

Experimentelle Untersuchung des Calcium-Looping-Verfahrens im Pilotmaßstab

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

vorgelegt von
Heiko Dieter
aus Bietigheim-Bissingen

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken

Tag der mündlichen Prüfung: 25.11.2022

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart

2022

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Leiter der Abteilung Dezentrale Energieumwandlung am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Institutsleiter Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht für sein Vertrauen, die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit, seine beratende Expertise beim Aufbau der Calcium-Looping-Pilotanlage als Grundlage für die Durchführung meiner Arbeit und die Übertragung von Verantwortung in vielerlei Hinsicht.

Für die Übernahme des Mitberichts und das Interesse an meiner Arbeit bedanke ich mich herzlich bei Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken, Leiter des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, sowie Prof. Ph.D. Carsten Mehring, Leiter des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart für die Übernahme des Vorsitzes.

Den damaligen Leitern der Abteilung Dezentrale Energieumwandlung (DEU) Dr.-Ing. Anja Schuster und Dr.-Ing. Mariusz Zieba möchte ich für Ihr Vertrauen und den Freiraum zur erfolgreichen Gestaltung meiner Projekte und wissenschaftlichen Arbeit danken.

Forschungs- und Entwicklungsarbeit in signifikanter technischer Skala bedarf ein nachhaltiges finanzielles Engagement, welches durch das Land Baden-Württemberg sowie die Energie Baden-Württemberg AG für den Aufbau der experimentellen Anlagentechnik und die Durchführung der Forschungsarbeit erbracht wurde.

Ein besonderer Dank gilt dabei den begleitenden Projektleitern Dr.-Ing. Sven Unterberger und Dr.-Ing. Anja Schuster von der EnBW Kraftwerke AG sowie Dr.-Ing. Günter Gronald von der Andritz AG für wertvolle Beratung und aktives Mitwirken am gemeinsamen Forschungsvorhaben.

Bei allen Arbeitskollegen bedanke ich mich für bereichernde fachliche Diskussionen und freundschaftliche Kollegialität als Grundlage für eine motivierende Arbeitsatmosphäre am Institut. Speziell möchte ich mich bei meinen Kollegen und Freunden der Abteilung Dezentrale Energieumwandlung bedanken - bei Norman Poboss und Craig Hawthorne für den intensiven Austausch zu jeglichen Fragestellungen und beim gesamten Anlagen- und Versuchsteam Heiko Holz, Tobias Eder, Marc Hein, Carola Lepski, Tommy Pfeifer, Alexander Schulze, Theo Beisheim, Gerrit Hobauer, Gebhard Waizmann, Ajay Bidwe, Marcel Beirow, Daniel Schweitzer, Max Schmid, Matthias Hornberger und Dragisa Ristic ohne deren Beitrag keine Anlagentechnik und kein Versuch entstanden wäre sowie Michael Müller und Gosia Stein. Ein besonderer Dank gilt meinem Bürokollegen Alexandros Charitos und meiner Bürokollegin Nina Rothermel sowie Andreas Gredinger und Max Weidmann, die mir durch die souveräne Übernahme der Koordination Ihrer Projekte Freiraum zum Fortschritt an meiner Arbeit gaben.

Für ihren Beitrag auf dem Weg zur erfolgreichen Umsetzung der Calcium-Looping-

CO₂-Abscheidung im Pilotmaßstab danke ich allen Studenten - Christin Schulz, Sina Vojacek, Georg Schwab, Jürgen Steiner, Björn Krasser, Wolfgang Flaig, Harald Groß, Primoz Kecec, Mario Ruiz und IAESTE-Praktikanten - Yu Okamoto, Pavel Matyska, Jan Gorski, Asala Mahajna, und Vladyslav Milshyn.

Ganz besonders bedanke ich mich beim Werkstatt-Team - Herbert Höll, Ralf Nollert und Thomas Froschmeier. Ohne ihren Beitrag wäre der Aufbau der Calcium-Looping-Pilotanlage nicht möglich gewesen. Ebenso wenig wie ohne die Kolleginnen des Institutssekretariats - Ursula Docter, Renate Klein, Antje Radszuweit, Marja Steinlechner und Beate Koch sowie den Kollegen des Labors - Wolfgang Ross und Kai Mechling bei denen ich mich ebenfalls für Ihre große Unterstützung bedanke.

