem Kugelhahn unter Luftabschluss ab und kann danach in Probengläser abgefüllt werden. Im Gegensatz zur kontinuierlich über den Versuchszeitraum gesammelten Flugstaubprobe, wird die Bettmaterialprobe jeweils am Ende eines stabilen Versuchspunktes genommen. Eine schematische Darstellung der beiden Probenahmeverrichtungen ist in Abbildung A.2 im Anhang dargestellt.

Die gesammelten Ascheproben werden im IFK-eigenen Labor auf ihre Zusammensetzung hin untersucht: Der Gehalt an organischem und anorganischem Kohlenstoff wird mittels temperaturabhängiger Differenzierung in Anlehnung an DIN 19539 [29] in einem Kohlenstoffanalysator des Typs RC 612 der Firma LECO durchgeführt. Dabei umfasst der organische Kohlenstoff (TOC) sowohl den organisch gebundenen als auch den elementaren Kohlenstoff. Es kann davon ausgegangen werden, dass der anorganisch vorliegende Kohlenstoff (TIC) als Karbonat vorliegt. Daher wird dieser ebenfalls als CO_2 -Gehalt angegeben. Die weiteren Hauptelemente der Brennstoffaschen werden nach einem von Mikrowellen induzierten Druckaufschluss in Salpeter- und Flusssäure mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) nach DIN 51729-11 [33] bestimmt.

4.3 Versuchsdurchführung

Die experimentellen Untersuchungen an der Pilotanlage werden in Versuchskampagnen mit einer Dauer von jeweils einer Woche eingeteilt. Die Versuchsanlage wird während dieser Periode im Dreischichtbetrieb gefahren. Vor dem Beginn der Versuchszeiträume wird der Wirbelschichtreaktor mit Hilfe eines Erdgasbrenners bis auf $600 - 700^\circ\text{C}$ aufgeheizt, um so Bedingungen zur Zündung von festem Brennstoff sicherzustellen. Die weitere Aufheizung findet danach durch die Verbrennung von Holzpellets im Sandbett statt, bis schließlich bei Temperaturen von über 800°C die Steinkohleverbrennung starten kann. Bei den hier vorgestellten Versuchen wurde die kolumbianische Steinkohle aus der Mine „El Cerrejon“ verwendet. Diese hoch volatile Steinkohle wird als Importkohle in deutschen Kohlekraftwerken zur Stromerzeugung verwendet. Die Brennstoffanalyse ergibt die Zusammensetzung in Tabelle 4.2 (für die Aschezusammensetzung siehe Tabelle B.2 im Anhang). In der Vorbereitungsphase zu den Versuchen wurde der Brennstoff auf eine Korngröße kleiner als 5 mm gebrochen. Die Verteilung der Partikelgrößen der Kohle sowie aller weiterer eingesetzten

Tabelle 4.2: Zusammensetzung Steinkohle „El Cerrejon“ (bestimmt nach DIN 51718 [30], DIN 51719 [31], DIN 51720 [32], DIN 51732 [34], DIN 51900 [35])

Kurzanalyse				Elementaranalyse			
	Zustand	Einheit	Anteil		Zustand	Einheit	Anteil
Feuchte	roh	Ma.-%	9,40	C	waf	Ma.-%	80,31
Flüchtige	waf	Ma.-%	40,27	H	waf	Ma.-%	5,29
Asche	wf	Ma.-%	9,61	N	waf	Ma.-%	1,91
				S	waf	Ma.-%	0,61
oberer und unterer Heizwert							
H_o	roh	$\frac{MJ}{kg}$	27,4	H_u	roh	$\frac{MJ}{kg}$	26,2

Feststoffe ist in Abbildung B.1 zu sehen. Eine wichtige Eigenschaft des Versuchsreaktors ist die Flexibilität hinsichtlich des Verbrennungsmodus, das heißt, sowohl Untersuchungen zur Oxy-Fuel- als auch zur Luftverbrennung sind möglich. Dies schafft die Möglichkeit zum direkten Vergleich des Verbrennungsverhaltens in beiden Modi. Nach dem Start der Anlage und der erfolgreichen Aufheizung im Luftverbrennungsbetrieb kann nun sehr einfach auf reinen Sauerstoff als Oxidationsmittel mit teilweiser Rauchgasrezirkulation umgestellt werden: Zunächst wird die durch das Gebläse bereitgestellte Verbrennungsluft soweit mit reinem Sauerstoff angereichert, dass dieser laut Verbrennungsrechnung alleine ausreicht, um den Brennstoff umzusetzen. Nun kann die Gaszufuhr zum Gebläse von Umgebungsluft auf Rezirkulationsgas umgestellt werden (siehe Abbildung 4.1). Im Oxy-Fuel-Betrieb wird dazu der Siphon mit technischem CO₂ anstatt mit Luft fluidisiert, da hier kein rezirkuliertes Rauchgas eingebracht werden kann. Im weiteren Betrieb werden die Rohrleitungen für das Rezirkulationsgas aufgeheizt um im stabilen Betrieb im Bereich von 180-220°C zu fahren. So ist es möglich, Kondensation von Wasserdampf und Schwefelsäure zu verhindern und die damit verbundenen Korrosionserscheinungen zu vermeiden. In einem letzten Schritt hin zu einer stabilen Oxy-Fuel-Feuerung wird der Druck im ZWSF-System leicht erhöht. Das Ziel dieser Maßnahme ist es, alle Komponenten einschließlich des Gewebefilters in leichtem Überdruck zu betreiben, um eine Verdünnung des Oxy-Fuel-Rauchgases durch Falschluff zu vermeiden.

In den ersten Versuchen mit Oxy-Fuel-Feuerung - noch ohne die Zugabe von Entschwefelungsadditiv - konnte der Oxy-Fuel-Prozess mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung mit feuchter Rauchgasrezirkulation erfolgreich im Pilotmaßstab demonstriert werden [45]. Stabiler Feuerungsbetrieb bei Eingangssauerstoffkonzentrationen von bis zu 36 Vol.-% wur-

den bei verschiedenen Rauchgassauerstoffkonzentrationen und Brennkammertemperaturen realisiert [47]. Damit wurde die Flexibilität der Versuchsanlage hinsichtlich verschiedener Eingangssauerstoffkonzentrationen, Restsauerstoffkonzentrationen und Brennkammertemperaturen unter Beweis gestellt. Dies unterstützt weiterhin die These, dass der Oxy-Fuel-ZWSF-Prozess mögliche Vorteile hinsichtlich der CO_2 -Abscheidung gegenüber dem Staubfeuerungsprozess bietet, da höhere Eingangssauerstoffkonzentrationen und damit relativ geringe Rezirkulationsgasströme ermöglicht werden (siehe Kapitel 1.2.2). Des Weiteren wurden im Rauchgas hohe CO_2 -Konzentrationen von bis zu 90 *Vol.-%*, *tr* gemessen.

Für Details hinsichtlich des Verbrennungsverhaltens, der Stabilität der Verbrennung, des Ausbrandes oder des Verhaltens der Stickoxid- beziehungsweise Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen sei hier auf weitere Arbeiten verwiesen [46, 85].

Den nächsten Untersuchungsschwerpunkt der Versuche an der Pilotanlage bildete die In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein in der Oxy-Fuel-ZWSF-Brennkammer. Die Aufgabe der Versuche ist die Demonstration einer effizienten SO_2 -Abscheidung in der Oxy-Fuel-ZWSF. Es soll der Nachweis erbracht werden, dass dieser spezifische Vorteil von Wirbelschichtfeuerungen auch unter Oxy-Fuel-Bedingungen erhalten bleibt. Der Versuchsplan umfasst daher sowohl Oxy-Fuel-Versuche als auch Entschwefelungsversuche mit Luftfeuerung zu Vergleichszwecken. Die Ergebnisse aus Kapitel 3 zeigen, dass beim Übergang von Luft- zu Oxy-Fuel-Bedingungen die Brennkammertemperatur der entscheidende zu variierende Parameter ist, um die Sulfatisierung des Kalksteins zu beeinflussen. Um die optimalen Betriebsbereiche zu identifizieren, wird daher die Brennkammertemperatur im Bereich von 850°C bis 910°C in drei Stufen verändert. Daraus ergibt sich eine Versuchsmatrix mit 6 Versuchspunkten, wie in Tabelle 4.3 dargestellt. Die den Versuchspunkt definierende Tem-

Tabelle 4.3: Versuchsmatrix

Nr.	Verbrennungsmodus	T_{BK}	Nr.	Verbrennungsmodus	T_{BK}
1	Luftverbrennung	850°C	4	Oxy-Fuel	850°C
2	Luftverbrennung	880°C	5	Oxy-Fuel	880°C
3	Luftverbrennung	910°C	6	Oxy-Fuel	910°C

peratur wird im realen Anlagenbetrieb durch den Wert des Thermoelementes TS 345 (siehe Anlagenschema in Abbildung A.1) repräsentiert, da diese Temperatur eine mittlere Reaktortemperatur widerspiegelt. Alle weiteren Parameter werden konstant gehalten, um die Vergleichbarkeit der Versuchseinstellungen untereinander zu gewährleisten. Einen Überblick dazu gibt Tabelle 4.4. Für alle Versuchseinstellungen wird eine Fluidisierungsgeschwindigkeit

Tabelle 4.4: stabile Versuchsparameter

Größe	Einheit	Wert
u_0	$\frac{m}{s}$	4,5
$y_{O_2,aus}$	Vol.-%	2,53
$y_{O_2,ein}$	Vol.-%	21
M_{Bett}	kg	25
$\frac{Ca}{S}$	—	3

keit von $4,5 \frac{m}{s}$ festgelegt. Aus vorhergehenden Verbrennungsversuchen an der Pilotanlage konnte diese Gasgeschwindigkeit als guter Kompromiss aus ausreichender Feststoffzirkulation sowie akzeptabler Verweilzeit und damit gutem Ausbrand der Brennstoffpartikel gefunden werden. Die Einhaltung einer konstanten Gasgeschwindigkeit im gesamten Versuchsplan gewährleistet vergleichbare Fluidisierungsbedingungen und Verweilzeiten der Kohle und des Sorbens sowie einen gleichartigen Gas-Feststoffkontakt. Die Bettmasse ist dabei auf 25 kg Inventar festgelegt. Da zur Sulfatisierung von Kalkstein auch Sauerstoff notwendig ist, gilt es die Sauerstoffpartialdrücke für die korrespondierenden Versuchseinstellungen im Luft- und Oxy-Fuel-Fall gleich zu halten. Das bedeutet, die Eingangssauerstoffkonzentration wird auch für die Oxy-Fuel-Versuche auf 21 Vol.-% festgelegt. Ein stets gleiches Verhältnis von zugeführtem Sauerstoff zu stöchiometrisch notwendigem Sauerstoff (Sauerstoffzahl n) für die Verbrennung stellt folglich auch am Ende der Brennkammer gleiche Sauerstoffkonzentrationen sicher. Im Fall der hier behandelten Versuche werden 2,53 Vol.-% angestrebt, das entspricht einer Sauerstoffzahl von $n = 1,15$. Neben der gleichartigen Verfügbarkeit von Sauerstoff für die Sulfatisierung, wird auch ein möglichst vergleichbarer vollständiger Kohleabbrand beziehungsweise eine analoge Brennstoffschwefeloxidation erreicht. Als Konsequenz aus der Einstellung gleicher Gasgeschwindigkeiten und Sauerstoffpartialdrücke an Ein- und Ausgang des Reaktors ergibt sich für jede einzustellende Brennkammertemperatur jeweils eine gleichbleibende Feuerungswärmeleistung und ein korrespondierender Gesamtgasstrom für den Luft- und Oxy-Fuel-Fall.

Der Parameter, der die Sorbenszugabe beschreibt, ist das $\frac{Ca}{S}$ -Verhältnis. In Bezug auf den Stoffstrom an Brennstoffschwefel kann daraus auf molarer Basis der $CaCO_3$ -Strom errechnet werden, der über die Dosieranlage zugegeben werden muss. Laut der einschlägigen Literatur entspricht ein $\frac{Ca}{S}$ -Verhältnis von 3 der Sorbenszugabe in industriellen Feuerungen, um eine effiziente Schwefeloxideinbindung von über 90 % zu ermöglichen [9, 49]. Dies bedeutet, dass im konstanten Versuchsbetrieb zu jeder Zeit überstöchiometrisch Kalkstein

zudosiert wird.

Aus der Zufuhr von Kohleasche und Entschwefelungssorbens ergibt sich ein konstanter Zustrom von nicht brennbarem Feststoff in das Wirbelbett. Bei den hier gewählten Versuchsparametern sind ein Aschemassenstrom von circa $1,5 \frac{kg}{h}$ sowie bei $\frac{Ca}{S} = 3$ ein Kalksteinmassenstrom von circa $1 \frac{kg}{h}$ anzunehmen. Das Gesamtbettinventar in der ZWSF blieb trotzdem über die gesamte Versuchsdauer konstant. Daraus ist zu schlussfolgern, dass der Austrag von Flugasche aus der ZWSF ausreichend groß ist, um den Zustrom in den Reaktor zu kompensieren. Die Flugasche besteht zum Einen aus Feianteilen der zugeführten Asche und des Kalksteins sowie aus Abrieb der Partikel im Bett.

Die sich im Bett befindlichen Kalkpartikel weisen nur eine geringe Reaktivität auf, da bei dem verwendeten Kalkstein bereits nach kurzen Verweilzeiten der maximale Sulfatisierungsgrad erreicht wird (siehe Abbildung 3.3). Die geringe Reaktivität des zirkulierenden Bettmaterials in der ZWSF kann daher im Vergleich zu der sehr hohen Reaktivität des frisch zugegebenen Kalksteins vernachlässigt werden.

4.4 Ergebnisse

An der ZWSF-Versuchsanlage im Pilotmaßstab konnten stabile und repräsentative Feuerungsversuche mit In-situ-Entschwefelung unter Luft- und Oxy-Fuel-Bedingungen erfolgreich durchgeführt werden. Die im Versuchsplan aufgeführten Einstellungen wurden jeweils über eine Stunde stabil betrieben. Neben den über die Versuchsdauer kontinuierlich aufgezeichneten Messdaten, werden hier auch die Ergebnisse der Ascheanalysen ausgewertet und präsentiert.

4.4.1 Auswertung der Versuchsdaten

Alle mit Hilfe des Prozessleitsystems kontinuierlich aufgezeichneten Daten liegen im Intervall von einer Sekunde vor. Erfasst werden alle Messwerte sowie anlagentechnische Parameter wie beispielsweise Ventilstellungen und Kühlwassertemperaturen. Nach dem Export der Gesamtdaten der Versuchskampagne werden daraus die Zeiträume für die sechs Versuchspunkte extrahiert. Für jede Versuchseinstellung werden die relevanten Messwerte und Betriebsparameter gemittelt. Um die Stabilität der Versuche zu bestätigen, wird ebenfalls die Standardabweichung gebildet. Größere Abweichungen von den laut Versuchsplan erwarteten Werten für die Kohleverbrennung traten nur bei der Messung des Abgasvolumenstroms auf. Diese Messung wird mittels eines Flügelradanemometers hinter dem Ge-

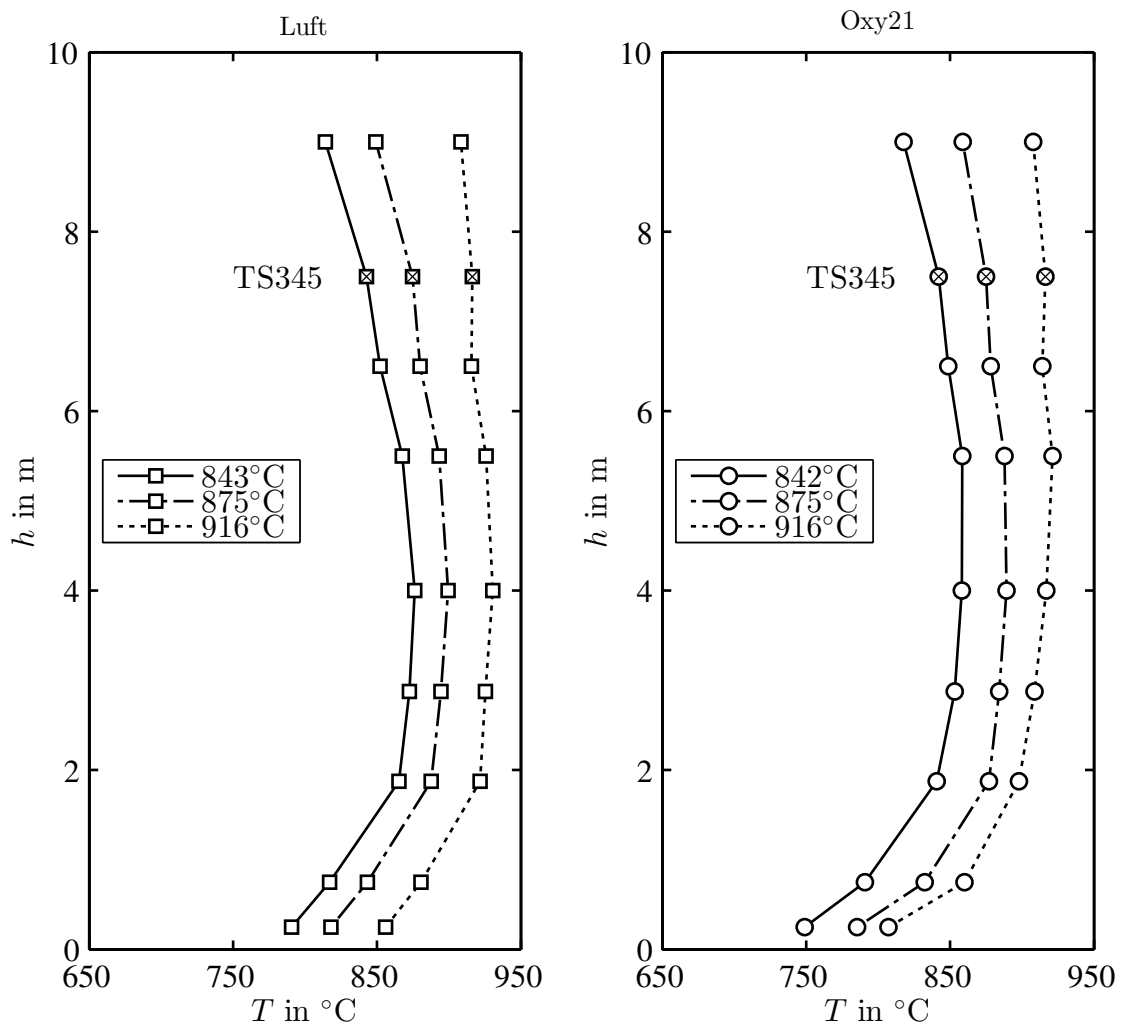


Abbildung 4.2: Temperaturprofile entlang des Reaktors im Fall von Luft- und Oxy-Fuel Feuerung

webefilter durchgeführt. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass geringe Mengen an Falschluff über den Filter in das System eingebracht wurden, beziehungsweise dass bei den höheren Anlagendrücken im Oxy-Fuel-Betrieb kleine Mengen an Rauchgas als Leckage an die Umgebung abgegeben wurden. Um die Abgasmenge zu bestimmen und um die weiteren Messwerte der Gaskonzentrationen und Ströme zu verifizieren, kann nun ein System aus Gleichungen zur Verbrennungsrechnung (etwa nach [83]) so gelöst werden, dass ein vollständiger Datensatz zur Beschreibung des Verbrennungsprozesses bei den jeweiligen Einstellungen entsteht. Daraus können dann weitere berechnete Größen abgeleitet werden, wie der Wasserdampfanteil im Rauchgas. Details zur Datenaufbereitung sind in [44] gegeben.

Um die Qualität der Versuche hervorzuheben und die Vergleichbarkeit der betrachteten

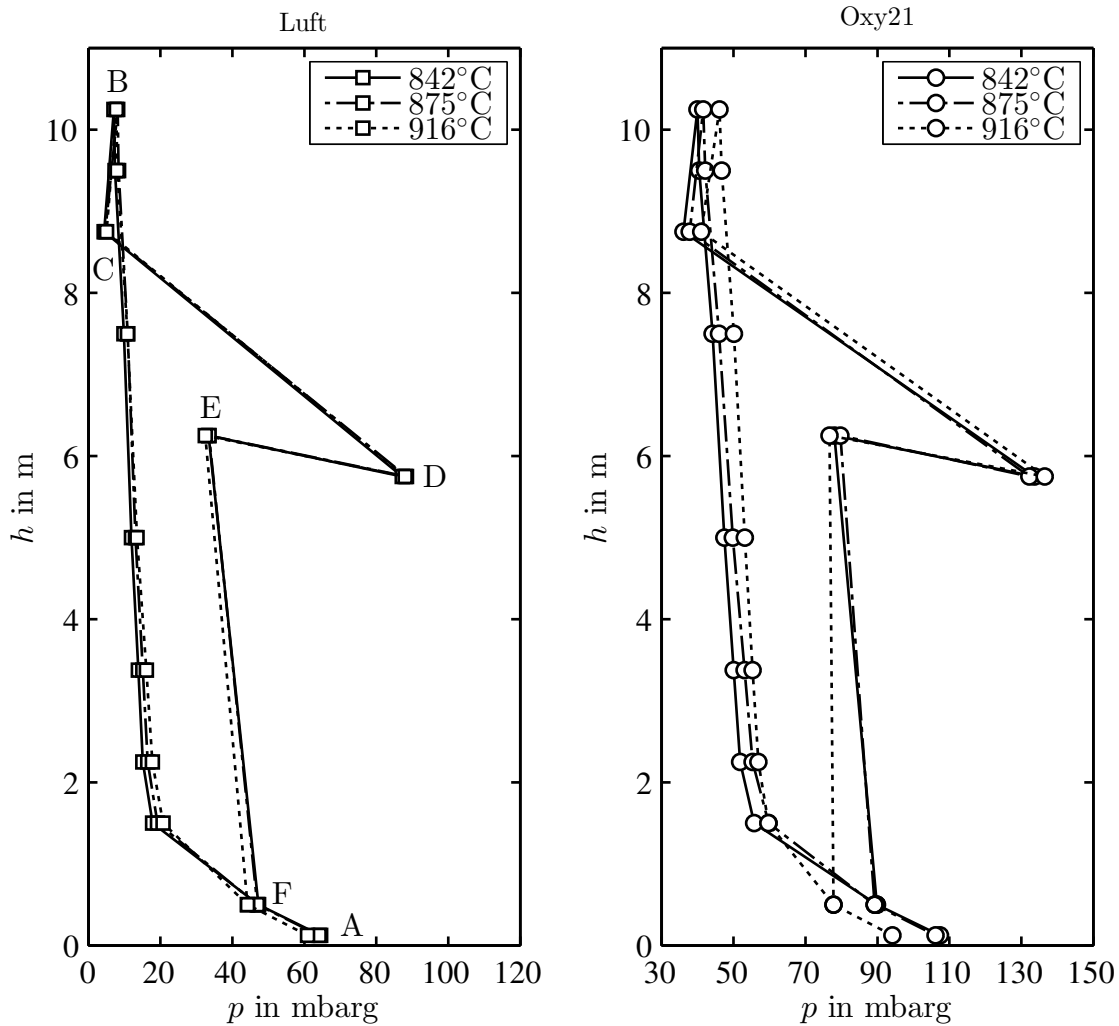


Abbildung 4.3: Druckprofile entlang des Reaktors. Abschnitt A-B: Druckverlust entlang der Brennkammerhöhe. B-C: Druckabfall über den Zyklon. C-D-E: Druckverlauf über den Siphon. E-F: Druckverlauf im Fallrohr zwischen Siphon und Brennkammer.