Den Abteilungsleiterkollegen, welche mich mit Rat und Tat in dieser Aufgabe begleitet haben möchte ich herzlich danken. Insbesondere die partnerschaftliche Zusammenarbeit mit Jörg Maier ermöglichte mir immer wieder auch Freiräume um mit dieser Arbeit weiter zu kommen. Prof. Dr.-Ing. Uwe Schnell möchte ich nicht nur für seine große Unterstützung und Ratschläge während meiner Zeit am Institut, sondern auch für seine abschließende Korrektur im Umlaufverfahren meinen Dank aussprechen.

Meinen Eltern, danke ich für Ihre Unterstützung auf meinem gesamten Studien- und Berufsweg, angefangen bei der Begeisterung für das Ingenieurfach durch meinen Vater. Von Herzen danke ich meiner Mutter Beate, die mir mein ganzes Leben schon zur Seite steht und die mich und meine Familie besonders während der Fertigstellung dieser Arbeit immerzu unterstützt hat.

Inge und Manfred Kissling danke ich besonders für Ihre Unterstützung bei der Korrektur meiner Arbeit.

Mein herzlichster Dank gilt meiner Familie, allen voran meiner Frau Kathrin, die mich während der Erstellung bis zur Korrektur dieser Arbeit so sehr unterstützt hat und mir Freiräume geschaffen hat diese Arbeit zum Abschluss zu bringen. Genauso danke ich meinen drei Kindern, die in der letzten Zeit allzu oft auf mich verzichtet haben und denen ich nichts mehr wünsche als eine lebenswerte Zukunft. Möge diese Arbeit einen Beitrag leisten dem Klimawandel zu begegnen und unseren Kindern diesen Planeten zu bewahren.

Besigheim, November 2022

Heiko Dieter

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird durch experimentelle Untersuchungen an einer 200 kW_{th} -Pilotanlage mit realitätsnahen Prozessbedingungen eine Datengrundlage für das Calcium-Looping (CaL)-Verfahren geschaffen. Auf dieser Grundlage kann eine CaL-Anlage bestehend aus gekoppelten Wirbelschichten ausgelegt, skaliert und betrieben werden.

Einführend werden das Verfahren und seine charakteristischen Parameter für die Versuchsdurchführung definiert und theoretische Hintergründe erläutert. Die Umsetzung der Anlagentechnik mit verschiedenen Möglichkeiten der Reaktor- und Verschaltungsauslegung und die Möglichkeiten hinsichtlich Betriebsflexibilität werden als wesentlicher handwerklicher Baustein der Arbeit thematisiert. Als Grundlage für die experimentelle Arbeit werden Hauptaspekte des Anlagen- und Prozessverhaltens erläutert. Diese sind das hydrodynamische, thermische und dynamische Verhalten im Betrieb mit prozesstechnisch vorteilhaften und betrieblich anzustrebenden Druck- und Temperaturprofilen der Reaktoren und des Gesamtsystems.

Die experimentellen Untersuchungen umfassen die Felder Karbonator- und Regeneratorbetrieb sowie Erkenntnisse zum Sorbensverhalten. Zum erreichten Ziel eines Karbonatorabscheidegrads deutlich über 90 % CO_2 tragen vielschichtige Faktoren bei, welche im einzelnen untersucht und charakteristische Betriebsfenster abgeleitet werden. Wesentliche Einflussfaktoren des Karbonatorprozessbetriebs sind die spezifischen Parameter zur Sorbenszirkulation, dem Reaktorinventar sowie der Zufuhr an frischem Kalkstein, gekoppelt mit dem Temperaturbetriebsfenster, der Zusammensetzung des Rauchgases - insbesondere dem Effekt der Feuchte sowie Schwefeleinflüsse. Als wesentlicher Einflussfaktor auf die Güte der CO_2 -Abscheidung wird der Sorbensregenerationsprozess hinsichtlich des Kalzinierungsverhaltens unter Luft- sowie realen Sauerstoffverbrennungsbedingungen bis 50 Vol.-% mit CO_2 -Rezirkulation vergleichend untersucht. Hieraus werden Temperaturfenster für das Erreichen eines hohen Kalzinierungsgrads bei realen Gasatmosphären erarbeitet und darüber hinaus der Einfluss auf die Sorbenskapazität im Reaktorbett untersucht. Als zweites übergeordnetes Ziel eines CCS-Verfahrens wird die Anreicherung von CO_2 auf Volumenanteile deutlich über 90 % dargestellt sowie Spurenstoffe wie Schwefel und Stickstoffoxide untersucht. Für ein detailliertes Verständnis von sorbensspezifischen Effekten werden Untersuchungen mittels TGA Analyse und SEM durchgeführt sowie Partikelgrößenuntersuchungen zur Bestimmung von Abrieb unter realen Prozessbedingungen.

Mittels Prozesssimulation wird eine energetische Bewertung und Optimierung des Verfahrens durchgeführt. Hierzu wird ein bestehendes Prozessmodell durch ein Reaktionsmodell sowie eine realitätsnahe Anlagenmodellierung mit CO_2 -Rezirkulationsstrang erweitert. Mittels simulativer Berechnung von Betriebsfenstern wird das Verfahren anhand seiner charakteristischen Parameter optimiert und Effizienzpotentiale anhand des Nettowirkungsgradverlusts durch CO_2 -Abscheidung aufgezeigt. Abschließend wird eine Methode zur simulationsgestützten Verfahrensauslegung und -skalierung entwickelt.

Abstract

In this work, a data basis for the Calcium Looping (CaL) Process is established by experimental investigations on a 200 kW_{th} pilot plant with realistic process conditions. On this foundation, a CaL plant consisting of coupled fluidized bed reactors can be designed, scaled and operated.

Initially, the process and its characteristic parameters for carrying out the experimental investigations are defined and theoretical backgrounds are outlined. The implementation of the plant technology with different variants of reactor and interconnection design as well as possibilities with regard to operational flexibility are discussed as an essential technical part of the work. As a basis for the experimental work, main aspects of the plant and process behavior are explained. These are, the hydrodynamic, thermal and dynamic behavior in operation with process-technically advantageous and operationally desirable pressure and temperature profiles of the reactors and the overall system.

The experimental investigations cover the fields of carbonator and regenerator operation as well as findings on sorbent behavior. Many factors contribute to the achieved goal of a carbonator separation efficiency significantly above 90 % CO_2 . These are investigated in detail and characteristic operating windows are derived. The main factors influencing the carbonator process operation are the specific parameters for sorbent circulation, the reactor inventory and the supply of fresh limestone, coupled with the temperature operating window, the composition of the flue gas - in particular the effect of moisture, and the influence of sulfur. As a major affecting factor on the quality of CO_2 capture, the sorbent regeneration process is comparatively analysed with regard to calcination behavior under air and real oxygen combustion conditions up to 50 vol.-% with CO_2 recirculation. From this, temperature windows for achieving a high degree of calcination at real gas atmospheres will be worked out. In addition, the influence on the sorbent capacity in the reactor bed will be investigated. As a second primary objective of a CCS process, the accumulation of CO_2 to volume fractions significantly above 90 % is presented and trace substances such as sulfur and nitrogen oxides are investigated. For a detailed understanding of sorbent-specific effects, investigations using TGA and SEM will be carried out, as well as particle size analysis to determine attrition under real process conditions.