Versuchseinstellungen zu belegen, sind in Abbildung 4.2 und 4.3 die Temperatur- und Druckprofile über die Reaktorhöhe aufgetragen. Der Vergleich der Temperaturprofile in beiden Verbrennungsmodi zeigt, dass sowohl die Referenztemperatur (TS345) sowie auch die typischen Profile als Ganzes gleichartige Reaktionstemperaturen im Reaktor sowohl im Oxy-Fuel als auch im Luftbetrieb sicherstellen. Die Druckprofile zeigen in allen sechs untersuchten Betriebseinstellungen typische Ausprägungen einer zirkulierenden Wirbelschicht: Der untere Reaktorbereich weist einen großen Druckabfall aufgrund des dichten Wirbelbetts auf. Im sich daran anschließenden Bereich des mittleren und oberen Reaktorraums ist dann nur ein geringer Druckverlust erkennbar, der auf einen weniger großen, aber signifikanten Feststoffanteil hinweist. Der Austrag und damit die Zirkulation von Feststoff ist

deutlich erkennbar. Die Druckunterschiede in allen sechs Fällen sind vergleichbar, das belegt die Konstanz der Bettmasse während aller Versuchsphasen und stellt eine vergleichbare Zirkulationsrate sicher. Nur der absolute Reaktordruck im Oxy-Fuel-Fall ist, wie im Rahmen der Versuchsplanung besprochen, höher, um mögliche Falschlufteinträge in das Rauchgas beziehungsweise in den Rezirkulationsstrang zu vermeiden. Demnach lässt sich feststellen, dass während aller hier betrachteter Versuche ein hydrodynamisch vergleichbarer Betrieb gewährleistet war. Neben den Gasdrücken und -temperaturen ist die Gaszusammensetzung maßgeblich für das Verhalten der Verbrennung und im Besonderen für das Verhalten der Schwefeloxideinbindung. In Kapitel 3 werden die Spezies CO_2 , H_2O sowie SO_2 als die Haupteinflussgrößen auf die Kalksteinsulfatisierung beim Übergang von Luftfeuerung zu Oxy-Fuel-Feuerung besonders hervorgehoben. In Abbildung 4.4 findet sich eine graphische Darstellung der Anteile dieser Komponenten am Rauchgas der Pilotanlagenversuche. Für das Kohlenstoffdioxid zeigen sich die erwarteten Unterschiede zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Versuchen: Während sich bei der Verwendung von Luft als Oxidationsmittel eine typische Konzentration von etwa 15 Vol.-% einstellt, werden bei den Oxy-Fuel-Versuchen Werte von 60 – 65 Vol.-% beobachtet. In beiden Fällen ist diese Konzentration nicht von der Brennkammertemperatur abhängig. In dieser Hinsicht ebenfalls weitestgehend unverändert ist die berechnete Konzentration des Wasserdampfs im Rauchgas. Im Oxy-Fuel-Fall werden hier 25 Vol.-% erreicht. Dies führt zu einem entsprechenden realen CO_2 -Partialdruck im feuchten Rauchgas. Dessen Einfluss auf die Kalksteinreaktion ist in Abbildung 4.5 verdeutlicht.

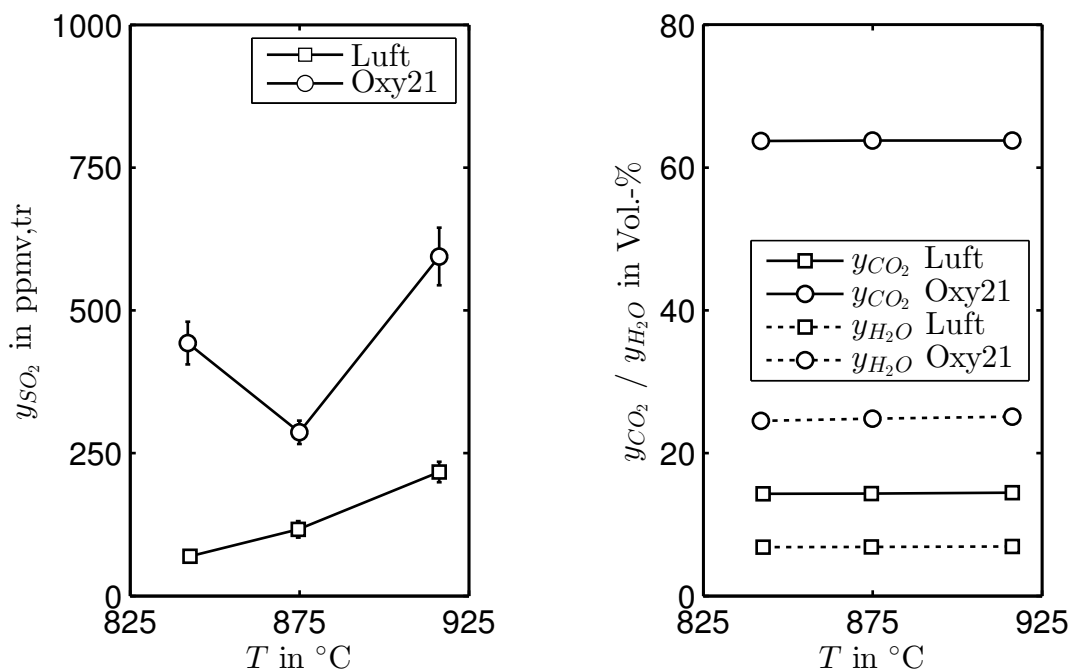


Abbildung 4.4: SO_2 , CO_2 und H_2O Konzentrationen während der Versuchspunkte

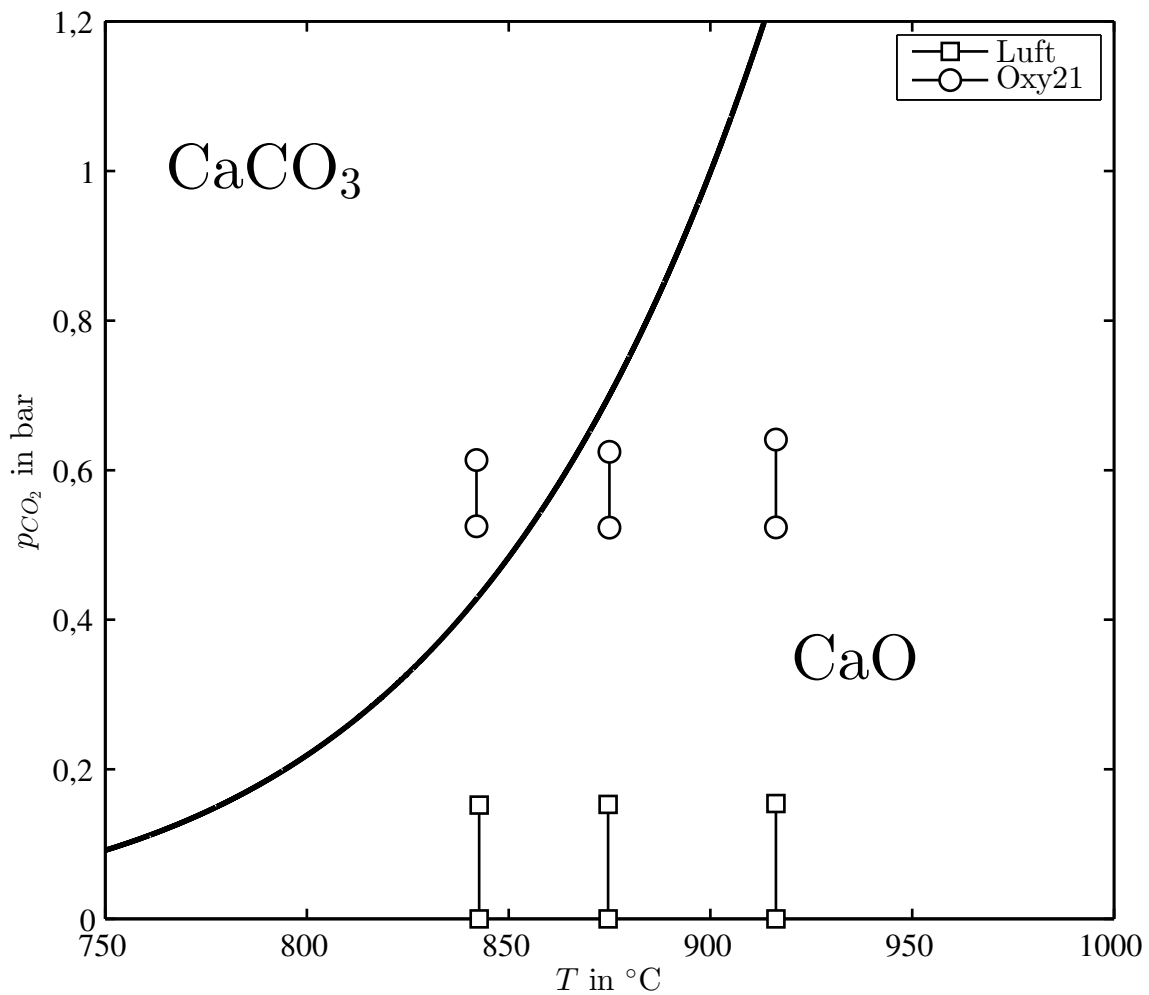


Abbildung 4.5: Reaktionsbedingungen im ZWSF Reaktor im Gleichgewichtsdiagramm der Kalzinierungsreaktion. Dargestellt sind jeweils für die einzelnen Versuchspunkte das durch eine Linie verbundene Paar der Reaktionsbedingungen an Ein- und Ausgang der Brennkammer, charakterisiert durch die jeweiligen CO_2 -Konzentrationen und die Brennkammertemperatur

Wie erwartet, verschieben sich die Reaktionsbedingungen von „eindeutig kalzinierend“ im Luftfall in die Nähe des Reaktionsgleichgewichts im Oxy-Fuel-Fall. Die Konzentrationen von Schwefeldioxid unterliegen den kombinierten Einflüssen der Schwefeldisoxidierung während der Kohleverbrennung sowie der Einbindung im Kalkstein. Bei vergleichbarem Brennstoffumsatz, was bei den hier betrachteten Temperaturen gegeben ist, und einer oxidierenden Atmosphäre ist von einem gleichbleibenden Umsatz des Brennstoffschwefels auszugehen. Der Verlauf der SO_2 -Konzentrationen in Abbildung 4.4 macht grundsätzlich deutlich, dass bei der Oxy-Fuel-Verbrennung die erwarteten wesentlich höheren Konzentrationen auftreten. Um die Einbindung von SO_2 durch Zugabe von Kalkstein beurteilen zu können, muss

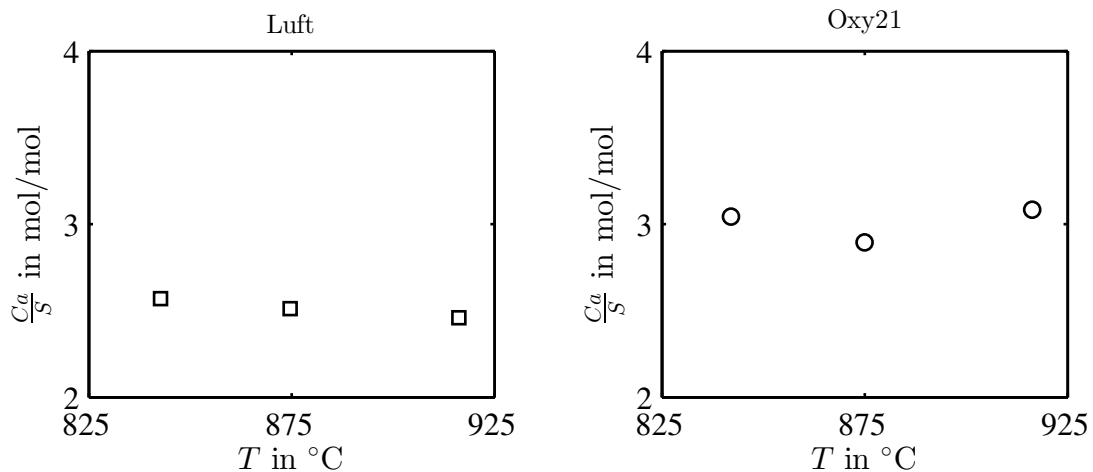


Abbildung 4.6: Übersicht über das Ca/S-Verhältnis bei allen Versuchspunkten

die Bilanzierung des Schwefels über die Brennkammer erfolgen. Die Sorbenszugabe in die Brennkammer wird durch das $\frac{c_a}{s}$ -Verhältnis beschrieben. In Abbildung 4.6 sind die aus den dosierten Brennstoff- und Sorbensströmen errechneten Werte dieses Verhältnisses aufgetragen. Es zeigt sich, dass sich im Luftfall ein leicht niedrigerer Wert einstellt als unter Oxy-Fuel-Bedingungen. Dennoch sind alle Versuchspunkte im Rahmen einer Sorbenszugabe in einem realistischen und vergleichbaren Bereich. Um den Wirkungsgrad der Entschwefelung auswerten zu können, muss der Schwefel über den gesamten Reaktor bilanziert werden, das heißt die gesamte ZWSF-Brennkammer inklusive Rauchgasrezirkulationsleitung liegt hierfür innerhalb der Bilanzgrenzen. So bildet nur der Schwefelanteil γ_S im Brennstoffstrom den Eingangsstrom in den Reaktor. Der messbare Ausgangstrom ist der SO_2 -Strom im Rauchgasanteil, der nicht rezirkuliert wird. Die Differenz dieser Ströme wird im Kalkstein und in kalziumhaltigen Bestandteilen der Brennstoffasche eingebunden. Folglich kann die Effizienz dieser Einbindung auf Basis dieser Stoffmengenströme nach Gleichung 4.1 berechnet werden.

$$\eta_S = 1 - \frac{\dot{n}_{\text{SO}_2, \text{Abg}}}{\dot{n}_{S, Br}} = 1 - \frac{\dot{V}_{\text{Abg}, tr} y_{\text{SO}_2, tr} M_{M, S}}{\dot{M}_{Br} \gamma_S \tilde{V}} \quad (4.1)$$

Die errechneten Werte für alle sechs Versuchseinstellungen sind in Abbildung 4.7 aufgetragen. Im Fall der Luftverbrennung ergibt sich über den betrachteten Temperaturbereich eine fallende Tendenz. Die optimale Einbindung findet hier bei niedrigen Brennkammertemperaturen von 843°C statt. Der Absolutwert im Optimalpunkt beträgt 84 %. In Anbetracht der relativ groben Partikelgrößenverteilung des Kalksteins und des geringen maximalen Sulfatisierungsgrades (siehe Kapitel 3) ist dies ein hoher Wert, der die hohen Entschwefelungsgrade in großtechnischen Feuerungen in zirkulierenden Wirbelschichten von über 90 % [9] bestätigt.

Wie erwartet sinkt die Effizienz bei höheren Temperaturen deutlich ab. Als Gründe hierfür sind nach Anthony et al. [4] unter anderem eine zunehmende Versinterung der Partikeloberfläche bei höheren Temperaturen und eine Abnahme der Porosität der kalzinierten Partikeloberfläche zu nennen. Des Weiteren wird angeführt, dass eine steigende Temperatur (und damit eine zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatisierung) eine schnellere Blockierung von kleineren Poren hervorruft, wodurch das SO_2 nur noch unzureichend ins Innere der Partikel gelangt.

Das Verhalten bei der Verbrennung im Oxy-Fuel-Betrieb stellt sich grundlegend verschieden dar: Der optimale Temperaturbereich bei Luftfeuerung bildet hier kein Optimum. Der Entschwefelungsgrad zeigt hier den höchsten Wert bei 875°C . Nach diesem Maximum sinkt auch beim Oxy-Fuel-Fall die Effizienz mit zunehmender Brennkammertemperatur wieder ab. Der Absolutwert im optimalen Betriebsbereich beträgt 85 % und ist somit auf einem

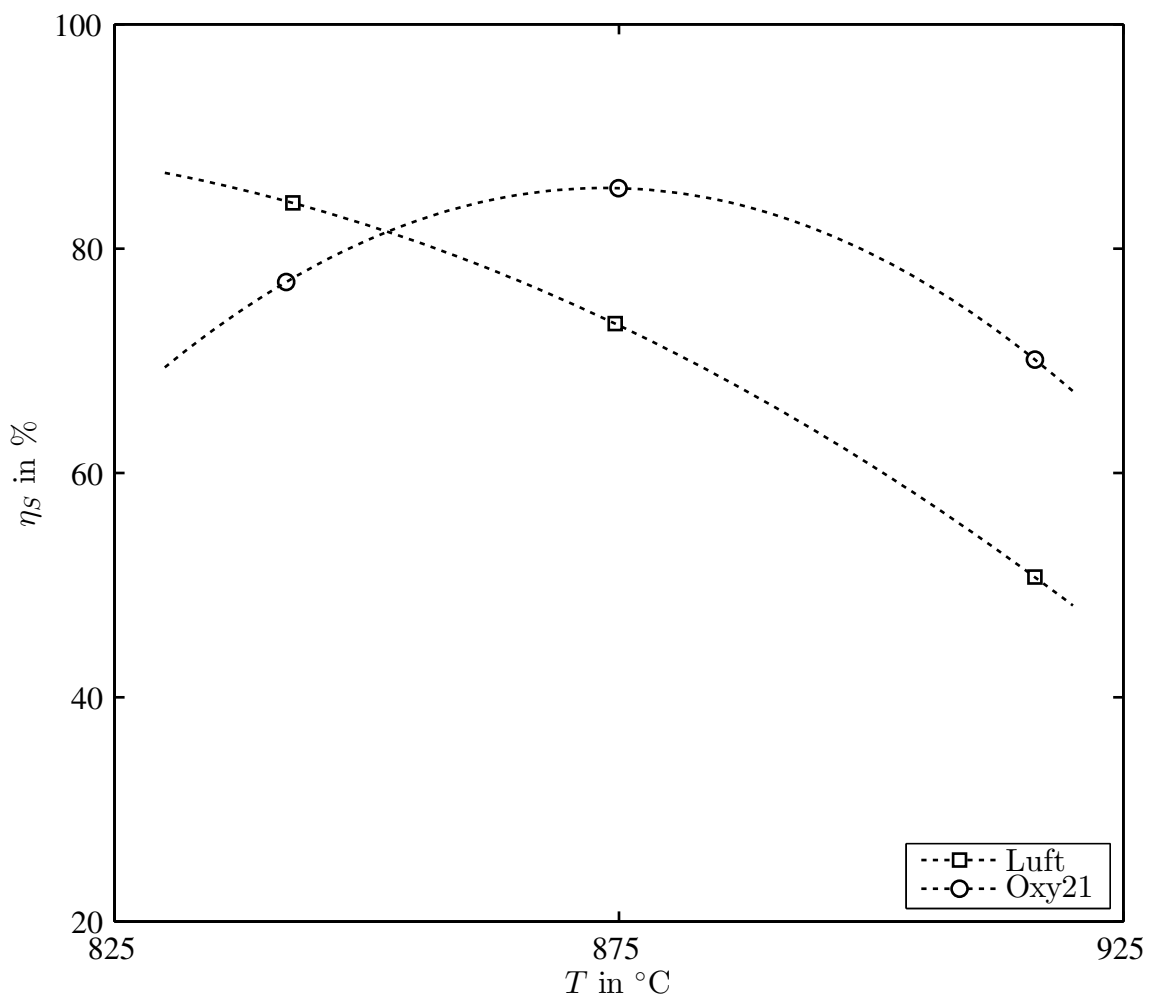


Abbildung 4.7: Vergleich der Effizienz der Schwefeleinbindung zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Feuerung

vergleichbaren Niveau wie im Luftfall. Die In-situ-Entschwefelung ist folglich in der Oxy-Fuel-Feuerung ähnlich effizient möglich wie unter Luftfeuerungsbedingungen. Auch hier führt eine Temperaturerhöhung über den optimalen Punkt bei 875 °C hinaus zu einer Abnahme der Effizienz aus den in der Diskussion der Ergebnisse im Luftfall angeführten Gründen.

4.4.2 Ascheanalysen

Zu jeder Versuchseinstellung wurden zwei Feststoffproben genommen: Die Flugasche wurde am Reaktorende kontinuierlich beprobt und am Ende jedes Versuchspunktes wurde eine Probe des zirkulierenden Bettmaterials aus dem Siphon entnommen. Jede Ascheprobe wurde wie in Kap 4.2.2 beschrieben auf ihre Zusammensetzung hin im Labor untersucht. Als Beispiel ist das vollständige Ergebnis der Laboranalyse einer Bettascheprobe in Tabelle 4.5 dargestellt.