Using process simulation, an energetic evaluation and optimization of the process is carried out. For this purpose, an existing process model is extended by a reaction model and a realistic plant modeling with CO_2 recirculation train. By means of the simulative calculation of operating windows, the process is optimized on the basis of its characteristic parameters and efficiency potentials are shown on the basis of the net efficiency loss by CO_2 capture. Finally, a method for simulation-based process design and up-scaling is developed.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| Vorwort | i |
| Kurzfassung | iii |
| Abstract | v |
| Symbole und Abkürzungen | ix |
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1. Carbon-Capture-Technologien | 2 |
| 1.2. Die Technologiepfade CCS und CCU | 3 |
| 1.2.1. Speicherung von CO ₂ | 3 |
| 1.2.2. Nutzung von CO ₂ | 3 |
| 1.3. Carbon-Capture im politischen Spannungsfeld | 4 |
| 1.4. Ausgangssituation der Arbeit | 6 |
| 1.5. Aufgabenstellung und Zielsetzung | 6 |
| 1.6. Methodisches Vorgehen | 7 |
| 1.7. Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit | 8 |
| 2. Grundlagen und Stand der Technik des Calcium-Looping-Verfahrens | 9 |
| 2.1. Kalkstein als natürliches CO ₂ -Trägermaterial | 9 |
| 2.2. Das Reaktionssystem des Calcium-Looping-Verfahrens | 10 |
| 2.2.1. Das Verfahrensprinzip | 10 |
| 2.2.2. Die Karbonatisierungsreaktion | 10 |
| 2.2.3. Die Kalzinierungsreaktion | 12 |
| 2.2.4. Von der Reaktion zum Verfahren | 13 |
| 2.2.5. Anlagenkonzepte zur Umsetzung des Calcium-Looping-Verfahrens | 14 |
| 2.3. Beschreibung der Haupteinflussparameter durch charakteristische Kenn- | |
| zahlen | 17 |
| 2.3.1. Die spezifische Zirkulationsrate | 18 |
| 2.3.2. Die spezifische Frischkalkzugabe | 19 |
| 2.3.3. Das spezifische Karbonatorinventar | 20 |
| 2.3.4. Prozesstechnische Zusammenhänge charakteristischer Parameter | 20 |
| 2.4. Störkomponenten und ihre Auswirkungen | 21 |
| 2.4.1. Calciumsulfat | 22 |
| 2.4.2. Calciumhydroxid | 23 |
| 2.4.3. Asche und Schmelzphasen von CaO | 24 |
| 2.5. Prozesstechnische Anforderungen an das Sorbens | 25 |
| 2.5.1. Hohe CO ₂ -Kapazität | 26 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.5.2. | Degradation der CO ₂ -Kapazität | 27 |
| 2.5.3. | Mechanische Stabilität | 29 |
| 2.6. | Modellierung der Calcium-Looping-CO ₂ -Abscheidung | 31 |
| 2.7. | Wirkungsgradberechnung für ein Calcium-Looping-Kraftwerk | 34 |
| 3. | Anlagentechnische Umsetzung von Calcium-Looping im Pilotmaßstab | 36 |
| 3.1. | Bestehende Calcium-Looping-Labor- und Technikumsanlagen | 36 |
| 3.1.1. | Forschungsarbeiten im Labor- und Technikumsmaßstab | 36 |
| 3.1.2. | Prozesstechnische Limitierungen bestehender Anlagen | 37 |
| 3.1.3. | Anlagen für die Verfahrensdemonstration im Pilotmaßstab | 38 |
| 3.2. | Motivation für den Aufbau der 200 kW _{th} -Pilotanlage | 39 |
| 3.2.1. | Anforderungen an das Pilotanlagendesign | 41 |
| 3.3. | Das Design der 200 kW _{th} -Pilotanlage – zwei alternative Anlagenkonzepte | 41 |
| 3.3.1. | Konzept des zirkulierenden Wirbelschichtkarbonators | 41 |
| 3.3.2. | Konzept des turbulenten Wirbelschichtkarbonators | 42 |
| 3.3.3. | Feststoffseitige Kopplung der Reaktoren | 42 |
| 4. | Prozess- und Anlagenverhalten im Pilotbetrieb | 45 |
| 4.1. | Hydrodynamische Stabilität der Pilotanlage | 45 |
| 4.1.1. | Verhalten der CFB/CFB-Verschaltung | 45 |
| 4.1.2. | Verhalten der TFB/CFB-Verschaltung | 47 |
| 4.2. | Prozessspezifisches Anlagenverhalten | 49 |
| 4.2.1. | Dynamisches Verhalten bei Lastwechseln | 50 |
| 4.2.2. | Störeinflüsse und ihre Auswirkungen | 51 |
| 4.2.3. | Regelbarkeit der Zirkulationsrate | 52 |
| 4.2.4. | Temperaturprofile im Prozessbetrieb | 53 |
| 5. | Experimentelle Untersuchung im Pilotmaßstab | 55 |
| 5.1. | Plausibilitätsuntersuchung | 55 |
| 5.2. | Demonstration des Verfahrens im Pilotmaßstab | 57 |
| 5.3. | Untersuchung und Charakterisierung des Karbonators | 58 |
| 5.3.1. | Einfluss der Temperatur auf die CO ₂ -Abscheidung | 58 |
| 5.3.2. | CO ₂ -Abscheidung mit realem Rauchgas | 59 |
| 5.3.3. | Einfluss der spezifischen Sorbenszirkulationsrate | 62 |
| 5.3.4. | Einfluss des spezifischen Karbonatorinventars | 63 |
| 5.3.5. | Einfluss der spezifischen Frischkalkzufuhr | 66 |
| 5.3.6. | Auswirkung von Schwefel aus Brennstoff und Rauchgas | 67 |
| 5.3.7. | Prozesstechnischer Vergleich zwischen Technikums- und Pilot- maßstab | 69 |
| 5.4. | Untersuchung des Regenerators | 71 |
| 5.4.1. | Oxy-Fuel-Verbrennung mit Rauchgasrezirkulation | 71 |
| 5.4.2. | Kalzinierungsverhalten unter Luft- und Oxy-Fuel-Atmosphäre | 75 |
| 5.4.3. | Sorbensverhalten unter realen Kalzinierungsbedingungen | 77 |
| 5.5. | Untersuchung der Sorbenseigenschaften | 79 |
| 5.5.1. | Charakterisierung von Abrieb | 79 |
| 5.5.2. | Charakterisierung der Sorbenseigenschaften im Labor | 88 |

| | |
|---|------------|
| 5.6. Bewertung des Gesamtprozessbetriebs | 93 |
| 6. Energetische Bewertung durch Prozesssimulation | 95 |
| 6.1. Das Simulationsmodell | 95 |
| 6.2. Basissimulation mit experimentellem Vergleichspunkt | 99 |
| 6.3. Simulative Optimierung des Verfahrensbetriebs | 101 |
| 6.3.1. Simulative Variation der Hauptverfahrensparameter zur Identifi- kation zweckangepasster optimaler Prozessbetriebspunkte | 102 |
| 6.3.2. Simulative Auslegung und Scale-Up Strategie | 104 |
| 6.4. Energieeffizienzpotentiale im Anlagenbetrieb | 106 |
| 6.4.1. Potential durch Regeneratorsauerstoffkonzentration | 107 |
| 6.4.2. Potential durch sorbensspezifische Optimierungen | 108 |
| 6.4.3. Zusammenfassung des Gesamtpotentials | 111 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick | 113 |
| 7.1. Gesamtbewertung | 117 |
| 7.2. Ausblick | 118 |
| A. Anhang | 121 |
| A.1. Die 200 kW _{th} -Pilotanlage | 121 |
| A.1.1. Das Anlagenlayout | 121 |
| A.1.2. Ausstattung der Pilotanlage | 123 |
| A.2. Das Anfahrkonzept der Pilotanlage | 125 |
| A.2.1. Aufheizen der Anlage | 126 |
| A.2.2. Anfahren der Einzelreaktoren | 126 |
| A.2.3. Anfahrkonzept für den Prozess | 127 |
| A.3. Betriebsspezifische Erfahrungen im Prozessbetrieb | 130 |
| A.3.1. Staubentstehung in der Wirbelschicht | 130 |
| A.3.2. Staubablagerungen im Reaktorsystem | 131 |
| A.3.3. Auswirkungen auf nachfolgende Anlagenkomponenten | 132 |
| A.3.4. Brennstoffübertrag in den Karbonator | 132 |
| A.4. Ergänzende Daten zur experimentellen Versuchsdurchführung | 132 |
| A.4.1. Verwendete Brennstoffe und Sorbentien | 132 |
| A.4.2. Übersicht der Bilanzierungsgrößen | 133 |
| A.4.3. Experimentelles Vorgehen zur Prozesscharakterisierung | 133 |
| A.5. Alternative Anwendungsbereiche für Calcium-Looping | 136 |
| A.5.1. Integration im Zementwerk | 136 |
| A.5.2. Integration im Stahlwerk | 138 |
| Literaturverzeichnis | 140 |