Für die detaillierte Betrachtung der Entschwefelungsleistung der Kalkanteile in der Asche ist die Verteilung der verschiedenen Kalzium-Verbindungen CaO, CaCO₃ und CaSO₄ entscheidend. Dies kann unter einigen sinnvollen Annahmen aus den verfügbaren Analysen zuverlässig berechnet werden:

Grundsätzlich wird hierfür angenommen, dass das gesamte SO₃ real in Form von CaSO₄ vorliegt und aller anorganischer Kohlenstoff (TIC) als CaCO₃ vorliegt. Der nun noch verbleibende Anteil an CaO kommt demnach auch als solches in der Asche vor. Dieses Vorgehen fußt auf den Annahmen, dass Sulfate und Karbonate vorrangig von Erdalkali- und Alkalimetallen gebildet werden, und in allen hier betrachteten Ascheproben der Kalziumanteil als einziges dieser Gruppe einen signifikanten Massenanteil ausmacht. Auch aus dem Verhältnis aus zugeführtem Kalksteinmassenstrom und den sich aus dem Brennstoffstrom ergebenden Zuströmen von Elementen wie Na, K oder Mg erscheint die Vernachlässigung der Sulfat- und Karbonatbildung mit anderen Metallen als Kalzium sinnvoll. Da hier einzig die Umwandlung der Kalziumkomponenten von Interesse ist, werden für alle Ascheproben die molaren Anteile von CaSO₄, CaCO₃ und CaO am Gesamtkalzium nach den Gleichungen 4.2 bis 4.4 berechnet.

$$\psi_{CaSO_4} = \frac{x_{SO_3} M_{M,CaO}}{x_{CaO} M_{M,SO_3}} \quad (4.2)$$

$$\psi_{CaCO_3} = \frac{x_{TIC} M_{M,CaO}}{x_{CaO} M_{M,C}} \quad (4.3)$$

$$\psi_{CaO} = 1 - \psi_{CaSO_4} - \psi_{CaCO_3} \quad (4.4)$$

Tabelle 4.5: Beispiel für die chemische Zusammensetzung der Asche (nach DIN 51729-11 [33]) (hier: Bettasche im Versuchspunkt 5)

x_i	Einheit	Anteil	x_i	Einheit	Anteil
Al_2O_3	Ma.-%	4,50	CaO	Ma.-%	17,63
Fe_2O_3	Ma.-%	2,04	K_2O	Ma.-%	0,67
MgO	Ma.-%	0,58	Na_2O	Ma.-%	0,19
P_2O_5	Ma.-%	0,10	SO_3	Ma.-%	3,29
SiO_2	Ma.-%	66,59	TiO_2	Ma.-%	0,27
BaO	Ma.-%	0,03	SrO	Ma.-%	0,02
TOC	Ma.-%	0,07	TIC	Ma.-%	1,08

Im Folgenden wird das Verhalten der Kalzium-Spezies bei allen sechs Versuchseinstellungen getrennt im Bettmaterial und in der Flugasche betrachtet. In Abbildung 4.8 sind zunächst die molaren Anteile im Bettmaterial bei allen sechs Versuchspunkten aufgetragen. Diese Bettascheprouben weisen eine durchschnittliche mittlere Partikelgröße $d_{p,50}$ von $320 \mu m$ auf. Unter Luftbedingungen ist zu erkennen, dass in allen drei Fällen fast kein Karbonat vorliegt. Es kann daher von vollständiger Kalzinierung auch bei $843 \text{ }^\circ C$ ausgegangen werden. Der Sulfatgehalt im Kalk sinkt mit steigender Brennkammertemperatur. Bei der Brennkammertemperatur mit dem höchsten Entschwefelungsgrad ist auch der höchste Sulfatisierungsgrad des Bettmaterials erkennbar. Der hier berechnete Sulfatgehalt von etwa 12% entspricht dem in Kapitel 3 gesehenen maximalen Sulfatisierungsgrad der Kalksteinpartikel. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der sich im Bettmaterial angesammelte Kalkstein über keine signifikante Reaktivität mehr verfügt, um den Entschwefelungsprozess zu beeinflussen. Die Reaktivität des frisch zugegebenen Kalkstein ist wesentlich höher und charakterisiert die Entschwefelungsleistung.

Bei den Versuchen mit Oxy-Fuel-Verbrennung stellt sich das Verhalten des Sulfatanteils ähnlich zu dem bei der Luftfeuerung dar. Der wichtigste Unterschied zeigt sich in der Betrachtung des Verhaltens des Karbonatanteils unter Oxy-Fuel-Bedingungen: Bei $843^\circ C$ liegen noch 47% des Kalziums als Kalziumkarbonat vor. Dieser Anteil sinkt mit zunehmender Brennkammertemperatur. Im gleichem Maße steigt der Anteil an CaO. Wie laut Abbildung 4.5 erwartet, steigt der Kalzinierungsgrad mit zunehmender Temperatur stark an, da sich die Reaktionsbedingungen mit zunehmender Temperatur auf die CaO-Seite des Gleichgewichts verschieben. Die höchste Effizienz der Entschwefelung des Rauchgases tritt bei $875 \text{ }^\circ C$ auf. Hier ist zwar immer noch ein mit 28% hoher $CaCO_3$ -Anteil vorhanden, aber

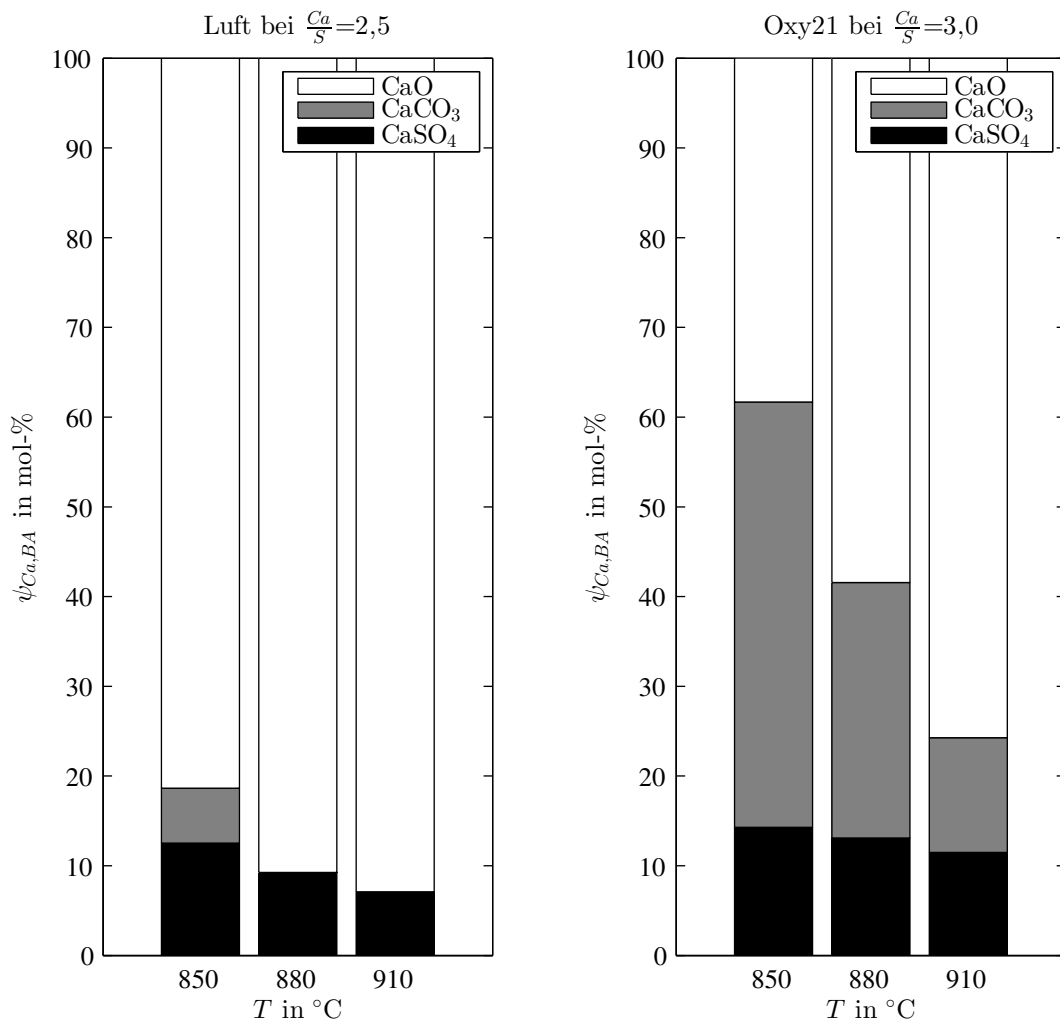


Abbildung 4.8: Verteilung der Kalziumkomponenten im zirkulierenden Bettmaterial

offensichtlich ist der Kalzinierungsgrad so hoch, dass genug CaO auf der Partikeloberfläche zur Verfügung steht, um effizient SO₂ einzubinden.

Das Verhalten der kalksteinbasierten Spezies in der Flugasche (siehe Abbildung 4.9) stellt sich im Gegensatz zum Bettmaterial grundlegend anders dar. Die Partikel mit einer mittleren Partikelgröße $d_{p,50}$ von 25 μm bestehen aus Flugasche aus dem Brennstoff, Feinanteilen des zugeführten Kalksteins und aus Abrieb von den zirkulierenden Kalksteinpartikeln. Die Verteilung des Kalkspezies in der Flugasche zeigt sich in allen sechs Punkten ähnlich. Die Anteile von CaSO₄, CaCO₃ und CaO sind etwa gleichmäßig verteilt. Damit ist der Sulfatanteil höher als im Bettmaterial. Das lässt sich zum einen durch den höheren maximalen Sulfatisierungsgrad von kleinen Sorbenspartikeln aufgrund ihres größeren spezifischen Partikeloberfläche erklären, zum anderen durch den Abrieb von Sorbenspartikeln, die bereits eine äußere Sulfatschicht ausgebildet hatten.

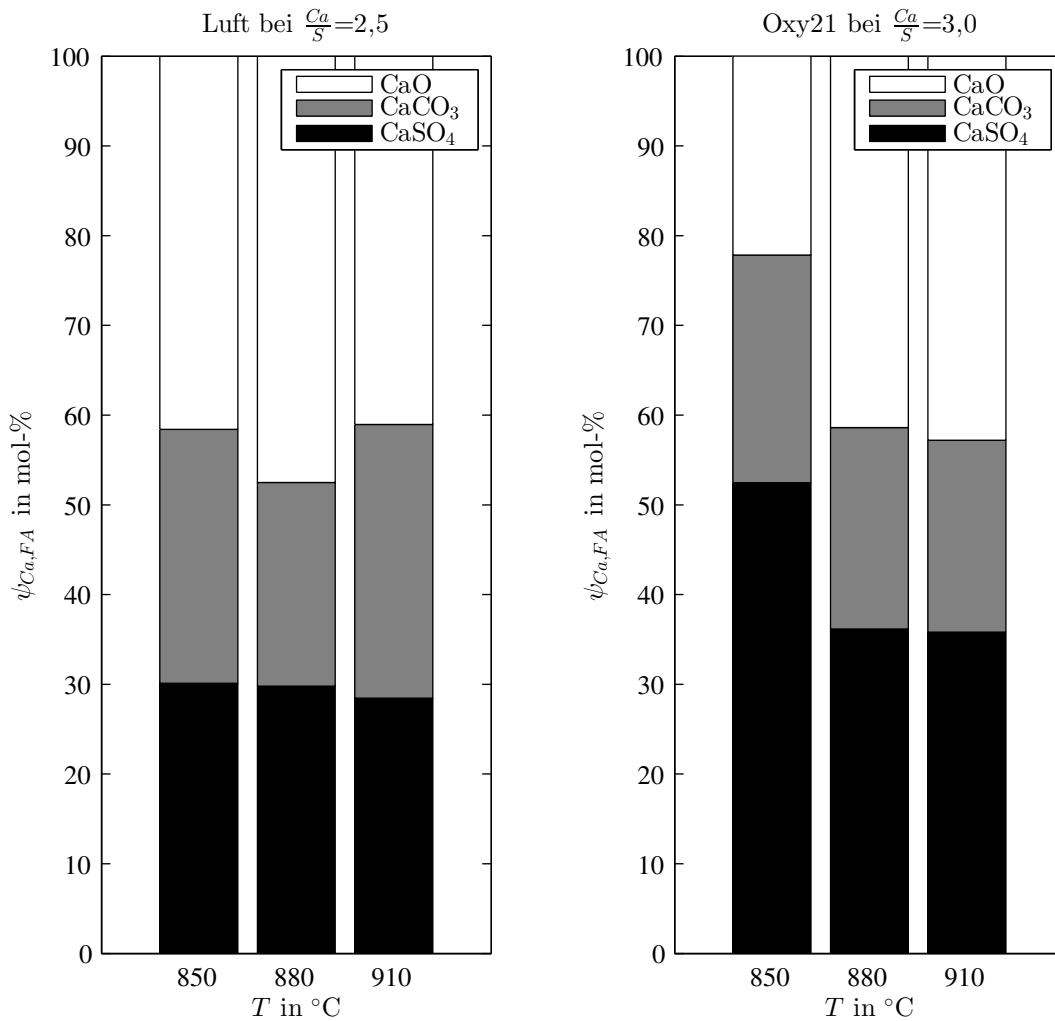


Abbildung 4.9: Verteilung der Kalziumkomponenten in der Flugasche

4.5 Schlussfolgerungen

Die experimentellen Untersuchungen an der Pilotanlage zeigen, dass eine optimale Entschwefelung im Oxy-Fuel-Betrieb mittels Kalksteinzugabe in die Wirbelschichtbrennkammer in einem Temperaturbereich von 875°C möglich ist. Die gefundene Optimaltemperatur bestätigt Erkenntnisse aus der Literatur in Oxy-Fuel-Wirbelschichtfeuerungen mit feuchter Rauchgasrezirkulation [39]. Versuche an Anlagen mit eingeschränkter Realitätsnähe durch Kondensation der Feuchtigkeit im rezirkulierten Rauchgas führen zu einer Überschätzung der für eine effiziente Entschwefelung notwendigen Erhöhung der Brennkammertemperatur (siehe z.B. [81, 37]).

Im Gegensatz zu den bereits in der Literatur von anderen Organisationen veröffentlichten Versuchsdaten ist durch den hier untersuchten direkten Vergleich der Oxy-Fuel-Versuche mit den korrespondierenden Luftfeuerungsversuchen eine Einschätzung der erreichten Ent-

schwefelungseffizienz direkt möglich. Es zeigte sich, dass im Oxy-Fuel-Fall die Brennkammertemperatur um circa 30 bis 40 K im Vergleich zur Luftfeuerung erhöht werden muss, um eine optimale Entschwefelung zu gewährleisten. Es ist damit ein ähnlich hoher Wirkungsgrad der SO_2 -Einbindung wie unter Luftfeuerungsbedingungen möglich.

Zusätzlich dazu wurde die chemische Zusammensetzung der Bett- und Flugasche analysiert und daraus auf das Verhalten der Sorbenspartikel im Verbrennungsprozess geschlossen. Es wurde ersichtlich, dass ein gewisser Kalzinierungsgrad des Sorbens vorliegen muss, um effizient Schwefeloxid einbinden zu können. Dies ist in den hier präsentierten Versuchen im Oxy-Fuel-Betrieb erst ab $875^\circ C$ der Fall. Bei $843^\circ C$ ist noch keine ausreichende Kalzinierung der zugeführten Sorbenspartikel möglich. Eine Konsequenz dieses Verhaltens ist, dass auch bei der Oxy-Fuel-Feuerung überschüssiges CaO , also kalzinierter Kalkstein, der nicht sulfatisiert ist, in der Asche vorliegt und sich mit dem zirkulierenden Bettmaterial beziehungsweise mit der Flugasche durch das Feuerungssystem bewegt.

Aus den in diesem Kapitel präsentierten Ergebnissen zu experimentellen Untersuchungen an der Pilot-ZWSF lässt sich zusammenfassend schlussfolgern, dass eine effiziente SO_2 -Abscheidung mittels In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein auch im Oxy-Fuel-Modus erreichbar ist. Damit bleibt dieser spezifische Vorteil von Wirbelschichtfeuerungen auch bei der Oxy-Fuel-ZWSF erhalten.

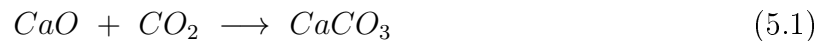
Kapitel 5

Beeinflussung des Prozessbetriebs der Oxy-Fuel-ZWSF durch Rekarbonatisierung

Durch den Einsatz von Kalkstein zur Schwefeleinbindung in Oxy-Fuel-ZWSF-Brennkammern kann überschüssiges Calciumoxid bei hohen CO_2 -Partialdrücken auf kühlen Wärmeübertragerflächen stabile Karbonatablagerungen bilden. Besonders in der Komponente Fließbettkühler kann eine Verschlechterung des Wärmeüberganges signifikante Auswirkungen auf den Wirkungsgrad des Feuerungsprozesses haben. Im Folgenden werden experimentelle Untersuchungen zu diesem Ablagerungsmechanismus vorgestellt. Die Versuche wurden an einer Wirbelschichtanlage im Labormaßstab durchgeführt. Diese bietet die Möglichkeit, eine Depositionssonde im Wirbelbettbereich zu installieren. Die Depositionen (im Vergleich wurden Luft- und Oxy-Fuel-Versuche durchgeführt) werden im Labor auf ihre chemische Zusammensetzung und mineralische Struktur hin analysiert. Die hier präsentierten Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsprojektes ADECOS ZWSF der COORETEC Initiative erarbeitet. Neben der Veröffentlichung im Abschlussbericht [85] wurden Teilergebnisse auf Fachkonferenzen vorgestellt [12]. Alle Inhalte zur Untersuchung der Rekarbonatisierung in diesen Veröffentlichungen sind vom Autor dieser Arbeit eigenständig erarbeitet worden.

5.1 Grundlagen der Rekarbonatisierung und mögliche Herausforderungen in der Oxy-Fuel-ZWSF

Aus den Ergebnissen der Experimente in Kapitel 3 und 4 lässt sich schlussfolgern, dass kalzinierende Bedingungen in der Brennkammer einer Oxy-Fuel-ZWSF angestrebt werden müssen. Bei den üblichen Sorbenszugaben von $\frac{Ca}{S} \gg 1$ befindet sich am Ausgang der Brennkammer ein hoher Anteil an kalziniertem, aber nicht sulfatisiertem Sorbens im Feststoff. Dieser wird im Zyklon in einen Flugasche- und in einen Bettmaterialstrom aufgeteilt. Von dort aus gelangen beide Feststoffströme in Anlagenkomponenten, in denen die Feststofftemperatur absinkt aber immer noch die Oxy-Fuel-typische Rauchgasatmosphäre mit hohen CO_2 -Partialdrücken vorliegt. Diese Anlagenkomponenten sind im Fall des zirkulierenden Bettmaterials der Fließbettkühler und im Fall des Flugaschestroms der Bereich der nachgeschalteten konvektiven Wärmeübertragerflächen im Rauchgaszug. Dort treten bei einer Temperaturabsenkung unter $800 - 850 \text{ }^\circ C$ stark karbonatisierende Bedingungen auf. Das vorliegende CaO reagiert gemäß der sogenannten Rekarbonatisierungsreaktion (siehe Gleichung 5.1) zu $CaCO_3$.



In den Komponenten, in denen karbonatisierende Bedingungen herrschen, befinden sich jeweils Wärmeübertragerflächen. Insbesondere im Fließbettkühler mit seinem potenziell hohen Anteil an der Gesamtwärmeabfuhr bei einem effizienten Oxy-Fuel-ZWSF-Prozess mit hohen Sauerstoffeingangskonzentrationen (siehe Kapitel 1) wirken sich negative Einflüsse auf den Anlagenbetrieb und den Wärmeübergang unmittelbar auf den Gesamtfeuerungsprozess aus. Die Einflüsse der Rekarbonatisierungsreaktion umfassen zwei Teilaspekte: Einerseits kann durch die Aufnahme einer signifikanten Menge an CO_2 aus dem Fluidisierungsgas des Fließbettkühlers die Fluidisierungsgeschwindigkeit abgesenkt werden - möglicherweise bis hin zur Defluidisierung dieser Komponente. Andererseits besteht die Möglichkeit der Bildung von stabilen Karbonatdepositionen direkt auf den Wärmeübertragerflächen. Aus Literaturquellen zum Fouling in Wärmeübertragern wird deutlich, dass Kalziumkarbonat in der Lage ist, sehr stabile Depositionen zu bilden, die den übertragbaren Wärmestrom verringern [73].

5.2 Stand der Forschung

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die veröffentlichten Erkenntnisse zum Ablauf und Auswirkungen der Rekarbonatisierung in Wirbelschichtdampferzeugern. Dabei werden sowohl Erkenntnisse zur Reaktionskinetik als auch Erfahrungen aus dem Betrieb von kommerziellen Anlagen im Luftbetrieb und Forschungsanlagen im Oxy-Fuel-Betrieb zusammengefasst.

Rekarbonatisierung bei Luftverbrennung

Die Kinetik der Karbonatisierungsreaktion von kalziniertem Kalkstein unter Bedingungen, wie sie im luftgefeuerten Wirbelschichtkesseln auftreten, ist in der Literatur ausführlich beschrieben [19, 28]. Als Hauptanwendung einer „gewünschten“ Karbonatisierungsreaktion ist hier das Verhalten von CaO-Partikeln im Karbonator-Reaktor des Calcium-Looping-Prozesses Gegenstand umfassender Forschungsaktivitäten. Bei den im Luftfall vorliegenden CO₂-Konzentrationen im Konvektivzug von ca. 15 Vol.-% läuft die Karbonatisierungsreaktion grundsätzlich unterhalb der Gleichgewichtstemperatur von etwa 780°C ab [6]. Der Temperaturbereich mit den höchsten Reaktionsraten der CO₂-Einbindung erstreckt sich etwa von 600 - 700°C. Auch bei der Karbonatisierungsreaktion hat die Rauchgasfeuchte einen positiven Effekt. Die Reaktion wird besonders bei niedrigen Temperaturen unter 650°C beschleunigt [28]. Im Fall der Luftverbrennung bleibt die Rekarbonatisierung auf die der Brennkammer nachgeschalteten Heizflächen in den konvektiven Zügen beschränkt, da sowohl Fließbettkühler, als auch der Siphon im Standardfall mit Luft fluidisiert werden und somit nur sehr geringe CO₂-Konzentrationen aufweisen, die nur eine zu vernachlässigende Karbonatisierung zur Folge haben können. Besonders im Fokus im Zusammenhang mit diesem Reaktionsmechanismus stehen Feuerungen mit hochschwefeligen Brennstoffen, die einen hohen Kalksteinbedarf zur In-situ-Entschwefelung aufweisen. Je nach Aschegehalt im Brennstoff ergeben sich somit hohe Konzentrationen an kalziniertem Kalkstein (CaO) in der Flugasche und damit auch in Flugaschedepositionen. Die grundlegenden Einflüsse der Rekarbonatisierung und auch der Sulfatisierung von CaO-haltigen Depositionen auf die Härte und Festigkeit dieser Depositionen wurden in Laborexperimenten aufgezeigt: Skrifvars et al. [86] führten Sinterversuche mit Pellets aus Gemischen von Asche und kalziniertem Kalkstein durch, die karbonatisierenden und sulfatisierenden Bedingungen im Bereich von 500 - 1000°C ausgesetzt wurden. Nach der Reaktion wurden die Pellets einem Druckfestigkeitstest unterzogen. Dabei konnte eine starke Zunahme der Druckfestigkeit bei karbonatisierenden Bedingungen im Bereich von 600 - 800°C festgestellt werden. Daraus folgt, dass starke Karbonatisierung unmittelbar zu einer Verhärtung und Versinterung von

kalziumreichen Flugaschedepositionen führt. Untersuchungen zum Zusammenwirken von Karbonatisierung und Sulfatisierung zeigen, dass die Karbonatisierung die bestimmende Reaktion für die Härtebildung ist. Weiterhin wurde ein deutlicher Zusammenhang zwischen Karbonatkonversion der Kalzium-Partikel und der Druckfestigkeit der Deposition ermittelt. Diese Erkenntnisse wurden von Anthony et al. [7] bestätigt. Auch hier wird die Härte- und Festigkeitszunahme von Flugascheproben mit der Karbonatisierung im Temperaturbereich von 600 - 800°C begründet. Die Auswirkungen in realen Anlagen zeigen zwei Veröffentlichungen über Ablagerungen an kommerziell betriebenen Wirbelschichtkesseln, die mit schwefelreichen Brennstoffen gefeuert werden. In beiden Fällen sind Flugascheablagerungen aufgetreten, die auf kalksteinbasierte Spezies zurückgeführt werden können. Sowohl in einer indischen ZWSF [77], die mit schwefelreicher Braunkohle gefeuert wird, als auch in einer mit Steinkohle und Petrolkoks gefeuerten stationären Wirbelschicht in den USA [5] haben kalzinierte Sorbenspartikel, die als Bestandteil der Flugasche die Brennkammer verlassen, sich auf Heizflächen abgesetzt und dort stabile Depositionen gebildet. In beiden Fällen wird die gemeinsame Wirkung von Karbonatisierung und Sulfatisierung dieser Depositionen auf die Härteentwicklung als Hauptgrund angegeben. Dabei lassen sich die ablaufenden Mechanismen in drei Temperaturzonen einteilen: Bei Temperaturen von 800°C und höher, läuft lediglich die Sulfatisierung der Deposition ab. Wenn die Rauchgastemperatur in den Bereich von 650 - 750°C sinkt, laufen Karbonatisierung und Sulfatisierung parallel ab. Bedingt durch die schnellere Kinetik der Karbonatisierung ist diese Reaktion hauptverantwortlich für die Agglomeration und Verhärtung der abgelagerten Partikel [7]; erst danach folgt die langsame Sulfatisierung. Bei einer weiteren Temperaturabsenkung unter 400°C tritt eine Hydratisierung gefolgt von anschließender Karbonatisierung auf [5].