Nomenklatur

| Lateinische Symbole | | Einheit |
|---------------------|---|-------------------------|
| A | Fläche | m^2 |
| A_R | Reaktorquerschnittsfläche | m^2 |
| d | Durchmesser Partikel | μm |
| $d_{p,50}$ | Medianwert der Partikelgrößenverteilung | μm |
| D | Durchmesser Reaktor | m |
| f_{act} | Bettanteil verfügbar (aktiv) für CO_2 -Einbindung | – |
| G_{SV} | Feststoffmassenstrom am Spießventil | kg/h |
| ΔH_R | Reaktionsenthalpie | kJ/mol |
| H | Reaktorhöhe | m |
| k | Degradationskonstante von Kalkstein über Zyklenzahl N | – |
| k_{sB} | Reaktionsratenkonstante | $1/s$ |
| n_{Ca} | Molenmenge Kalzium | mol |
| \dot{n}_{CO_2} | Molenstrom Kohlenstoffdioxid | mol/h |
| \dot{n}_{Ca} | Molenstrom Sorbens | mol/h |
| \dot{n}_{CaCO_3} | Molenstrom Kalkstein | mol/h |
| p_j | Partialdruck | Pa |
| p | Druck | Pa |
| Δp | Druckverlust oder Druckdifferenz | Pa |
| P | Elektrische Leistung | W |
| r | Radius | m |
| r^N | Anteil Sorbens mit mehr als N Zyklen | – |
| t | Zeit | h |
| t^* | Reaktionszeit bis zum Erreichen von X_{Max} | h |
| T | Temperatur | $^{\circ}C$ |
| w | Geschwindigkeit | m/s |
| X_{CaCO_3} | Molarer Karbonatanteil im Sorbens | mol_{CaCO_3}/mol_{Ca} |
| X_{Max} | Maximal in einem kinetisch limitierten Reaktionsbereich erreichbarer molarer Karbonatanteil | mol_{CaCO_3}/mol_{Ca} |
| X_{Max}^N | Maximal in einem kinetisch limitierten Reaktionsbereich erreichbarer molarer Karbonatanteil im N-ten Zyklus | mol_{CaCO_3}/mol_{Ca} |
| \bar{X}_{Max} | Mittlerer maximal in einem kinetisch limitierten Reaktionsbereich erreichbarer molarer Karbonatanteil des Karbonatorbetts | mol_{CaCO_3}/mol_{Ca} |

| | | | |
|-------|---|-----------|-------------------------|
| X_R | Residualer erreichbarer Karbonatanteil bei hoher Zyklenzahl N | X_{Max} | mol_{CaCO_3}/mol_{Ca} |
| y_j | Volumenanteil der Komponente j | | — |

| Griechische Symbole | | Einheit |
|------------------------|---|-----------------------------|
| α_{Kalz} | Kalzinierungsgrad Sorbens | % |
| ϵ | Abbruchkriterium der iterativen Berechnung der Abscheideeffizienz | — |
| $\eta_{CO_2}^{Karb}$ | Karbonator-CO ₂ -Abscheidegrad | % |
| $\eta_{CO_2}^{Ges}$ | Gesamt-CO ₂ -Abscheidegrad | % |
| $\eta_{CO_2}^{GG}$ | CO ₂ -Gleichgewichtsabscheidegrad | % |
| η_{CaL}^{net} | Nettowirkungsgrad der Calcium Looping Anlage | % |
| $\eta_{RKW+CaL}^{net}$ | Nettowirkungsgrad Kraftwerk incl. Calcium Looping Anlage | % |
| φ | Konstante für Gas-Feststoffkontakt | — |
| Φ | Spezifische Frischkalkzugabe | mol_{CaCO_3}/mol_{CO_2} |
| λ | Wärmeleitfähigkeit | $W/(m K)$ |
| Λ | Spezifische Sorbenszirkulationsrate | mol_{Ca}/mol_{CO_2} |
| ρ | Dichte | kg/m^3 |
| τ | Spezifisches Sorbensinventar im Karbonator | $(mol_{Ca} min)/mol_{CO_2}$ |
| τ_{act} | Aktives spezifisches Sorbensinventar im Karbonator | $(mol_{Ca} min)/mol_{CO_2}$ |