Rekarbonatisierung bei Oxy-Fuel-Verbrennung

Im Vergleich zum Betrieb mit Luft, herrschen in der Oxy-Fuel-ZWSF in einem größeren Temperaturspektrum karbonatisierende Bedingungen. Bei Oxy-Fuel-typischen CO₂-Konzentrationen von 60 -80 Vol.-% muss bereits bei Temperaturen von unter 850°C von starker Karbonatisierung ausgegangen werden [78]. Genauere Untersuchungen zur Kinetik unter Einfluss der hohen CO₂-Konzentration (70 - 90 Vol.-%) mittels thermogravimetrischer Analyse [103] zeigen: Die Aktivierungsenergie der Karbonatisierungsreaktion sinkt mit zunehmender CO₂-Konzentrationen. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 500 - 800°C tritt starke Karbonatisierung auf, wobei die höchsten Reaktionsraten - ähnlich wie im Luftfall - bei 700°C zu beobachten sind. In einer weiteren Veröffentlichung [100] wird detaillierter auf den Einfluss der ebenfalls im Oxy-Fuel-Fall erhöhten Wasser-

dampfkonzentrationen eingegangen. Wasserdampf erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Karbonatisierung. Dabei steigt der Einfluss mit sinkender Temperatur, besonders in niedrigen Temperaturbereichen kleiner als 400°C spielt Kalziumhydroxid als mögliche Zwischenspezies bei der Karbonatbildung eine wichtige Rolle.

Die Gefahr der Entwicklung von stabilen Ablagerungen aufgrund von Rekarbonatisierung im Konvektivzug der ZWSF ist im Oxy-Fuel-Fall folglich höher als im Luftfall. Es gelten auch hier die im Zusammenhang mit dem Luftbetrieb beschriebenen Abläufe. Hinzu kommt beim Betrieb des zirkulierenden Wirbelschichtsystems unter Oxy-Fuel-Bedingungen die mögliche Rekarbonatisierung von zirkulierendem Bettmaterial im Fließbettkühler (bei einer Fluidisierung mit rezirkuliertem Rauchgas wie im Anlagenkonzept in Abbildung 1.1). Die Gefahren durch in großem Umfang ablaufende Rekarbonatisierung lassen sich in drei Phänomene einteilen: Die Agglomeration von Partikeln, die Bildung von Depositionen auf Wärmeübertragerflächen sowie die mögliche Defluidisierung des Fließbettkühlers durch Aufnahme des CO_2 in das Bettmaterial. Bei Eintreten des Letztgenannten kann der Materialfluss durch den Fließbettkühler nur noch eingeschränkt aufrechterhalten werden, und auch der Wärmeübergang von den Bettpartikeln auf die Wärmeübertragerrohre kann sinken. In veröffentlichten Berechnungen dazu [14] wird durch Bilanzierung der CaO - und CO_2 -Ströme eine mögliche Defluidisierung als realistisch eingeschätzt. Erste experimentelle Erfahrungen in einer Pilotanlage [66] bestätigen diese Einschätzung: In der 3 MW_{th} -Pilotanlage der Firma Alstom kam es im gekühlten Siphon zur Defluidisierung, sodass dieser nicht mehr funktionierte. Die Bedingungen in diesem Siphon sind aufgrund der Kühlung des Feststoffs mit denen in einem Oxy-Fuel-Fließbettkühler vergleichbar. Zu den Risiken möglicher Partikelagglomeration und Deposition innerhalb eines Oxy-Fuel-Fließbettkühlers liegen keine veröffentlichten Erkenntnisse vor; die grundsätzlichen Mechanismen zur Verhärtung und Versinterung aus dem Luftbetrieb scheinen anwendbar. Der Forschungsbedarf auf diesem Gebiet besteht also zunächst darin, die Existenz eines möglichen Ablagerungsmechanismus in Fließbettkühlern nachzuweisen.

5.3 Experimentelle Untersuchung der Rekarbonatisierung an FBK-Wärmeübertragerflächen

Die Rekarbonatisierung als Mechanismus zur Depositionsbildung auf eingetauchten Wärmeübertragerflächen in Fließbettkühlern einer Oxy-Fuel-ZWSF war bisher nicht Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. In diesem Kapitel werden Einschätzungen dazu auf Basis experimenteller Untersuchungen im Labormaßstab vorgestellt.

Eine detaillierte Untersuchung des Fließbettkühlerbetriebs in den in Kapitel 4.1 vorgestellten Pilotanlagen ist aus verschiedenen Gründen nicht möglich: Die Komponente Fließbettkühler ist überhaupt nur in zwei Oxy-Fuel-ZWSF-Pilotanlagen [10, 108] vorhanden, da die Bedingungen zur Wärmeabfuhr nicht denen in kommerziellen Kesseln entsprechen. Relativ große Wärmeverluste beziehungsweise gezielte Wärmeabfuhr in Zyklon, Siphon und in der Feststoffrückführung machen eine gezielte Wärmeabfuhr in einem Fließbettkühler überflüssig. Des Weiteren sind die Zielstellungen für den Versuchsbetrieb an Pilotanlagen oft nicht mit Langzeitversuchen, die für eine Ablagerungsuntersuchung notwendig sind, vereinbar. Folglich ist zunächst ein Versuchsaufbau im Labormaßstab zu wählen, um die Ablagerungsbildung im Zusammenhang mit Rekarbonatisierung bei repräsentativen Bedingungen eines Fließbettkühlers fluidisiert mit rezirkuliertem Oxy-Fuel-Rauchgas zu untersuchen. Vorteile eines kleinen speziell ausgelegten Versuchsaufbaus sind der geringe personelle und materielle Aufwand, die Möglichkeit konstante Bedingungen sehr exakt einzustellen und lange zu halten sowie die Möglichkeit der flexiblen Variation der Versuchsbedingungen. Auf diese Weise kann gezielt der Vergleich zwischen konventionellen, mit Luft fluidisierten Fließbettkühlern und jenen im Oxy-Fuel-Betrieb ermöglicht werden. Im Folgenden werden nun die Versuchsanlage vorgestellt, die Versuchsbedingungen beschrieben und die Ergebnisse der Ablagerungsversuche erläutert und diskutiert.

5.3.1 Versuche

In einem Fließbettkühler wird ein Teilstrom des umlaufenden Feststoffs durch im Wirbelbett eingetauchte Wärmeübertragerflächen gekühlt. Um die Bedingungen in Experimenten im Labormaßstab repräsentativ abbilden zu können, müssen die Betriebsbedingungen sowohl im Luft- als auch im Oxy-Fuel-Fall analysiert werden: Der Temperaturbereich, den die Partikel beim Durchlaufen des Fließbettkühlers erfahren, ist wie folgt begrenzt: Am Eintritt kann die Brennkammertemperatur als Partikeltemperatur angenommen werden, da in kommerziellen Wirbelschichtfeuerungsanlagen praktisch kein Temperaturverlust über Zyklon und Siphon auftritt [66]. Bei einer Steinkohlefeuerung und einer optimalen Schwefeloxideinbindung in der Brennkammer ergeben sich nach den Ergebnissen aus Kapitel 4 für den Luftfall eine Eintrittstemperatur von 850°C sowie bei der Oxy-Fuel-Feuerung 880°C . Die Austrittstemperatur aus dem Fließbettkühler ist begrenzt durch eine zu vermeidende Einschränkung der Zündung des Brennstoffs in der Brennkammer. Im Gegensatz zu den vergleichbaren Temperaturbereichen sind die Gasatmosphären im Fließbettkühler bei Luft- und Oxy-Fuel-Betrieb grundsätzlich verschieden. Bei Verbrennung mit Luft wird der Fließbettkühler ebenfalls mit Umgebungsluft fluidisiert. Die CO_2 -Konzentration in Luft beträgt

rund 400 *ppmv*. Das bedeutet bei Betrachtung des Gleichgewichts der Kalzinierungsreaktion nach Gleichung 2.5, dass erst unter 600°C eine Karbonatisierung von CaO auftritt. Die zu erwartenden Reaktionsraten sind aufgrund des niedrigen Partialdrucks an CO₂ sehr gering. Die Atmosphäre im Fließbettkühler kann folglich als kalzinierend charakterisiert werden. Somit ist eine Rekarbonatisierung ausgeschlossen und damit zusammenhängende Probleme werden vermieden. Im hier betrachteten Oxy-Fuel-Fall mit Fluidisierung durch rezirkuliertes Rauchgas orientiert sich die Gasatmosphäre an der Rauchgaszusammensetzung aus Abbildung 4.4. Demnach ist von CO₂-Konzentrationen von 60 -80 Vol.-% auszu-

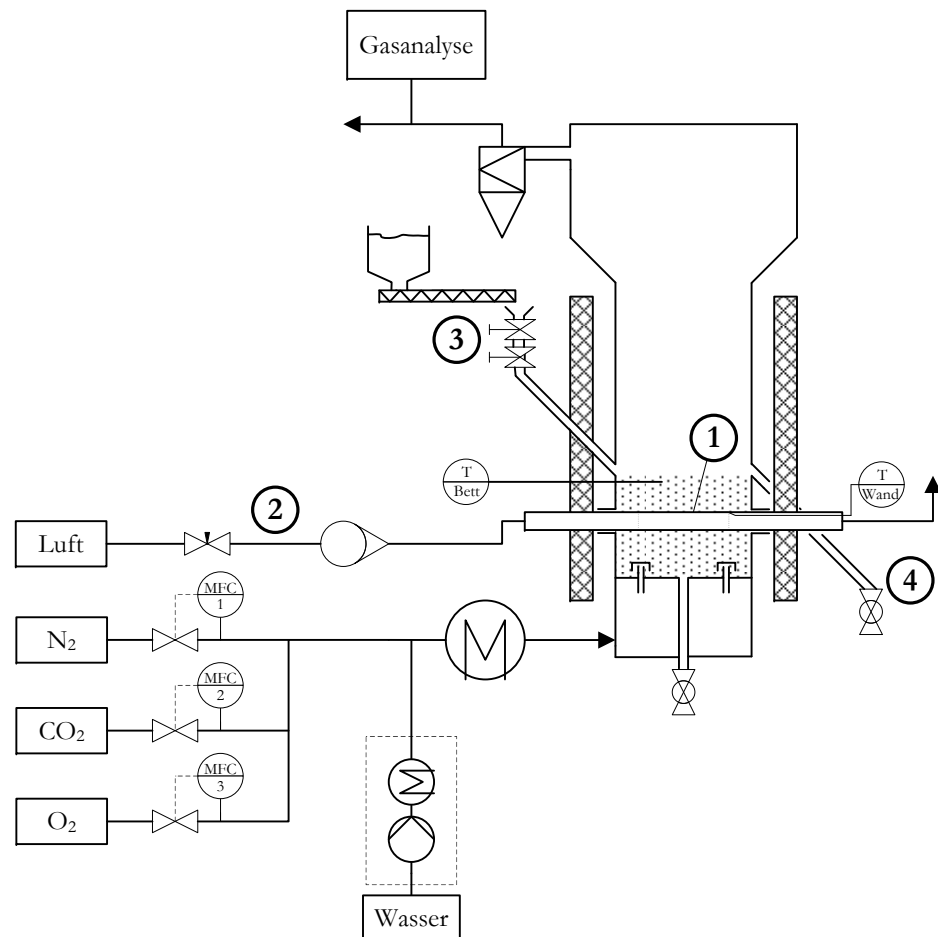


Abbildung 5.1: Anlagenschema Laborwirbelschichtanlage (vgl. Abbildung 3.1) mit Depositionssonde: (1) Depositionssonde, (2) Luftkühlung, (3) Feststoffdosierung /-zufuhr, (4) Überlauf /Feststoffabfuhr

gehen, die eine Rekarbonatisierung von CaO laut Reaktionsgleichgewicht der Kalzinierung bereits bei 850°C ablaufen lassen. Die rekarbonatisierende Atmosphäre betrifft demzufolge fast den gesamten Fließbettkühler und ist damit charakterisierend für seinen Betrieb in der Oxy-Fuel-ZWSF. Um einen Ablagerungsmechanismus durch Rekarbonatisierung im Oxy-Fuel-Fließbettkühler nachzuweisen, wird in den nachfolgend beschriebenen Versuchen ein möglichst einfacher experimenteller Aufbau gewählt. Da das Durchlaufen eines Temperaturfeldes, wie im realen Fließbettkühler, nicht möglich ist, kann hier nur eine Temperaturzone im FBK durch eine beheizte Laborwirbelschicht abgebildet werden. Die gekühlten Wärmeübertragerrohre im Bettbereich werden durch eine gekühlte Depositionssonde simuliert und das durchströmende CaO wird durch einen konstant dosierten Zustrom aus kalziniertem Kalkstein dargestellt. Die Reaktortemperatur wird auf 700°C festgelegt, um im Oxy-Fuel-Fall nach Erkenntnissen aus der Literatur [103] die maximale Reaktionsdichte im Bereich um das Sondenrohr zu erhalten.

Die verwendete Versuchsanlage basiert auf der Laborwirbelschicht, die bereits in Kapitel 3.2.1 vorgestellt wurde, um Luft- und Oxy-Fuel-Bedingungen in einem weiten Temperaturbereich bis 950°C abzubilden. Durch geeignete Modifikationen wird daraus nun die in Abbildung 5.1 dargestellte Konfiguration erreicht: Die wichtigste Veränderung ist der Einbau einer luftgekühlten Depositionssonde. Im Bereich des Wirbelbettes wird hier ein Stahlrohr derart installiert, dass dieses nach dem Versuch entnommen werden kann und mögliche Ablagerungen darauf untersucht werden können. Die Temperatur in der Mitte der Sondenwand wird durch ein Thermoelement gemessen und für die hier vorgestellten Versuche durch die Wahl eines entsprechenden Kühlluftstromes auf 400°C eingestellt. Durch den effizienten Wärmeübergang vom Wirbelmedium auf das Sondenrohr können auf diese Weise Oberflächentemperaturen nahe unter 700°C erreicht werden.

Eine zusätzlich notwendige Erweiterung ist die Installation einer kontinuierlichen Feststoffdosiereinrichtung, um das kalzinierte Bettmaterial in den Reaktor zu befördern. Das überschüssige Bettmaterial wird durch einen Überlauf aus dem Reaktor abgezogen. So kann das kontinuierliche Durchströmen eines FBK mit kalziniertem Material simuliert werden. Die Reaktortemperatur kann durch die elektrische Heizung sehr genau auf die geforderten 700°C eingestellt werden. Die Variation der Reaktionsbedingungen erfolgt durch die Veränderung des Fluidisierungsgasstromes, der variabel aus N_2 , O_2 , Luft, CO_2 und Wasserdampf zusammengesetzt werden kann. Die Reaktionsbedingungen für die Versuche im Luft- und im Oxy-Fuel-Fall sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Darstellung im Gleichgewichtsdiagramm in Abbildung 5.2 verdeutlicht den Unterschied zwischen karbonatisierenden und kalzinierenden Bedingungen jeweils im Oxy-Fuel-Fall und unter Luftbedingungen. Die grundlegenden Versuche wurden mit kalziniertem Kalkstein als Bettmaterial durchgeführt. Verwendet

Tabelle 5.1: Übersicht über Versuchsbedingungen für Ablagerungsversuche

-	Einheit	Luft	Oxy-Fuel
T_{Bett}	$^{\circ}C$	700	700
T_{Wand}	$^{\circ}C$	400	400
y_{CO_2}	Vol.-%	0	60
y_{H_2O}	Vol.-%	0	30
y_{N_2}	Vol.-%	79	10
y_{O_2}	Vol.-%	21	0
u_0	$\frac{m}{s}$	0,5	0,5
Atmosphäre	—	kalzinierend	karbonatisierend

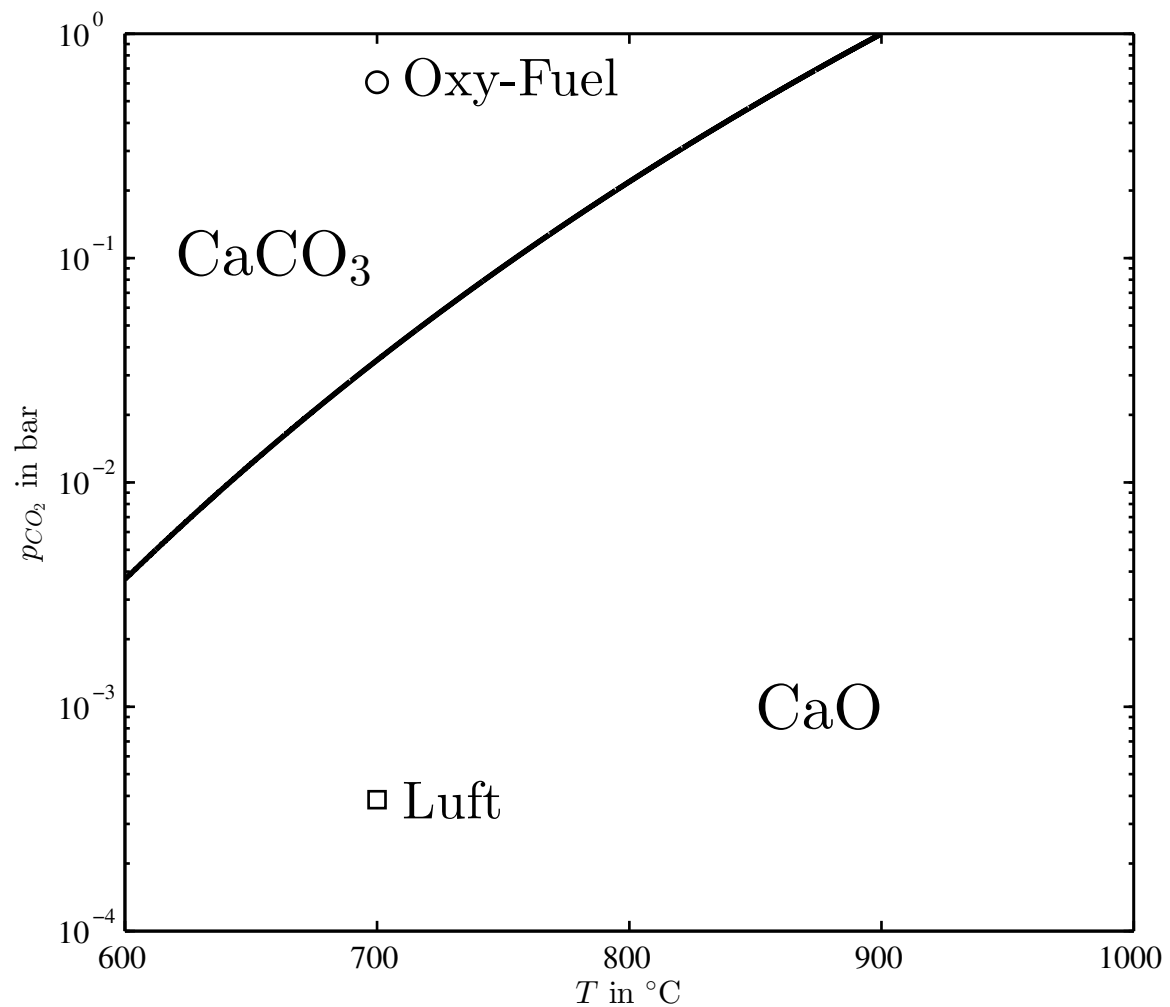


Abbildung 5.2: Darstellung der beiden Versuchsbedingungen im Gleichgewichtsdiagramm der Kalzinierungsreaktion

wurde hier ebenfalls der Rohkalkstein, der in Kapitel 2.2.4 beschrieben wird. Lediglich der Anteil an anorganischem Kohlenstoff ist aufgrund der vorherigen Kalzinierung nicht mehr vorhanden. Mit einem kontinuierlichen Materialstrom von $2 \frac{kg}{h}$ wird jeweils für 30 Stunden ein Versuch unter karbonatisierenden Bedingungen (Oxy-Fuel) und unter kalzinierenden Bedingungen (Luftfeuerung) gefahren. Im Oxy-Fuel-Fall konnte der Ablauf starker Karbonatisierung durch die Untersuchung des Anteils an anorganischem Kohlenstoff im abgeführten Material nachgewiesen werden: Der Anteil von im Kalk gebundenem CO_2 stieg von unter 1 *Ma.*-% im Eingangskalkstrom auf 23 *Ma.*-% im Ausgangsstrom an.