Indizes

| | |
|-------------|--------------------------------------|
| <i>aus</i> | Aus dem Bilanzraum austretende Menge |
| <i>brut</i> | Brutto |
| <i>BS</i> | Brennstoff |
| <i>CaL</i> | Calcium-Looping |
| <i>ein</i> | In den Bilanzraum eintretende Menge |
| <i>el</i> | Elektrisch |
| <i>DP</i> | Dampfprozess |
| <i>FK</i> | Frischer Kalkstein |
| <i>GebL</i> | Gebläse zur Reaktorfluidisierung |
| <i>Ges</i> | Gesamt |
| <i>GG</i> | Gleichgewicht |
| <i>(g)</i> | Gasförmig |
| <i>HF</i> | Heizflächen |
| <i>i</i> | Zählindex |
| <i>j</i> | Zählindex |
| <i>Kalz</i> | Kalziniert |
| <i>Karb</i> | Karbonatisiert |

| | |
|--------------|--|
| <i>K</i> | Karbonator |
| <i>Kohle</i> | Brennstoff Kohle |
| <i>Komp</i> | Kompression |
| <i>LZA</i> | Luftzerlegungsanlage zur Sauerstofferzeugung |
| <i>LV</i> | L-Ventil |
| <i>N</i> | Zyklenzahl |
| <i>net</i> | Netto |
| <i>Oberf</i> | Oberfläche |
| <i>P</i> | Benutzter Kalkstein (engl. Purge) |
| <i>Part</i> | Partikel |
| <i>R</i> | Regenerator |
| <i>Rez</i> | Rezirkulation |
| <i>RG</i> | Rauchgas |
| <i>RKW</i> | Referenzkraftwerk |
| <i>(s)</i> | Fest |
| <i>SV</i> | Spießventil |
| <i>Vent</i> | CO ₂ -Schlupf im Ventgas bei der Kompression |
| <i>Zirk</i> | Zirkulationsstrom zwischen den Calcium Looping Reaktoren |

Abkürzungen

| | |
|--------|---|
| BFB | Stationäre Wirbelschicht (engl. Bubbling Fluidized Bed) |
| CaL | Calcium-Looping |
| CANMET | CANMET Energy Technology Centre, Ottawa Kanada |
| CATS | Industrieprojekt: CaO als CO ₂ -Trägermaterial zur CO ₂ -freien Stromerzeugung aus Kohle |
| CCS | CO ₂ -Abscheidung und Speicherung (engl. Carbon Capture and Storage) |
| CCU | CO ₂ -Abscheidung und Nutzung (engl. Carbon Capture and Usage) |
| CFB | Zirkulierende Wirbelschicht (engl. Circulating Fluidized Bed) |
| DAC | CO ₂ -Abscheidung aus der Luft (engl. Direct Air Capture) |
| DFB | Dual zirkulierende Wirbelschicht (engl. Dual Fluidized Bed) |
| EBTF | European Benchmarking Task Force |
| EEG | Erneuerbare Energien Gesetz |
| EF | Flugstrom (engl. Entrained Flow) |
| EGR | CO ₂ -Unterstützte Erdölförderung (engl. Enhanced Gas Recovery) |
| EnBW | Energie Baden-Württemberg AG |
| EOR | CO ₂ -Unterstützte Erdgasförderung |