Unter Oxy-Fuel-Bedingungen wurde ein weiteres Experiment durchgeführt: Um den Einfluss von realen Aschekomponenten auf einen Ablagerungsmechanismus durch Rekarbonatisierung einschätzen zu können, wurde das zugeführte Bettmaterial durch eine Mischung aus kalziniertem Kalkstein und Bettasche aus der Kohleverbrennung im Massenverhältnis 70/30 hergestellt.

Nach jedem der 3 Versuche wird die Sonde nach Abkühlung der Anlage ausgebaut und die Morphologie und chemische Zusammensetzung der Ablagerungen auf dem Probenrohr untersucht.

5.3.2 Untersuchungsmethoden und Analysen

Das Probenrohr besteht aus hochwarmfestem Edelstahl und hat eine Länge von 90 *mm* und einen Außendurchmesser von 17,2 *mm*. Nach dem Ausbau aus der Versuchsanlage wird die Ablagerung in einem ersten Schritt visuell inspiziert. So kann die grobe Verteilung sowie die Festigkeit beziehungsweise die Fragilität der Ablagerung eingeschätzt werden. Um die Morphologie der Depositionen genauer untersuchen zu können, folgt als nächstes die visuelle Betrachtung unter einem optischen Lichtmikroskop bei zehnfacher Vergrößerung. Im letzten Schritt wird ein repräsentatives Stück des Probenrohrs zu einem Querschliff aufbereitet, um an einer Mikrosonde noch detaillierte Erkenntnisse über die Gestalt der Ablagerung zu erhalten. In diesem Zusammenhang wird über das Verfahren der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDX) die Verteilung der chemische Elemente im abgelagerten Material analysiert.

5.3.3 Ergebnisse

Versuche mit kalziniertem Kalkstein

Die an den entnommenen Probenrohren gefundenen Ablagerungen lassen sich in zwei Bereiche auf dem Rohr einteilen: Wie in Abbildung 5.3 spezifiziert, wird der Randbereich

vom Bereich im Zentrum des Reaktors unterschieden. Im Randbereich wirkt das Fluidisierungsgas nicht auf die Partikel ein. Aufgrund der eingeschränkten Materialbewegung kann dieser Bereich eventuelle Totzonen in einem Fließbettkühler repräsentieren. Im inneren Reaktorbereich dagegen wird das Probenrohr direkt von der Fluidisierung erfasst. Die starke Partikelbewegung um die Sonde führt dazu, dass kontinuierlich Partikel auf der gekühlten Stahloberfläche einschlagen. Bestätigt wird diese Einteilung der Ablagerungsformen von den Aufnahmen mit dem optischen Lichtmikroskop in Abbildung 5.4. Während sich in der Totzone (Bild (a) und (b)) jeweils dickere homogene Schichten ausbilden, sind im inneren Bereich (Bild (c) und (d)) größere Partikel zu sehen, die dort einschlagen und hängen bleiben.

Zum Vergleich der Ablagerungen aus beiden Fällen, sind in Abbildung 5.4 und 5.5 die Aufnahmen aus den verschiedenen Untersuchungsmethoden jeweils gegenübergestellt. Zunächst werden die Ergebnisse für den Luftfall genauer betrachtet: Die Inspektion des ausgebauten Probenrohres zeigt, dass die Ablagerungen in beiden Bereichen sehr fragil und instabil sind. Es besteht ausschließlich ein loser Zusammenhalt des abgelagerten Materials und es ist kein Zusammenwachsen oder Versintern der Partikel erkennbar. Die Deposition lässt sich an jeder Stelle des Rohres leicht durch Abkratzen entfernen. Die Mikroskopaufnahme

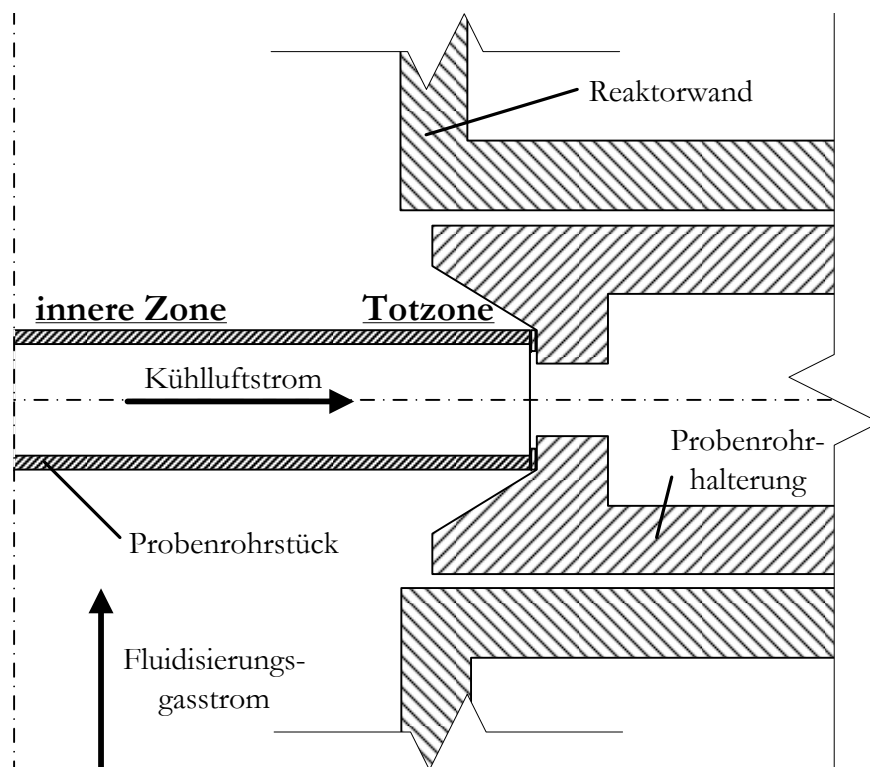


Abbildung 5.3: Ausschnitt aus der Sondenkonstruktion mit Einteilung der Ablagerungsbereiche in Totzone und innere Zone

der Totzone in Abbildung 5.4 (a) zeigt eine homogene Schicht aus Staubpartikeln, die sich teilweise in Schollen leicht vom Stahlrohr ablöst. Auf der inneren Zone (Abbildung 5.4 (c)) ist ebenfalls eine dünne homogene Grundschrift erkennbar, auf der in der Folge größere Kalkpartikel eingeschlagen sind. Diese Partikel haben allerdings keine feste Verbindung zur Grundschrift. Dies ist auf den Aufnahmen aus der Mikrosonde in Abbildung 5.5 (a) detaillierter erkennbar. Dargestellt ist ein Querschnitt der Deposition aus der inneren Zone. Hier wird der lose Zusammenhang der erkennbar porösen Teilchen und die sehr brüchige und rissige Struktur der Ablagerung deutlich. Ebenfalls in Abbildung 5.5, in den Bildern (c) und (e), sind die Verteilungen der Elemente Kalzium und Kohlenstoff aus der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie abgebildet. Die qualitativen Konzentrationen sind hierbei durch den Übergang von einer hellen Einfärbung (relativ hohe Konzentration) zu dunkler Einfärbung (niedrige Konzentration) relativ zueinander einschätzbar. Als Bezug kann hier

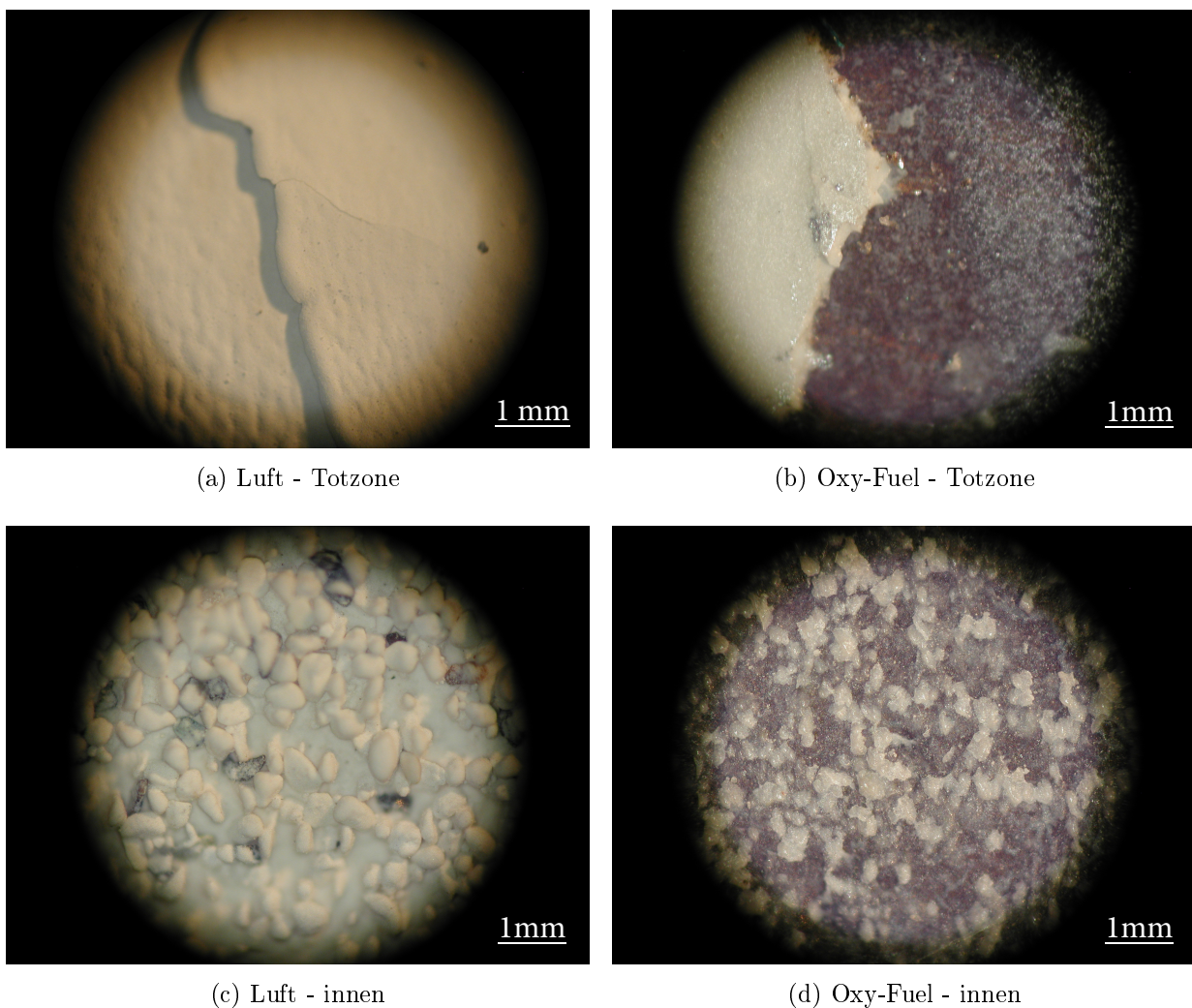


Abbildung 5.4: Mikroskopaufnahmen mit zehnfacher Vergrößerung

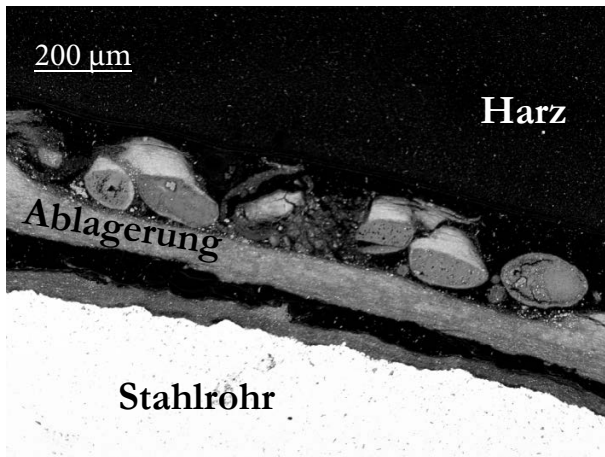
das Einbettmaterial (Harz) dienen, das einen gewissen Kohlenstoffgehalt hat, jedoch kein Kalzium enthält. Wie erwartet, besteht die Ablagerung aus Kalzium-Komponenten aufgrund des zugeführten Kalksteins. Bei der Bewertung der Kohlenstoffkonzentrationen zeigt der Vergleich zum Harz die im Luft-Fall erkennbar geringeren Kohlenstoffkonzentrationen (Bild 5.5 (e)); die Ablagerung besteht folglich aus einer kohlenstoffarmen Kalkspezies. Diesem Material wird Kalziumoxid, also kalzinierter Kalkstein, zugeordnet.

Zusammenfassend lässt sich zum Luftfall sagen, dass keine Reaktion des zugeführten Materials auf der Sondenoberfläche und keine Verfestigung oder Zusammenwachsen stattgefunden hat, und dass das abgelagerte Material keine Gefahr für den Betrieb darstellt, da es Erosionskräften von realer Bettasche nicht standhalten wird.

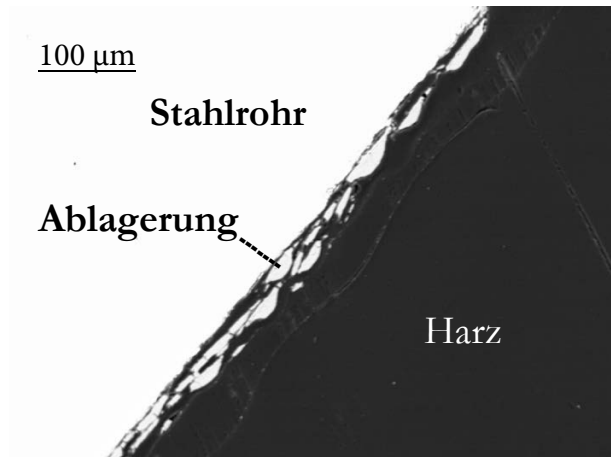
Die Untersuchung der Oxy-Fuel-Probe in Abbildung 5.4 (b) und (d) zeigt in beiden Zonen eine harte, zusammengewachsene Oberfläche der Deposition, welche sich nicht manuell entfernen lässt. In der Totzone tritt eine glatte, mit der Stahloberfläche verbundene Deposition auf. Im Gegensatz dazu, erscheint in der inneren Zone eine dünne transparent scheinende Grundsicht. Auf dieser sind größere Partikel angelagert und verwachsen. Auf diese Weise hat sich eine amorphe mineralische Struktur aus Kalkkomponenten auf der Metalloberfläche gebildet. Das hier abgelagerte Material zeichnet sich durch seine relativ große Härte und seinen Zusammenhalt aus.

Die Untersuchungen mithilfe der Mikrosonde bestätigen diese Einschätzung (siehe Abbildung 5.5 (b)). Zu erkennen sind kompakte, scharf abgegrenzte Depositionen mit geringer Porosität. Es existieren Verbindungen zwischen den abgelagerten Teilchen, die ihre Form im Zuge des Zusammenwachsens oder Versinterns verändert haben. Dies lässt sich im direkten Vergleich mit den runden Partikeln aus dem Luftfall (Abbildung 5.5 (a)) erkennen. Aus den WDX-Analysen in Abbildung 5.5 (d) und (f) wird geschlossen, dass die Depositionen aus Kalziumkarbonat bestehen. Gleichzeitig hohe Konzentrationen von Kalzium und Kohlenstoff (deutlich heller als das Harz) lassen diesen Schluss zu. Die genaue mineralische Form des Karbonats konnte zusätzlich durch Punktanalysen mittels Raman-Spektroskopie bestimmt werden: Es handelt sich um Calcit (CaCO_3).

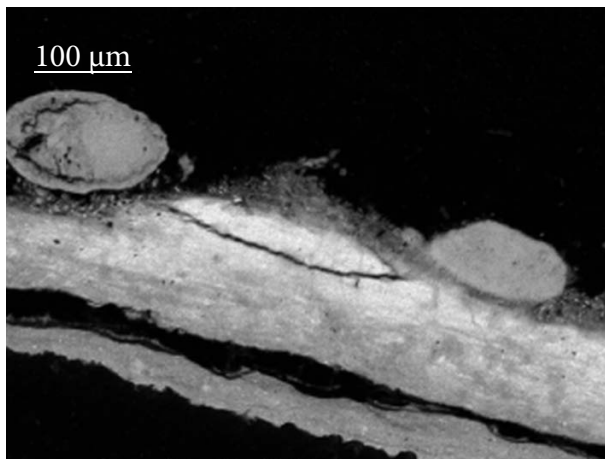
Zusammenfassend ist festzuhalten, dass karbonatisierende Bedingungen im Oxy-Fuel-Fließbettkühler zu mineralischen Karbonat-Aufwachsungen auf Wärmeübertragerflächen führen; ausgelöst durch eine Rekarbonatisierung von kalziniertem Entschwefelungssorbens. Die Folge sind harte, den Wärmeübergang möglicherweise beeinflussende Depositionen. Kritisch für die Ablagerungsbildung ist dabei die Karbonatisierungsreaktion von kalzinierten Partikeln, die auf der Metalloberfläche eingeschlagen und hängen geblieben sind. Das Verwachsen der Partikel auf der Oberfläche führt zur Ausbildung einer großen Stabilität und Härte. Dieses Ergebnis bestätigt die Erkenntnisse von Skrifvars et al. [86], die ei-



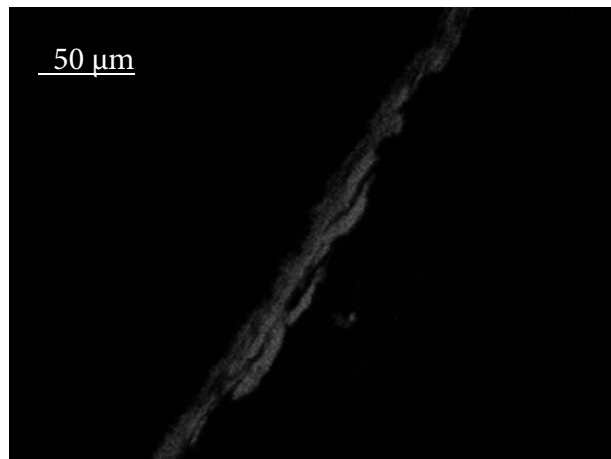
(a) Luft - Morphologie



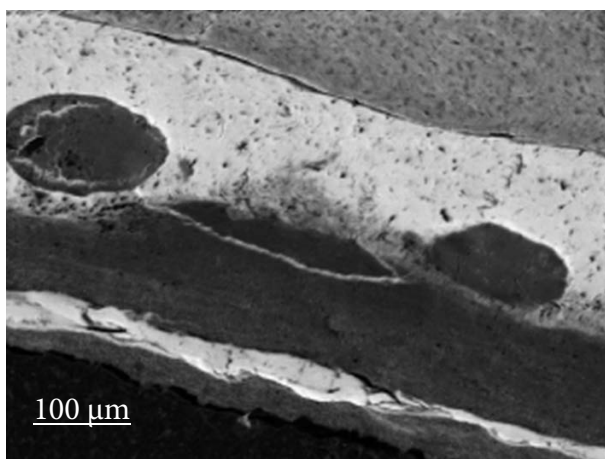
(b) Oxy-Fuel - Morphologie



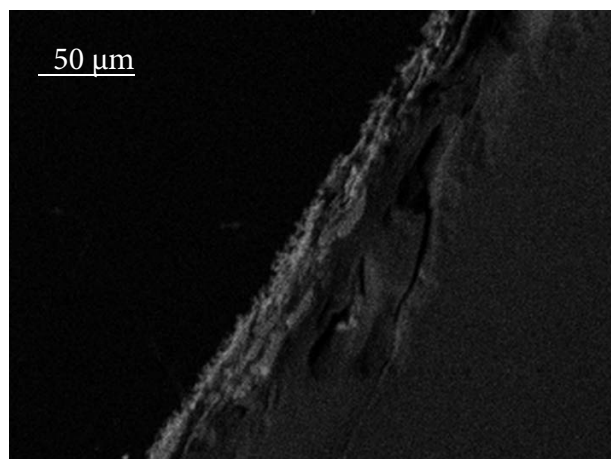
(c) Luft - Kalzium



(d) Oxy-Fuel - Kalzium



(e) Luft - Kohlenstoff



(f) Oxy-Fuel - Kohlenstoff

Abbildung 5.5: Aufnahmen der Mikrosonde mit Element-Verteilungen aus WDX-Analysen für die Ablagerungen in der inneren Zone

ne Zunahme der Druckfestigkeit von CaO-basiertem Material nach Auslagerung in einer karbonatisierenden Atmosphäre zeigen. Ein möglicher Mechanismus dafür ist die Versinterung der abgelagerten Partikel im Zuge der Karbonatisierung. Sintern beschreibt dabei das Zusammenfügen von Partikeln unterhalb des Schmelzpunktes des Materials. Dabei ist die Verringerung der Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächenenergie der Antrieb. Zu Beginn bilden sich einzelne Brücken zwischen den Partikeln. Im weiteren Verlauf des Sintervorgangs wird das Material durch diffusiven Stofftransport weiter verdichtet, wodurch die Porosität stark absinkt. Die im Oxy-Fuel-Experiment entstandene Deposition ist starr, weist eine geringe Porosität auf, hat eine harte und feste Oberfläche und stützt damit diese Hypothese.

Versuche mit Ascheanteil

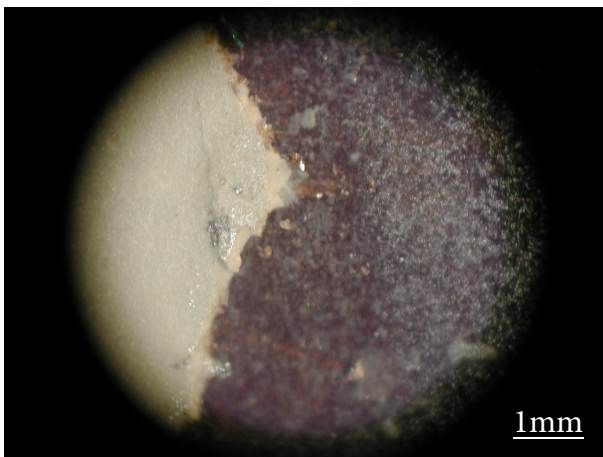
Um die Härte und Stabilität der im Oxy-Fuel-Experiment gefundenen Ablagerung auch unter dem Einfluss einer realen Aschezusammensetzung zu testen, wurde ein weiterer Versuch unter Oxy-Fuel-Bedingungen durchgeführt. Dazu wurde der reine kalzinierte Kalkstein als Bettmaterial ausgetauscht und durch eine Mischung aus realer Bettasche aus der Steinkohleverbrennung (die Zusammensetzung der Asche der verwendeten Kohle findet sich in Tabelle B.2 im Anhang) und kalziniertem Kalkstein im Massenverhältnis 30/70 ersetzt. Der dosierte Gesamtfeststoffstrom und die Versuchszeit bleiben unverändert. Die visuelle Inspektion der Probe und der Vergleich mit den Ablagerungen der vorherigen Versuche mit reinem kalziniertem Kalkstein zeigen eine deutlich reduzierte Menge an abgelagertem Material. Das Aussehen und die Morphologie der Ablagerungen sind ähnlich (siehe Abbildung 5.6). Die Verringerung der Depositionsfläche in der Totzone kann durch eine Belegung der Fläche durch unreaktive Kohleaschepartikel erklärt werden, während in der inneren Zone eine geringere Reaktionsdichte sowie die Erosionsneigung von harten Aschepartikeln die Depositionsrate verlangsamen.

Der Ablagerungsmechanismus durch Rekarbonatisierung läuft auch bei realistischer Aschezusammensetzung ab, die Ablagerungsgeschwindigkeit ist aber signifikant kleiner.

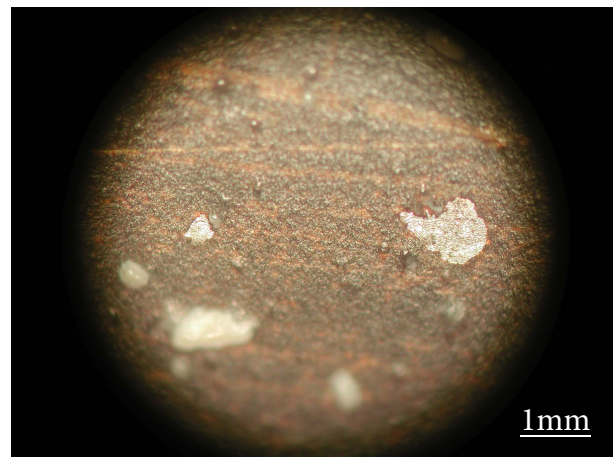
5.4 Schlussfolgerungen

Die Rekarbonatisierung von kalziniertem jedoch nicht sulfatisiertem Entschwefelungssorbens führt zu Agglomeration und einer erhöhten Festigkeit von kalziumreichen Ablagerungen. In der Oxy-Fuel-ZWSF können die Bedingungen für diese Reaktion im Fließbettkühler auftreten. Im Rahmen der hier durchgeführten Experimente wurde der Ablagerungsmecha-

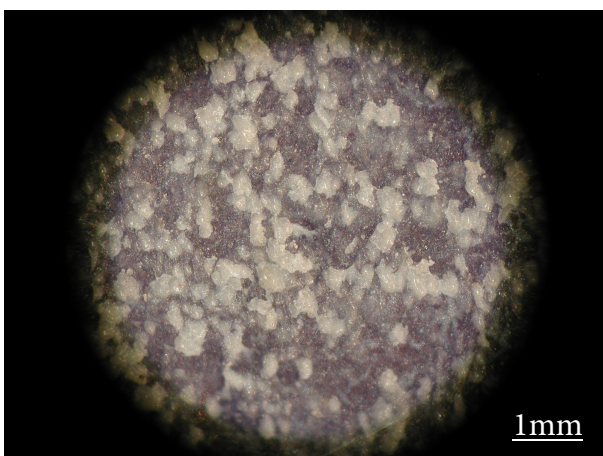
nismus durch Rekarbonatisierung von CaO-Partikeln an im Bett eingetauchten Wärmeübertragerflächen eines Fließbettkühlers aufgezeigt und als mögliche Herausforderung im Betrieb dieser Komponente identifiziert. Der Mechanismus der Agglomerationsbildung basiert auf der ablaufenden Karbonatisierungsreaktion, die eine Versinterung von Partikeln auf der Metalloberfläche zur Folge hat. Faktoren, die diesen Mechanismus einschränken können, sind die neben Kalzium im Bettmaterial befindlichen mineralischen Aschekomponenten. Mit ihrer erosiven Wirkung können sie der Ablagerungsbildung entgegenwirken. Ein weiterer Aspekt, der in weiterführenden und realitätsnäheren Tests Beachtung finden muss, ist die Tatsache, dass das freie CaO, welches sich durch das Feuerungssystem bewegt, fast vollständig im Zentrum der Partikel vorliegt, meist umgeben von einer Sulfatschale, die die Rekarbonatisierung behindern könnte.



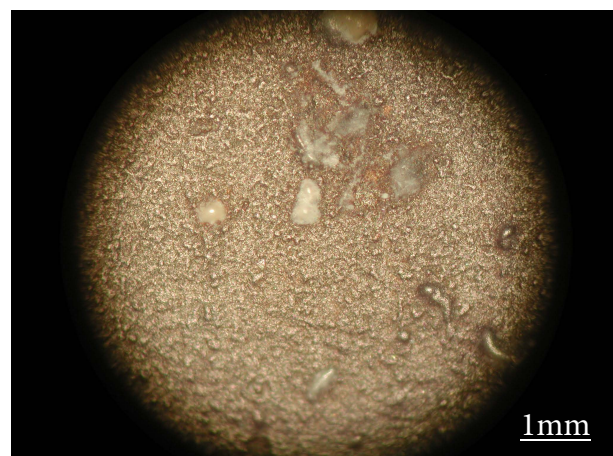
(a) Oxy-Fuel (nur CaO) - Totzone



(b) Oxy-Fuel (mit Asche) - Totzone



(c) Oxy-Fuel (nur CaO) - innen



(d) Oxy-Fuel (mit Asche) - innen

Abbildung 5.6: Auswirkung von realer Aschezusammensetzung: Mikroskopaufnahmen mit zehnfacher Vergrößerung

Im Rahmen weiterführender Untersuchungen zur Beurteilung der realen Auswirkungen der Ablagerungsbildung auf den Betrieb und die Wärmeübertragung sind Tests in großskaligen Fließbettkühlern sinnvoll und notwendig. Auch Überlegungen zur Nutzung von alternativen Fluidisierungsmedien in Oxy-Fuel-Fließbettkühlern müssen zumindest in theoretische Studien miteinbezogen werden. So kann die Fluidisierung mit Wasserdampf beispielsweise die Rekarbonatisierung im Fließbettkühler ausschließen. Auch auf den CO_2 -Partialdruck in Brennkammer und Rauchgaszug hätte dies eine senkende Wirkung. Negativ sind hier allerdings die energieintensive Erzeugung des Dampfes und die erhöhten Anforderungen an den Rauchgaskondensator zu erwähnen. Eine weitere Option ist die Fluidisierung mit Luft oder mit dem Stickstoff, der als Abfallprodukt aus der Luftzerlegungsanlage zur Verfügung steht. In diesem Fall ist jedoch ein separater Gasabzug vom Fließbettkühler vorzusehen, um einen Eintrag des Fluidisierungsgases in den Rauchgasstrang zu vermeiden. Weiterhin müsste die Feststoffrückführung vom Fließbettkühler hin zur Brennkammer gasdicht gestaltet werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren der In-situ-Entschwefelung in zirkulierenden Wirbelschichtbrennkammern im Oxy-Fuel-Betrieb experimentell untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es, das Verhalten des Kalksteins als Entschwefelungssorbens in der Oxy-Fuel-ZWSF mit Kohle umfassend darzustellen; jeweils im Vergleich zum luftgefeuerten Prozess.

Zunächst wurden in Laborversuchen die Einflüsse der veränderten Rauchgaskonzentrationen auf die Sulfatisierungsreaktionen untersucht, um darauf folgend die Entschwefelungsfähigkeit in einer realistischen Versuchsfeuerung im Pilotmaßstab jeweils im Oxy-Fuel-Prozess und im Luftbetrieb zu demonstrieren. Die wichtigsten Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Um eine effiziente Schwefeloxideinbindung zu gewährleisten, muss auch im Oxy-Fuel-Betrieb der indirekte Entschwefelungsmechanismus mit vorheriger Kalzinierung der Sorbenspartikel ablaufen.
- Aufgrund der höheren CO_2 -Partialdrücke ist dazu eine Erhöhung der Brennkammer-temperatur notwendig.
- Der im Oxy-Fuel-Rauchgas signifikante Wasserdampfanteil hat einen positiven Einfluss auf die Kinetik der Kalzinierung und reduziert die dazu im Oxy-Fuel-Fall notwendige Temperaturerhöhung.
- Die Temperatur der optimalen SO_2 -Einbindung verschiebt sich von 850°C unter Luftfeuerungsbedingungen hin zu $875 - 900^\circ\text{C}$ unter Einfluss einer Oxy-Fuel-Atmosphäre.
- Vergleichbar hohe Entschwefelungsgrade wurden bei beiden Betriebsweisen erreicht.

- In Pilotversuchen zeigte sich der höchste Entschwefelungsgrad bei einer Temperatur von 875 °C, dies stimmt mit den vorher in Laborversuchen ermittelten Bereichen überein.
- Die Ascheanalysen zu den Pilotversuchen bestätigen, dass eine ausreichende Kalzinierung der Kalksteinpartikel in der Brennkammer unbedingt erforderlich ist, um effizient Schwefeloxide einzubinden.

Die Notwendigkeit zu kalzinierenden Bedingungen in der Brennkammer der Oxy-Fuel-ZWSF zusammen mit einer überstöchiometrischen Kalksteindosierung führen zu CaO-reichen Partikeln in der Flugasche und im zirkulierenden Bettmaterial. In Anlagenabschnitten mit karbonatisierenden Bedingungen, die im Oxy-Fuel-Fall den Fließbettkühler und weite Teile des Rauchgaszugs betreffen, kann Rekarbonatisierung zu stabilen Ablagerungen führen. In experimentellen Untersuchungen zur Ablagerungsbildung im Fließbettkühler konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Ein Mechanismus von Partikelagglomeration durch Rekarbonatisierung auf im Bett befindlichen Wärmeübertragerrohren unter Bedingungen, wie sie in einem Oxy-Fuel-Fließbettkühler auftreten, wurde aufgezeigt.
- Im Fließbettkühler im Oxy-Fuel-Fall können sich dadurch harte und stabile Ablagerungen bilden, die den Wärmeübergang beeinflussen können. Jedoch reduzieren realistische Bettaschezusammensetzungen diesen Effekt deutlich.

Um den Einfluss im Feuerungsprozess einschätzen zu können, sind diese grundlegenden Erkenntnisse zum Ablagerungsmechanismus durch Tests an realen Feuerungssystemen mit integriertem Fließbettkühler zu bestätigen.

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse zeigen, dass die In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein in der Oxy-Fuel-ZWSF als effektives Entschwefelungsverfahren anwendbar ist. So kann die Belastung durch Schwefeloxide im Kessel, in der Rauchgasrezirkulationsleitung sowie in der CO₂-Aufbereitungsanlage anlagentechnisch einfach und kostengünstig reduziert werden. Des Weiteren wurde die Gefahr durch Rekarbonatisierung im Fließbettkühler in der Oxy-Fuel-ZWSF nachgewiesen und als Herausforderung beim Betrieb einer solchen Anlage herausgestellt.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit können einen Grundstein für weitere, detailliertere Betrachtungen legen. So sind unter anderem Betrachtungen zum Kalksteinverhalten in der Oxy-Fuel-ZWSF bei hohen Eingangssauerstoffkonzentrationen sinnvoll. Auch bietet der Bereich der Ablagerungs- und Agglomerationsneigung durch Rekarbonatisierung

viele Teilaspekte, die einem tiefergehenden Verständnis und einer realistischen Abschätzung der Auswirkungen auf den Feuerungsprozess bedürfen. Es ist somit auch weiterhin Forschungsbedarf zur In-situ-Entschwefelung in der Oxy-Fuel-ZWSF vom Labor- bis zum Pilotmaßstab sinnvoll und notwendig. Allgemein ist jedoch die Demonstration der Oxy-Fuel-ZWSF-Technologie in größerem Maßstab ein unabdingbarer Schritt auf dem Weg zur Kommerzialisierung. Nur in großskaligen Anlagenkonfiguration mit realitätsnaher Anlagenkomplexität (unter anderem mit Fließbettkühler) kann der Nachweis der Machbarkeit für kommerzielle Kraftwerksfeuerungen auf Basis der Oxy-Fuel-ZWSF geführt werden. Die positiven Ergebnisse aus Forschungsanlagen bis zu einer Größe von 30 MW_{th} sind ein wichtiger Schritt auf dem Weg, den Oxy-Fuel-Prozess mit zirkulierender Wirbelschicht als Option einer CO_2 -Abscheidetechnologie für kohlegefeuerte Kraftwerke zu etablieren. Besonders für Feuerungsanforderungen, die heute eine Wirbelschichtfeuerung attraktiv machen, kann der korrespondierende Oxy-Fuel-Prozess das Portfolio an CO_2 -Abscheidetechnologien sinnvoll erweitern.

Anhang A

Messtechnik

Tabelle A.1: Übersicht über Messprinzipien und Messbereiche des Gasanalysators ABB EL 3020

Komponente	Messprinzip	Sensorname	Messbereich
O_2	Paramagnetisches Verhalten von O_2	Magnos206	0 - 100 <i>Vol.-%</i>
CO_2	Nichtdispersive Infrarotabsorption	Uras26	0 - 100 <i>Vol.-%</i>
CO	Nichtdispersive Infrarotabsorption	Uras26	0 - 30000 <i>ppmv</i>
SO_2	Nichtdispersive Infrarotabsorption	Uras26	0 - 10000 <i>ppmv</i>

Tabelle A.2: Übersicht über die verwendeten Prüfgase zur Kalibrierung und Überprüfung des in dieser Arbeit benutzten Gasanalysators. Die Genauigkeit der Prüfgaszusammensetzung ist jeweils mit 2% des Wertes der Gaskonzentration vom Hersteller angegeben.

Versuche aus Kapitel	Analysator	O_2	CO_2	SO_2
-	-	<i>Vol.-%</i>	<i>Vol.-%</i>	<i>ppmv</i>
3	ABB EL 3020	7,84	88,3	5100
4	ABB EL 3020	4,67	84,9	4780
5	ABB EL 3020	7,84	88,3	—

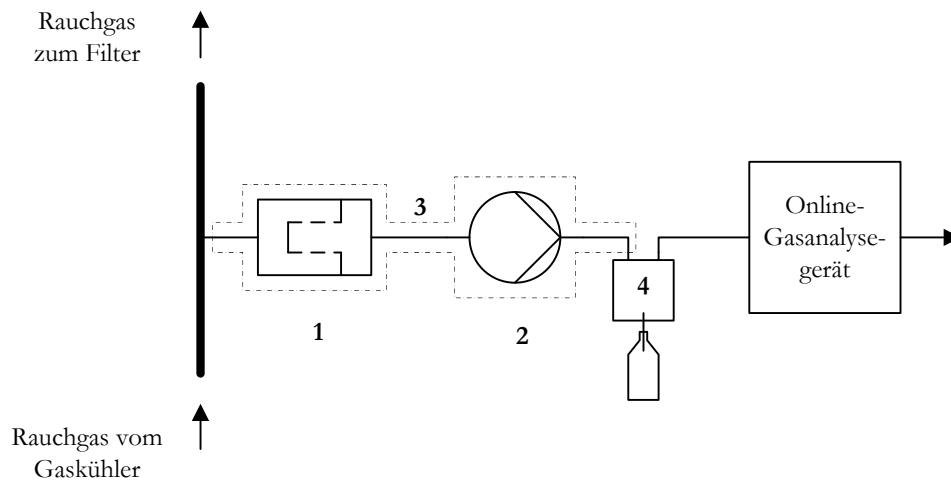
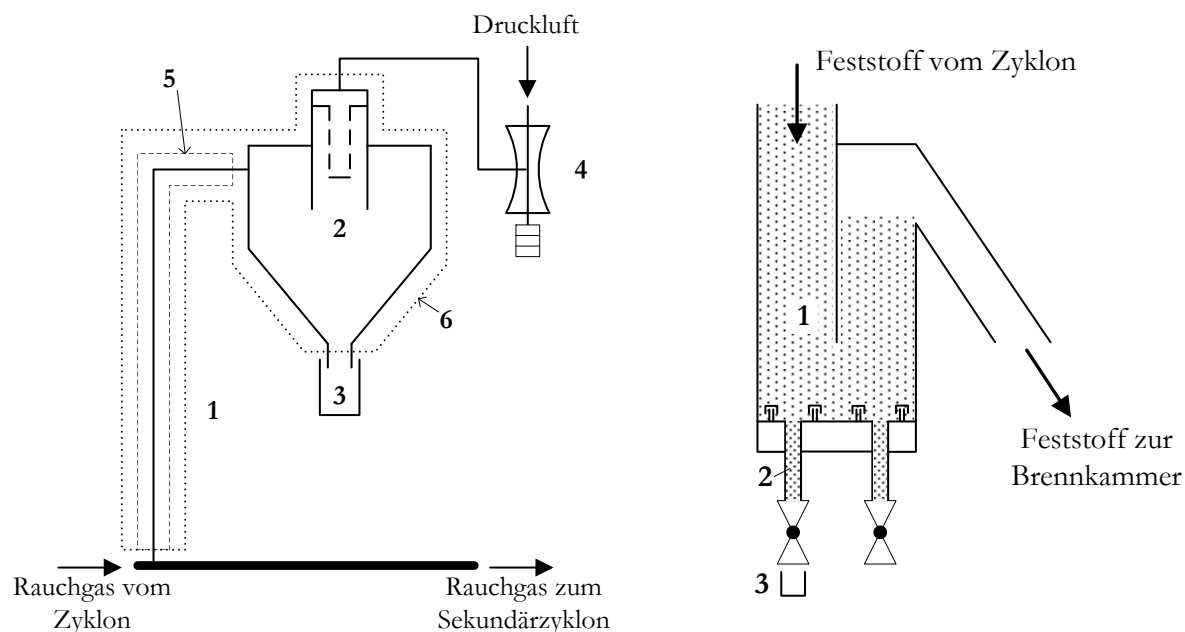


Abbildung A.1: Aufbau der Messgasaufbereitung vor der kontinuierlichen Gasanalyse: Ein kleiner Teil des Rauchgasstromes wird aus dem Rauchgasweg entnommen. Das Messgas wird in einen beheizten Filter ($T > 100^{\circ}\text{C}$)(1) gereinigt, passiert eine beheizte Pumpe (2), wird in einem Messgaskühler (4) von der Feuchte befreit und dem Gasanalysegerät zugeführt.

Tabelle A.3: Höhe der Temperatur- und Drucksensoren sowie der Luftstufen in der Brennkammer

Temperatursensor	Höhe in m	Drucksensor	Höhe in m
T 325	0,250	P 325	0,125
T 327	0,750	P 327	0,500
T 331	1,875	P 329	1,500
T 333	2,875	P 331	2,250
T 337	4,000	P 333	3,375
T 339	5,500	P 337	5,000
T 342	6,500	P 339	7,500
TS 345	7,500	P 343	9,500
T 349	9,000	P 351	10,250
Luftstufung		P 361	8,750
Sekundärluftstufe		P 363	5,750
Tertiärluftstufe		P 365	6,250



(a) Flugascheprobenahme: Ein Teil des flugaschebe- ladenen Rauchgasstroms wird nach dem Zyklon aus dem heißen Rauchgas abgesaugt. Dieser Teilstrom gelangt durch eine beheizte Leitung (1) in einen Zyklon mit integriertem Filterelement im Tauchrohr (2). Hier wird die Flugasche vom Gas getrennt und kann im Probenahmebehälter (3) gesammelt werden. Die Saugkraft wird durch einen Ejektor (4) bereit- gestellt. Leitungen und der Zyklon sind teilweise be- heizt (5) und isoliert (6).

(b) Bettmaterialprobenahme: Um das zirkulieren- de Bettmaterial (1) zu beproben, wird der Ablass- kugelhahn geöffnet, bis das Ablassrohr (2) mit fri- schem Bettmaterial durchströmt wird. Danach wird der Kugelhahn geschlossen, die Probe kann unter Sauerstoffabschluss abkühlen und wird dann in den Probenahmebehälter (3) abgefüllt.

Abbildung A.2: Feststoffprobenahme in der ZWSF-Pilotanlage

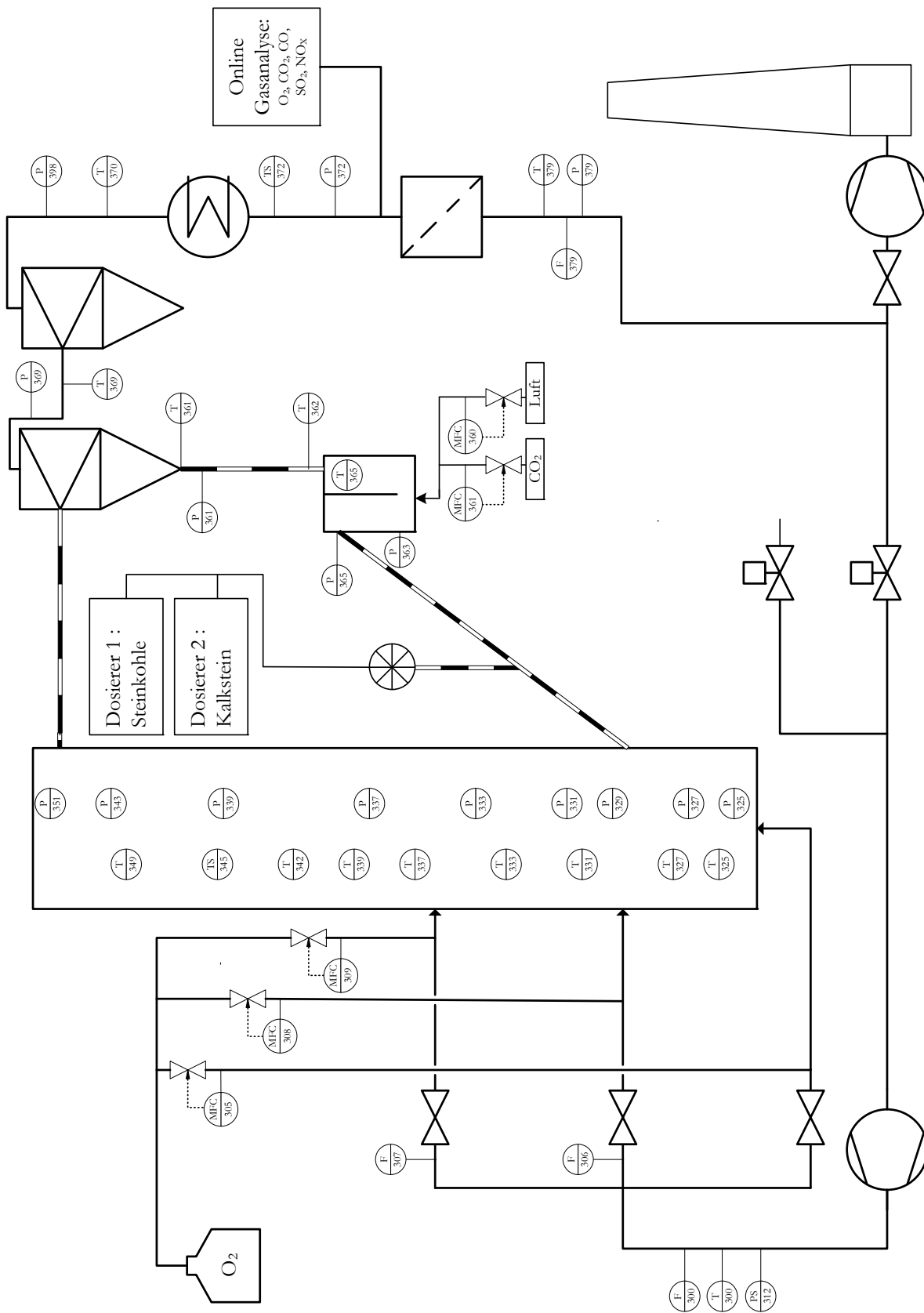


Abbildung A.3: Detailliertes Gesamtanlagenschema mit Sensoren: Temperatur (T, TS), Druck (P), Gasvolumenströme (F, MFC)

Anhang B

Daten

Tabelle B.1: chemische Zusammensetzung des Kalksteins "Schwäbische Alb"

-	Einheit	Anteil	-	Einheit	Anteil
Al_2O_3	Ma.-%	0,50	CaO	Ma.-%	53,64
Fe_2O_3	Ma.-%	0,18	K_2O	Ma.-%	0,08
MgO	Ma.-%	0,51	Na_2O	Ma.-%	0,02
TiO_2	Ma.-%	0,02	SO_3	Ma.-%	0,00
SiO_2	Ma.-%	3,51	CO_2	Ma.-%	41,54

Tabelle B.2: Ascheanalyse Steinkohle „El Cerrejon“ bestimmt nach DIN 51729-11 [33]

-	Einheit	Anteil	-	Einheit	Anteil
Al_2O_3	Ma.-%	20,40	CaO	Ma.-%	3,75
Fe_2O_3	Ma.-%	7,59	K_2O	Ma.-%	1,89
MgO	Ma.-%	2,20	Na_2O	Ma.-%	0,65
P_2O_5	Ma.-%	0,39	SO_3	Ma.-%	3,14
SiO_2	Ma.-%	53,70	TiO_2	Ma.-%	0,87

Tabelle B.3: Brennstoffanalysen dreier Beispielbrennstoffe für die Verbrennungsrechnung in Kapitel 3

-	Zustand	Einheit	Braunkohle [10]	Steinkohle El Cerrejon	Anthrazit [39]
Kurzanalyse					
Feuchte	roh	Ma.-%	18,23	9,40	4,95
Flüchtige	waf	Ma.-%	55,11	40,27	11,49
Asche	wf	Ma.-%	6,53	9,61	34,14
Elementaranalyse					
<i>C</i>	waf	Ma.-%	67,56	80,31	88,57
<i>H</i>	waf	Ma.-%	4,92	5,29	2,96
<i>N</i>	waf	Ma.-%	0,67	1,91	1,20
<i>S</i>	waf	Ma.-%	0,82	0,61	1,49

Tabelle B.4: Zusammensetzung Sand bestimmt nach DIN 51729-11 [33]

-	Einheit	Anteil	-	Einheit	Anteil
Al_2O_3	Ma.-%	1,28	CaO	Ma.-%	0,09
Fe_2O_3	Ma.-%	0,35	K_2O	Ma.-%	0,52
MgO	Ma.-%	0,03	Na_2O	Ma.-%	0,09
P_2O_5	Ma.-%	0,07	SO_3	Ma.-%	0,10
SiO_2	Ma.-%	97,91	TiO_2	Ma.-%	0,22

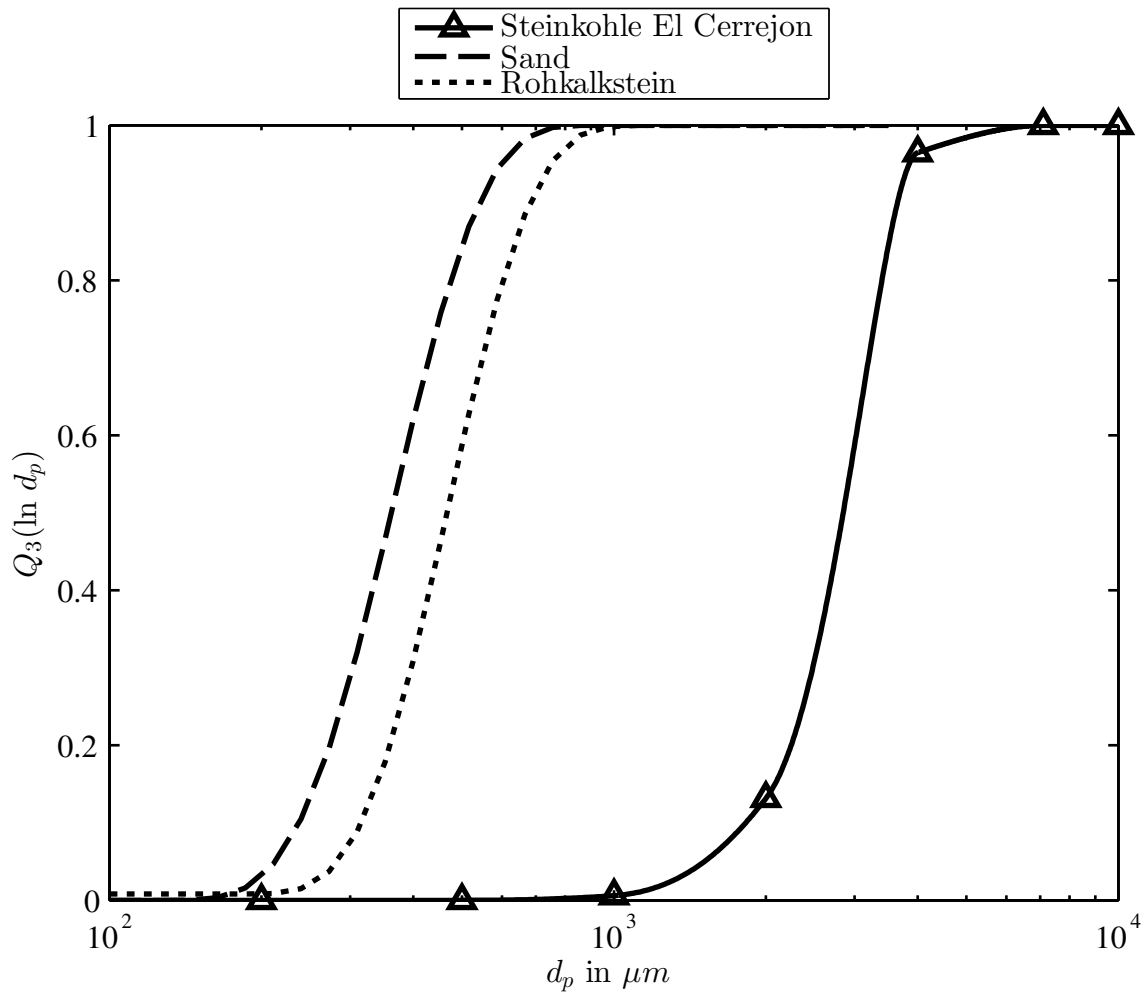


Abbildung B.1: Partikelgrößenverteilung für Sand und Rohkalkstein und Steinkohle El Cerrejon, verwendet in den Pilotanlagenversuchen in Kapitel 4.

Tabelle B.5: Übersicht Versuchsdaten Pilotanlage

<i>Nr.</i>	<i>Modus</i>	<i>T_{BK}</i> °C	Δp_{BK} mbar	$\dot{V}_{O_2, \text{ein}}$ $\frac{m^3_{i,N.}}{h}$	$\dot{V}_{Luft/Rezi}$ $\frac{m^3_{i,N.}}{h}$	\dot{M}_{Br} kg/h	\dot{M}_{KS} kg/h	M_{Bet} kg	u_0 $\frac{m}{s}$	$\frac{C_a}{S}$ —	$y_{O_2, \text{ein}}$ Vol.-%
1	Luft	843	57	0	125	16,17	0,75	23,0	4,5	2,6	20,4
2	Luft	875	56	0	125	16,20	0,73	23,1	4,7	2,5	20,4
3	Luft	916	53	0	125	16,31	0,72	23,0	4,8	2,5	20,4
4	Oxy-Fuel	842	67	26,5	115	17,77	0,97	26,7	4,9	3,0	19,9
5	Oxy-Fuel	875	65	27,0	115	18,25	0,95	26,3	5,1	2,9	20,1
6	Oxy-Fuel	916	48	27,0	115	18,35	1,01	24,1	5,3	3,1	19,8

$y_{O_2, \text{out}, tr}$ Vol.-%, tr	$y_{CO_2, tr}$ Vol.-%, tr	y_{H_2O} Vol.-%	$y_{SO_2, tr}$ ppmv, tr	η_S —	X_S $\frac{mol}{mol}$	$x_{CaO, FA}$ Ma.-%	$x_{CO_2, FA}$ Ma.-%	$x_{SO_3, FA}$ Ma.-%	$x_{CaO, BA}$ Ma.-%	$x_{CO_2, BA}$ Ma.-%	$x_{SO_3, BA}$ Ma.-%
3,2	15,7	6,8	69	0,84	0,33	4,25	0,94	1,83	7,24	0,35	1,30
3,2	15,8	6,9	117	0,73	0,29	5,24	0,93	2,23	5,22	0,00	0,69
3,0	15,9	6,9	217	0,51	0,21	4,66	1,12	1,89	3,61	0,00	0,37
3,9	80,0	24,5	443	0,77	0,25	2,84	0,57	2,13	16,62	6,19	3,39
3,6	80,9	24,8	286	0,85	0,29	4,15	0,73	2,14	17,63	3,94	3,30
3,2	81,4	25,1	594	0,70	0,23	4,41	0,74	2,25	10,27	1,03	1,68

Tabelle B.6: Übersicht Versuchsbedingungen zur Sorbenscharakterisierung in der Laborwirbelschicht - Teil 1/2 (Versuchspunkte ohne Wasserdampf)

Nr.	\dot{V}_{CO_2}	\dot{V}_{O_2}	\dot{V}_{SO_2}	\dot{M}_{H_2O}	T_{Bett}	y_{CO_2}	y_{H_2O}	y_{SO_2}	y_{O_2}	M_{KS}
-	$\frac{l_i.N.}{min}$	$\frac{l_i.N.}{min}$	$\frac{l_i.N.}{min}$	$\frac{kg}{h}$	$^{\circ}C$	Vol.-%	Vol.-%	ppmv	Vol.-%	g
1	0,00	2,72	0,076	0	802	0,0	0,0	3049	10,9	5,0
3	0,00	2,58	0,076	0	850	0,2	0,0	2980	10,2	5,0
4	0,00	2,60	0,071	0	875	0,1	0,0	3069	11,3	5,0
5	0,00	2,50	0,072	0	900	0,3	0,0	3057	10,7	5,0
6	0,00	2,49	0,070	0	927	0,1	0,0	2993	10,6	5,0
7	0,02	2,43	0,068	0	950	0,1	0,0	2963	10,6	5,0
8	3,74	2,67	0,078	0	800	14,6	0,0	3035	10,5	5,0
10	3,71	2,55	0,072	0	849	15,2	0,0	2959	10,5	5,0
11	3,90	2,60	0,074	0	875	15,9	0,0	3013	10,6	5,0
12	3,50	2,51	0,070	0	901	14,9	0,0	2992	10,7	5,0
13	3,72	2,50	0,073	0	924	15,7	0,0	3065	10,5	5,0
14	3,67	2,50	0,073	0	951	15,4	0,0	3087	10,5	5,0
15	10,64	2,74	0,080	0	803	40,5	0,0	3060	10,4	5,0
16	10,86	2,71	0,080	0	827	40,5	0,0	2998	10,1	5,0
17	10,80	2,71	0,079	0	850	40,5	0,0	2944	10,2	5,0
18	11,12	2,71	0,081	0	877	41,1	0,0	3015	10,0	5,0
19	9,19	2,33	0,068	0	900	40,3	0,0	3003	10,2	5,0
20	9,10	2,33	0,068	0	925	40,5	0,0	3014	10,4	5,1
21	9,09	2,34	0,067	0	953	40,6	0,0	3000	10,4	4,9
22	16,19	2,74	0,081	0	805	59,9	0,0	2996	10,1	5,0
23	17,20	2,73	0,085	0	827	60,4	0,0	2969	9,6	5,0
24	16,97	2,63	0,084	0	853	60,5	0,0	2994	9,4	5,0
25	16,96	2,74	0,084	0	876	59,9	0,0	2966	9,7	5,0
26	16,52	2,71	0,083	0	902	60,2	0,0	3019	9,9	5,0
27	16,26	2,71	0,082	0	929	59,8	0,0	3001	10,0	5,7
28	16,24	2,67	0,082	0	955	60,2	0,0	3026	9,9	5,7
29	21,81	2,85	0,079	0	800	83,0	0,0	3005	10,8	5,0
31	22,13	2,71	0,079	0	851	85,1	0,0	3023	10,4	5,0
32	19,90	2,60	0,071	0	875	84,4	0,0	3003	11,0	5,0
33	19,48	2,51	0,071	0	897	84,3	0,0	3063	10,8	5,0
34	19,18	2,50	0,070	0	926	84,0	0,0	3048	10,9	5,0
35	19,15	2,51	0,070	0	952	83,9	0,0	3057	11,0	5,0

Tabelle B.7: Übersicht Versuchsbedingungen zur Sorbenscharakterisierung in der Laborwirbelschicht - Teil 2/2 (Versuchspunkte mit Wasserdampf)

Nr.	\dot{V}_{CO_2}	\dot{V}_{O_2}	\dot{V}_{SO_2}	\dot{M}_{H_2O}	T_{Bett}	y_{CO_2}	y_{H_2O}	y_{SO_2}	y_{O_2}	M_{KS}
-	$\frac{l_i.N.}{min}$	$\frac{l_i.N.}{min}$	$\frac{l_i.N.}{min}$	$\frac{kg}{h}$	$^{\circ}C$	Vol.-%	Vol.-%	ppmv	Vol.-%	g
36	11,69	2,71	0,091	0,20	803	40,9	14,2	3171	9,5	5,0
37	11,95	2,72	0,091	0,21	826	41,0	15,1	3135	9,3	5,0
38	11,70	2,72	0,090	0,26	851	39,4	18,0	3045	9,2	5,3
39	11,45	2,71	0,089	0,17	874	41,2	12,7	3203	9,7	4,8
40	11,57	2,71	0,090	0,17	904	41,3	12,9	3216	9,7	5,0
41	11,09	2,71	0,084	0,18	925	40,5	13,6	3074	9,9	5,0
42	10,81	2,71	0,083	0,18	948	40,3	13,9	3103	10,1	5,0
43	15,50	2,74	0,080	0,35	806	57,1	27,0	2962	10,1	5,2
45	15,23	2,63	0,079	0,33	856	57,9	26,0	2988	10,0	5,2
47	15,71	2,56	0,079	0,32	906	60,0	25,0	3013	9,8	4,9
48	14,54	2,49	0,074	0,30	926	58,9	25,4	3016	10,1	4,9
49	13,66	2,47	0,072	0,29	949	57,9	25,7	3037	10,5	4,7

Literaturverzeichnis

- [1] ABRAHAM, B. M. ; ASBURY, J. G. ; LYNCH, E. P. ; TEOTIA, A. P. S.: Coal-oxygen process provides CO₂ for enhanced recovery. *Oil & Gas Journal* 80 (1982), Nr. 11, S. 68–75. – ISSN 1944–9151
- [2] ADÁNEZ, J. ; GARCÍA-LABIANO, F. ; ABANADES, J. C. ; DE DIEGO, L. F.: Methods for characterization of sorbents used in fluidized bed boilers. *Fuel* 73 (1994), Nr. 3, S. 355–362. – ISSN 0016–2361
- [3] AHN, J. ; OKERLUND, R. ; FRY, A. ; EDDINGS, E. G.: Sulfur trioxide formation during oxy-coal combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, Supplement 1 (2011), S. S127–S135. – ISSN 1750–5836
- [4] ANTHONY, E. J. ; GRANATSTEIN, D. L.: Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science* 27 (2001), Nr. 2, S. 215–236. – ISSN 0360–1285
- [5] ANTHONY, E. J. ; IRIBARNE, A. P. ; IRIBARNE, J. V. ; TALBOT, R. ; JIA, L. ; GRANATSTEIN, D. L.: Fouling in a 160 MWe FBC boiler firing coal and petroleum coke. *Fuel* 80 (2001), Nr. 7, S. 1009–1014. – ISSN 0016–2361
- [6] ANTHONY, E. J. ; JIA, L.: Agglomeration and strength development of deposits in CFBC boilers firing high-sulfur fuels. *Fuel* 79 (2000), Nr. 15, S. 1933–1942. – ISSN 0016–2361
- [7] ANTHONY, E. J. ; JIA, L. ; LAURSEN, K.: Strength development due to long term sulfation and carbonation/sulfation phenomena. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 79 (2001), Nr. 3, S. 356–366. – ISSN 0008–4034
- [8] BAKER, E. H.: 87. The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres. *J. Chem. Soc* (1962), S. 464–470. – ISSN 0368–1769

- [9] BASU, P.: *Combustion and gasification in fluidized beds*. Taylor & Francis, 2006. – ISBN 9780849333965
- [10] BECKMANN, M. ; HILLER, A. ; CECH, M.: Advanced development of the coal-fired oxyfuel process with CO₂ separation : ADECOS-ZWSF - Abschlussbericht Teilprojekt 3. (2013). <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb14/792072197.pdf>. – [Zugriff am: 31.05.2016]
- [11] BEISHEIM, T. ; HOFBAUER, G. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G.: Vergleich der In-situ-Entschwefelung mit Kalkstein bei Luft- und Oxy-Fuel-Feuerungsbedingungen in einer 150 kW_{th} zirkulierenden Wirbelschicht-Pilotanlage. *Kraftwerkstechnik – Sichere und nachhaltige Energieversorgung* (2013), Nr. 5, S. 225–234. ISBN 978–3–944310–04–6
- [12] BEISHEIM, T. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G.: Experimental Investigations on Deposit Formation by Recarbonation on External Heat Exchanger Surfaces in Oxyfuel CFB Boilers. *Energy Procedia* 37 (2013), S. 1283–1290. – ISSN 1876–6102
- [13] BISCHOFF, F.: Über die Kinetik der thermischen Dissoziation von Dolomit und Kalkstein in verschiedenen Gasströmen. *Zeitschrift für anorganische Chemie* 262 (1950), Nr. 1-5, S. 288–296. – ISSN 1521–3749
- [14] BOLEA, I. ; LUPIÁÑEZ, C. ; GUEDEA, I. ; ROMEO, L. M. ; DÍEZ, L. I.: Direct sulfation in oxy-fuel fluidized bed boilers. Tagungsband: *21st International Conference on Fluidized Bed Combustion*. Neapel, Italien, 2012
- [15] BOLEA, I. ; ROMEO, L. M. ; PALLARÉS, D.: The role of external heat exchangers in oxy-fuel circulating fluidized bed. *Applied Energy* 94 (2012), S. 215–223. – ISSN 0306–2619
- [16] BOYNTON, R. S.: *Chemistry and technology of lime and limestone*. 2nd edition. Wiley, 1980. – ISBN 0–471–02771–5
- [17] BUHRE, B. J. P. ; ELLIOTT, L. K. ; SHENG, C. D. ; GUPTA, R. P. ; WALL, T.: Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005), Nr. 4, S. 283–307. – ISSN 0360–1285
- [18] CHAMPAGNE, S. ; LU, D. Y. ; MACCHI, A. ; SYMONDS, R. ; ANTHONY, E. J.: Influence of Steam Injection during Calcination on the Reactivity of CaO-Based Sorbent for Carbon Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2012), Nr. 6, S. 2241–2246. – ISSN 0888–5885

- [19] CHARITOS, A.: *Experimental Characterization of the Calcium Looping Process for CO₂ Capture*, Universität Stuttgart, Diss., 2013
- [20] CHEN, C. ; ZHAO, C.: Mechanism of Highly Efficient In-Furnace Desulfurization by Limestone under O₂/CO₂ Coal Combustion Atmosphere. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006), Nr. 14, S. 5078–5085. – ISSN 0888–5885
- [21] CORDERO, J. M. ; ALONSO, M. ; ARIAS, B. ; ABANADES, J. C.: Sulfation Performance of CaO Purges Derived from Calcium Looping CO₂ Capture Systems. *Energy Fuels* 28 (2014), Nr. 2, S. 1325–1330. – ISSN 0887–0624
- [22] CZAKIERT, T. ; SZTEKLER, K. ; KARSKI, S. ; MARKIEWICZ, D. ; NOWAK, W.: Oxy-fuel circulating fluidized bed combustion in a small pilot-scale test rig. *Fuel Processing Technology* 91 (2010), Nr. 11, S. 1617–1623. – ISSN 0378–3820
- [23] DE DIEGO, L. F. ; DE LAS OBRAS-LOSCERTALES, M. ; GARCÍA-LABIANO, F. ; RUFAS, A. ; ABAD, A. ; GAYÁN, P. ; ADÁNEZ, J.: Characterization of a limestone in a batch fluidized bed reactor for sulfur retention under oxy-fuel operating conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), Nr. 5, S. 1190–1198. – ISSN 1750–5836
- [24] DE DIEGO, L. F. ; RUFAS, A. ; GARCÍA-LABIANO, F. ; DE LAS OBRAS-LOSCERTALES, M. ; ABAD, A. ; GAYÁN, P. ; ADÁNEZ, J.: Optimum temperature for sulphur retention in fluidised beds working under oxy-fuel combustion conditions. *Fuel* 114 (2013), S. 106–113. – ISSN 0016–2361
- [25] DE LAS OBRAS-LOSCERTALES, M. ; DE DIEGO, L. F. ; GARCÍA-LABIANO, F. ; RUFAS, A. ; ABAD, A. ; GAYÁN, P. ; ADÁNEZ, J.: Sulfur retention in an oxy-fuel bubbling fluidized bed combustor: Effect of coal rank, type of sorbent and O₂/CO₂ ratio. *Fuel* 137 (2014), S. 384–392. – ISSN 0016–2361
- [26] DENNIS, J. S. ; HAYHURST, A. N.: A simplified analytical model for the rate of reaction of SO₂ with limestone particles. *Chemical Engineering Science* 41 (1986), Nr. 1, S. 25–36. – ISSN 0009–2509
- [27] DENNIS, J. S. ; HAYHURST, A. N.: Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases. *Chemical Engineering Science* 45 (1990), Nr. 5, S. 1175–1187. – ISSN 0009–2509

- [28] DIETER, H. ; BIDWE, A. R. ; VARELA-DUELLI, G. ; CHARITOS, A. ; HAWTHORNE, C. ; SCHEFFKNECHT, G.: Development of the calcium looping CO₂ capture technology from lab to pilot scale at IFK, University of Stuttgart. *Fuel* 127 (2014), S. 23–37. – ISSN 0016–2361
- [29] DIN 19539: *Untersuchung von Feststoffen - Temperaturabhängige Differenzierung des organischen, elementaren und anorganischen Kohlenstoffgehaltes*. 2013
- [30] DIN 51718: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit*. 2002
- [31] DIN 51719: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes*. 1997
- [32] DIN 51720: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen*. 2001
- [33] DIN 51729-11: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Brennstoffasche - Teil 11: Atomemissions-spektrometrische Bestimmung mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)*. 1998
- [34] DIN 51732: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff - Instrumentelle Methoden*. 2014
- [35] DIN 51900: *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes*. 2000
- [36] DIN ISO 9276: *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen*. 2004
- [37] GARCÍA-LABIANO, F. ; RUFAS, A. ; DE DIEGO, L. F. ; DE LAS OBRAS-LOSCERTALES, M. ; GAYÁN, P. ; ABAD, A. ; ADÁNEZ, J.: Calcium-based sorbents behaviour during sulphation at oxy-fuel fluidised bed combustion conditions. *Fuel* 90 (2011), Nr. 10, S. 3100–3108. – ISSN 0016–2361
- [38] GIGLIO, R.: The value proposition of circulating fluidised bed technology for the utility power sector. *VGB PowerTech* (2013), Nr. 12, S. 53–59. – ISSN 1435–3199
- [39] GÓMEZ, M. ; FERNÁNDEZ, A. ; LLAVONA, I. ; KUIVALAINEN, R.: Experiences in sulphur capture in a 30 MWth Circulating Fluidized Bed boiler under oxy-combustion conditions. *Applied Thermal Engineering* 65, Nr. 1-2. – ISSN 1359–4311

- [40] HAJALIGOL, M. R. ; LONGWELL, J. P. ; SAROFIM, A. F.: Analysis and modeling of the direct sulfation of calcium carbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988), Nr. 12, S. 2203–2210. – ISSN 0888–5885
- [41] HAWTHORNE, C. ; DIETER, H. ; BIDWE, A. ; SCHUSTER, A. ; SCHEFFKNECHT, G. ; UNTERBERGER, S. ; KÄSS, M.: CO₂ capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant. *Energy Procedia* 4 (2011), S. 441–448. – ISSN 1876–6102
- [42] HAWTHORNE, C. ; POBOSS, N. ; DIETER, H. ; GREDINGER, A. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G.: Operation and results of a 200-kWth dual fluidized bed pilot plant gasifier with adsorption-enhanced reforming. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2 (2012), Nr. 3, S. 217–227. – ISSN 2190–6815
- [43] HILL, K. J. ; WINTER, E. R. S.: Thermal Dissociation Pressure of Calcium Carbonate. *J. Phys. Chem.* 60 (1956), Nr. 10, S. 1361–1362. – ISSN 0022–3654
- [44] HOFBAUER, G.: *Experimentelle Untersuchung der Oxy-Fuel-Verbrennung von Steinkohle in einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung*, Universität Stuttgart, Diss., 2016 (in Vorbereitung)
- [45] HOFBAUER, G. ; BEISHEIM, T. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G.: Investigation of gas concentrations from oxy-fuel combustion with flue gas recirculation in a 150 kWth pilot scale CFB. Tagungsband: *3rd Oxyfuel Combustion Conference*. Ponferrada, Spanien, 2013
- [46] HOFBAUER, G. ; BEISHEIM, T. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G.: Experiences from Oxy-fuel Combustion of Bituminous Coal in a 150 kWth Circulating Fluidized Bed Pilot Facility. *Energy Procedia* 51 (2014), S. 24–30. – ISSN 1876–6102
- [47] HOFBAUER, G. ; BEISHEIM, T. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G.: Oxyfuel combustion of bituminous coal in a 150kWth CFB test facility. Tagungsband: *2nd International Workshop on Oxyfuel-FBC-Technology*. Stuttgart, 2012
- [48] HORN, F. L. ; STEINBERG, M.: Control of carbon dioxide emissions from a power plant (and use in enhanced oil recovery). *Fuel* 61 (1982), Nr. 5, S. 415–422. – ISSN 0016–2361
- [49] HOWARD, J. R. ; ELLIOTT, D.: *Fluidized beds: combustion and applications*. Applied Science Publishers, 1983. – ISBN 9780853341772

- [50] HU, G. ; DAM-JOHANSEN, K. ; WEDEL, S. ; HANSEN, J. P.: Review of the direct sulfation reaction of limestone. *Progress in Energy and Combustion Science* 32 (2006), Nr. 4, S. 386–407. – ISSN 0360–1285
- [51] HU, G. ; DAM-JOHANSEN, K. ; WEDEL, S. ; HANSEN, J. P.: Direct sulfation of limestone. *AIChE Journal* 53 (2007), Nr. 4, S. 948–960. – ISSN 1547–5905
- [52] IPCC: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_All_Topics.pdf. – [Zugriff am: 31.05.2016]
- [53] JÄNTTI, T. ; NUORTIMO, K. ; RUUSKANEN, M. ; KALENIUS, J.: Samcheok Green Power 4x550 MWe Supercritical Circulating Fluidized-Bed Steam Generators in South Korea. Tagungsband: *PowerGen Europe*. Köln, 2012
- [54] JIA, L. ; TAN, Y. ; ANTHONY, E. J.: Emissions of SO₂ and NO_x during Oxy-Fuel CFB Combustion Tests in a Mini-Circulating Fluidized Bed Combustion Reactor. *Energy Fuels* 24 (2009), Nr. 2, S. 910–915. – ISSN 0887–0624
- [55] JIA, L. ; TAN, Y. ; MCCALDEN, D. ; WU, Y. ; HE, I. ; SYMONDS, R. ; ANTHONY, E. J.: Commissioning of a 0.8 MWth CFBC for oxy-fuel combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 7 (2012), S. 240–243. – ISSN 1750–5836
- [56] JIA, L. ; TAN, Y. ; WANG, C. ; ANTHONY, E. J.: Experimental Study of Oxy-Fuel Combustion and Sulfur Capture in a Mini-CFBC. *Energy Fuels* 21 (2007), Nr. 6, S. 3160–3164. – ISSN 0887–0624
- [57] JOHNSTON, J.: The Thermal Dissociation of Calcium Carbonate. *J. Am. Chem. Soc.* 32 (1910), Nr. 8, S. 938–946. – ISSN 0002–7863
- [58] KATHER, A. ; EGGER, R. ; HERMSDORF, C. ; KLOSTERMANN, M. ; KÖPKE, D. ; MIESKE, K.: Oxyfuel-Prozess für Steinkohle mit CO₂-Abscheidung (Teil des Verbundprojektes ADECOS I und II) - Abschlussbericht. (2009). <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb10/625872770.pdf>. – [Zugriff am: 31.05.2016]
- [59] KATHER, A. ; GÜNTHER, C. ; WENG, M.: Abschlussbericht ADECOS-ZWSF TP 1&2: Weiterentwicklung und Untersuchung des Oxyfuel-Prozesses mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung auf Realisierbarkeit und Wirtschaftlichkeit. (2013). [http:](http://)

- [//edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb14/785810692.pdf](http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb14/785810692.pdf). – [Zugriff am: 31.05.2016]
- [60] KATHER, A. ; SCHEFFKNECHT, G.: The oxycoal process with cryogenic oxygen supply. *Naturwissenschaften* 96 (2009), Nr. 9, S. 993–1010. – ISSN 0028–1042
- [61] KLOSTERMANN, M.: Efficiency Increase of the Oxyfuel Process by Waste heat Recovery Considering the Effects of Flue Gas Treatment. Tagungsband: *3rd Workshop IEAGHG International Oxy-Combustion Network*. Yokohama, Japan, 2008
- [62] KOORNNEEF, J. ; JUNGINGER, M. ; FAAIJ, A.: Development of fluidized bed combustion—An overview of trends, performance and cost. *Progress in Energy and Combustion Science* 33 (2007), Nr. 1, S. 19–55. – ISSN 0360–1285
- [63] KUCKSHINRICHS, W. ; HAKE, J. F.: *Carbon Capture, Storage and Use*. Springer-Verlag, 2015. – ISBN 978–3–319–11942–7
- [64] 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* 60 (2010). – ISSN 1866–1793
- [65] LI, S. ; LI, W. ; XU, M. ; WANG, X. ; LI, H. ; LU, Q.: The experimental study on nitrogen oxides and SO₂ emission for oxy-fuel circulation fluidized bed combustion with high oxygen concentration. *Fuel* 146 (2015), S. 81–87. – ISSN 0016–2361
- [66] LILJEDAHL, G. ; TUREK, D. G. ; YA NSAKALA, N. ; MOHN, N. ; FOUT, T.: Alstom's oxygen-fired CFB technology development status for CO₂ mitigation. Tagungsband: *31st International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*. Clearwater, USA, 2006
- [67] LOCKWOOD, F. ; GRANADOS, L. ; LECLERC, M. ; LESORT, A. L. ; BEASSE, G. ; DELGADO, M. A. ; SPERO, C.: Oxy-combustion CPU – From Pilots Towards Industrial-scale Demonstration. *Energy Procedia* 63 (2014), S. 342–351. – ISSN 1876–6102
- [68] LUPIÁÑEZ, C. ; GUEDEA, I. ; BOLEA, I. ; DÍEZ, L. I. ; ROMEO, L. M.: Experimental study of SO₂ and NO_x emissions in fluidized bed oxy-fuel combustion. *Fuel Processing Technology* 106 (2013), S. 587–594. – ISSN 0378–3820

- [69] LYNGBELT, A. ; LECKNER, B.: Sulphur capture in circulating fluidized-bed boilers: can the efficiency be predicted? *Chemical Engineering Science* 54 (1999), Nr. 22, S. 5573–5584. – ISSN 0009–2509
- [70] MACDOWELL, N. ; FLORIN, N. ; BUCHARD, A. ; HALLETT, J. ; GALINDO, A. ; JACKSON, G. ; ADJIMAN, C. S. ; WILLIAMS, C. K. ; SHAH, N. ; FENNELL, P.: An overview of CO₂ capture technologies. *Energy & Environmental Science* 3 (2010), Nr. 11, S. 1645. – ISSN 1754–5692
- [71] MATTISSON, T. ; LYNGBELT, A.: A sulphur capture model for circulating fluidized-bed boilers. *Chemical Engineering Science* 53 (1998), Nr. 6, S. 1163–1173. – ISSN 0009–2509
- [72] MÖNCKERT, P. ; DHUNGEL, B. ; KULL, R. ; MAIER, J.: Impact of Combustion Conditions on Emission Formation (SO₂, NO_x) and Fly Ash. Tagungsband: *3rd Workshop IEAGHG International Oxy-Combustion Network*. Yokohama, Japan, 2008
- [73] MÜLLER-STEINHAGEN, H.: C₄ Verminderung der Ablagerungsbildung in Wärmeübertragern. *VDI-Wärmeatlas* (2013), S. 91–122. ISBN 978–3–642–19980–6
- [74] MYÖHÄNEN, K. ; HYPPÄNEN, T. ; PIKKARAINEN, T. ; ERIKSSON, T. ; HOTTA, A.: Near Zero CO₂ Emissions in Coal Firing with Oxy-Fuel Circulating Fluidized Bed Boiler. *Chemical Engineering & Technology* 32 (2009), Nr. 3, S. 355–363. – ISSN 1521–4125
- [75] OATES, J. A. H.: *Lime and limestone: Chemistry and technology, production and uses*. WILEY-VCH Verlag, 1998. – ISBN 3–527–29527–5
- [76] OECD: *World Energy Outlook 2014*. IEA and OECD Publishing, 2014. – ISBN 9789264208049
- [77] PALANISWAMY, Selvakumaran ; RAJAVEL, M. ; VINODHAN, A. L. ; KUMAR, B. R. ; LAWRENCE, A. ; BAKTHAVATSALAM, A. K.: Influence of Sorbent Characteristics on Fouling and Deposition in Circulating Fluid Bed Boilers Firing High Sulfur Indian Lignite. *Journal of Combustion* 2013 (2013). – ISSN 2090–1968. – Article ID 438384
- [78] PALONEN, M. ; HYYTIÄINEN, I. ; MAHLAMÄKI, A. ; VARONEN, M.: Study of Recarbonation in Circulating Fluidized Bed Combustion. Tagungsband: *10th International Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology*. Sun River, USA, 2011

- [79] PLA PERUJO, M.: *Condensation of Water Vapor and Acid Mixtures from Exhaust Gases*, Technischen Universität Berlin, Diss., 2004
- [80] RITTER, R. ; HOLLING, B. ; ALTMAN, H. ; BIELE, M.: Konzepte und Ausblick für eine CO₂-Anlage eines Oxyfuel-Kraftwerkes am Beispiel Schwarze Pumpe. Tagungsband: *39. Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. Dresden, 2007
- [81] ROMEO, L. M. ; DÍEZ, L. I. ; GUEDEA, I. ; BOLEA, I. ; LUPIÁÑEZ, C. ; GONZÁLEZ, A. ; PALLARÉS, Javier ; TERUEL, E.: Design and operation assessment of an oxyfuel fluidized bed combustor. *Experimental Thermal and Fluid Science* 35 (2011), Nr. 3, S. 477–484. – ISSN 0894–1777
- [82] SAASTAMOINEN, H. ; PIKKARAINEN, T.: Development of 2nd generation oxyfuel CFB technology – laboratory and pilot scale combustion experiments in high oxygen concentration. Tagungsband: *7th Flame Days*. Tampere, Finnland, 2014
- [83] SCHEFFKNECHT, G.: Vorlesungsunterlagen - Combustion and Firing Systems I: WS 2014/15, Universität Stuttgart.
- [84] SCHEFFKNECHT, G. ; AL-MAKHADMEH, L. ; SCHNELL, U. ; MAIER, J.: Oxy-fuel coal combustion – A review of the current state-of-the-art: Oxyfuel Combustion Technology - Working Toward Demonstration and Commercialisation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, Supplement 1 (2011), S. S16–S35. – ISSN 1750–5836
- [85] SCHEFFKNECHT, G. ; HOFBAUER, G. ; BEISHEIM, T.: Experimentelle Untersuchung der Oxyfuel-Wirbelschichtverbrennung von Steinkohle - Abschlussbericht ADECOS ZWSF. (2013). <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb14/775867977.pdf>. – [Zugriff am: 31.05.2016]
- [86] SKRIFVAR, B. J. ; HUPA, M. ; ANTHONY, E. J.: Mechanisms of Bed Material Agglomeration in a Petroleum Coke-Fired Circulating Fluidized Bed Boiler. *Journal of Energy Resources Technology* 120 (1998), Nr. 3, S. 215–218. – ISSN 0195–0738
- [87] SNOW, M. J. H. ; LONGWELL, J. P. ; SAROFIM, A. F.: Direct sulfation of calcium carbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988), Nr. 2, S. 268–273. – ISSN 0888–5885
- [88] SPLIETHOFF, H.: *Verbrennung fester Brennstoffe zur Strom- und Wärmeerzeugung*. Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1999
- [89] STANGER, R. ; WALL, T. ; SPÖRL, R. ; PANERU, M. ; GRATHWOHL, S. ; WEIDMANN, M. ; SCHEFFKNECHT, G. ; McDONALD, D. ; MYÖHÄNEN, K. ; RITVANEN, J. ;

- RAHALA, S. ; HYPPÄNEN, T. ; MLETZKO, J. ; KATHER, A. ; SANTOS, S.: Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40 (2015), S. 55–125. – ISSN 1750–5836
- [90] STEWART, M. C. ; MANOVIC, V. ; ANTHONY, E. J. ; MACCHI, A.: Enhancement of Indirect Sulphation of Limestone by Steam Addition. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010), Nr. 22, S. 8781–8786. – ISSN 1520–5851
- [91] STEWART, M. C. ; SYMONDS, R. ; MANOVIC, V. ; MACCHI, A. ; ANTHONY, E. J.: Effects of steam on the sulfation of limestone and NO_x formation in an air- and oxy-fired pilot-scale circulating fluidized bed combustor. *Fuel* 92 (2012), Nr. 1, S. 107–115. – ISSN 0016–2361
- [92] SUYADAL, Y. ; EROL, M. ; OĞUZ, H.: Deactivation model for dry desulphurization of simulated flue gas with calcined limestone in a fluidized-bed reactor. *Fuel* 84 (2005), Nr. 12–13, S. 1705–1712. – ISSN 0016–2361
- [93] TAKKINEN, S. ; HYPPÄNEN, T. ; SAASTAMOINEN, J. ; PIKKARAINEN, T.: Experimental and Modeling Study of Sulfur Capture by Limestone in Selected Conditions of Air-Fired and Oxy-fuel Circulating Fluidized-Bed Boilers. *Energy Fuels* 25 (2011), Nr. 7, S. 2968–2979. – ISSN 0887–0624
- [94] TAN, Y. ; JIA, L. ; WU, Y. ; ANTHONY, E. J.: Experiences and results on a 0.8 MWth oxy-fuel operation pilot-scale circulating fluidized bed. *Applied Energy* 92 (2012), S. 343–347. – ISSN 0306–2619
- [95] TOFTEGAARD, M. B. ; BRIX, J. ; JENSEN, P. A. ; GLARBORG, P. ; JENSEN, A. D.: Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010), Nr. 5, S. 581–625. – ISSN 0360–1285
- [96] TOURUNEN, A.: FLEXI BURN - Development of High Efficiency CFB Technology to Provide Flexible Air/Oxy Operation for Power Plant with CCS. Tagungsband: *EU CCS conference*. London, UK, 2011
- [97] VARONEN, M.: 4 MWth Oxy-CFB Test Runs. Tagungsband: *63rd IEA FBC meeting*. Ponferrada, Spanien, 2011
- [98] WALL, T. ; STANGER, R. ; LIU, Y.: Gas cleaning challenges for coal-fired oxy-fuel technology with carbon capture and storage. *Fuel* 108 (2013), S. 85–90. – ISSN 0016–2361

- [99] WALL, T. ; STANGER, R. ; SANTOS, S.: Demonstrations of coal-fired oxy-fuel technology for carbon capture and storage and issues with commercial deployment. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, Supplement 1 (2011), S. S5–S15. – ISSN 1750–5836
- [100] WANG, C. ; JIA, L. ; TAN, Y. ; ANTHONY, E. J.: Carbonation of fly ash in oxy-fuel CFB combustion. *Fuel* 87 (2008), Nr. 7, S. 1108–1114. – ISSN 0016–2361
- [101] WANG, C. ; JIA, L. ; TAN, Y. ; ANTHONY, E. J.: The effect of water on the sulphation of limestone. *Fuel* 89 (2010), Nr. 9, S. 2628–2632. – ISSN 0016–2361
- [102] WANG, C. ; JIA, L. ; TAN, Y. ; ANTHONY, E. J.: Influence of Water Vapor on the Direct Sulfation of Limestone under Simulated Oxy-fuel Fluidized-Bed Combustion (FBC) Conditions. *Energy Fuels* 25 (2011), Nr. 2, S. 617–623. – ISSN 0887–0624
- [103] WANG, C. ; LU, G. ; SONG, C. ; HOU, W.: Investigation on the Carbonation of CaO in Oxy-Fuel Fired Circulating Fluidized Bed. Tagungsband: *International Conference on Energy and Environment Technology*. Guilin, China, 2009
- [104] WEISWEILER, W. ; HOFFMANN, R.: Einfluss von Wasserdampf auf die Calcinierung von Kalkstein in einem Wirbelschichtreaktor. *ZKG International* 36 (1983), Nr. 10, S. 561–566. – ISSN 0949–0205
- [105] WEISWEILER, W. ; HOFFMANN, R. ; STEIN, R. M.: *Trockene Rauchgasentschwefelung mit Kalkstein oder Dolomit: Verbesserung d. Entschwefelungswirkung durch Optimierung der Feststoff-Porenstruktur, Pelletierung und chemische Aktivierung*. Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1987
- [106] WENZKE, S. ; LIPINSKI, B. ; ZIEHE, H.: Einfluss der Kalkqualität auf die Verschmutzungsneigung von Kesselheizflächen und des Rauchgastraktes – Eine brennstoffchemische Bewertung. *Kraftwerkstechnik – Sichere und nachhaltige Energieversorgung* (2011), Nr. 3. ISBN 978–3–935317–72–6
- [107] WIEDEMANN, H. G. ; BOLLER, A. ; BAYER, G.: Thermogravimetric studies of the reactions between dolomite and sulfur dioxide. *Solid State Ionics* 43 (1990), S. 53–60. – ISSN 0167–2738
- [108] YA NSAKALA, N. ; LILJEDAHL, G. N. ; MARION, J. ; LEVASSEUR, A. A. ; TUREK, D. ; CHAMBERLAND, R. ; MACWHINNIE, R. ; MORIN, J. X. ; COHEN, K.: Oxygen-fired

circulating fluidized bed boilers for greenhouse gas emissions control and other applications. Tagungsband: *Third Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration*. Alexandria, USA, 2004

- [109] YA NSAKALA, N. ; LILJEDAHL, G. N. ; TUREK, D. G.: Greenhouse gas emissions control by oxygen firing in circulating fluidized bed boilers: Phase II - Pilot scale testing and updated performance and economics for oxygen fired CFB with CO₂ capture. (2004). <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/842821/>. – [Zugriff am: 31.05.2016]
- [110] YRJAS, P.: *Sulphur capture under both pressurized combustion and pressurized gasification conditions*, Åbo Akademi University, Diss., 1993
- [111] ŻELKOWSKI, J.: *Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung: Kohle als Brennstoff, Physik und Theorie der Kohleverbrennung, Technik*. VGB PowerTech Service, 2004. – ISBN 978-3-86875-216-8