| | |
|----------------|--|
| | (engl. Enhanced Oil Recovery) |
| HRC | Warmgewalzte Stahlspule (engl. Hot Rolled Coil) |
| IFK | Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik |
| INCAR- CSIC | Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Oviedo Spanien |
| ITRI | Industrial Technology Research Institute, Taiwan |
| LEGS | Kalksteinunterstützte Reformierung fester Brennstoffe (engl. Lime Enhanced Gasification of Solid Fuels) |
| LZA | Luftzerlegungsanlage |
| REA | Rauchgasentschwefelungsanlage |
| SEM | Rasterelektronenmikroskop (engl. Scanning Electron Microscope) |
| SER | Sorptionsunterstützte Reformierung (engl. Sorption Enhanced Reforming) |
| TFB | Turbulente Wirbelschicht (engl. Turbulent Fluidized Bed) |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| VPSA | Vakuum Druckwechseladsorption (engl. Vacuum Pressure Swing Adsorption) |

1. Einleitung

Im Pariser Klimaabkommen [212] von 2015 verpflichtet sich die Weltgemeinschaft zu einem gemeinsamen Vorgehen um dem von Menschen gemachten Klimawandel entgegen zu wirken. Die Vertragspartner verpflichten sich darin Maßnahmen zu ergreifen, die den jeweils eigenen Ausstoß von Treibhausgasen mindern, um gemeinsam einen Anstieg der durchschnittlichen Erdtemperatur auf $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu begrenzen.

Das Abkommen sieht für die jeweiligen Mitgliedsstaaten individuelle Maßnahmen auf nationaler Ebene zur Minderung von Treibhausgasemissionen vor. Alle fünf Jahre sollen die Klimaschutzpläne überprüft und ambitioniert angepasst werden. Entwickelten Ländern kommt bei der Umsetzung des Vertrags eine aus verschiedenen Gesichtspunkten erhöhte Verantwortung zu. Finanzielle Mittel zur Unterstützung von Maßnahmen sowie die technologische Unterstützung nicht entwickelter Länder sind wichtige Bestandteile des Vertrags zum Erreichen der Ziele. Neben der Europäischen Union und den Vereinigten Staaten von Amerika ist vor allem auch China als größter Emittent von Klimagasen ein Schlüsselstaat für die erfolgreiche Umsetzung des Vertrags [225].

Während der Treibhausgasausstoß von Entwicklungs- und Schwellenländern meist noch deutlich ansteigt, haben Industrienationen, wie die Länder der Europäischen Union oder die Vereinigten Staaten von Amerika, den Scheitelpunkt ihrer Klimagasemissionen bereits durchlaufen [225]. Dennoch kommt gerade diesen Emittenten die Aufgabe zu ihre Klimagasemissionen weiter stark zu reduzieren, da sie sowohl wirtschaftlich als auch technologisch dazu in der Lage sind. Die ergriffenen Maßnahmen unterscheiden sich dabei aufgrund struktureller Gegebenheiten teils deutlich.

Die von der Bundesrepublik Deutschland beschlossenen Maßnahmen zielen in alle Bereiche von der Energiewirtschaft und Industrie, dem Gebäudebereich, Verkehr, Land- und Forstwirtschaft bis hin zur Abfallwirtschaft. Insbesondere im Verkehrsbereich ist die Transformation von fossil betriebenen hin zu strombetriebenen Fahrzeugen nachhaltig angestoßen. Bei der notwendigen Erzeugung klimaneutraler Elektrizität geht Deutschland mit dem Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) einen fokussierten Weg hin zu erneuerbar erzeugtem Strom welcher im Jahr 2020 bereits einen Anteil von über 50 % ausmachte. Mit dem verabschiedeten Klimaschutzgesetz von 2019 strebt Deutschland eine Minderung der Treibhausgasemissionen um 50 % bis 2030 sowie vollständige Klimaneutralität bis 2050 an [42]. Hierzu beitragen soll der Beschluss zum Kohleausstieg von 2020, in welchem sich Deutschland verpflichtet aus der Verstromung von Kohle bis 2038 vollständig auszusteigen [43].

Andere Länder verfolgen teils unterschiedliche Strategien. Während Frankreich oder Japan mit einem historisch hohen Anteil von Atomstrom weiterhin auf Nutzung von Nukleartechnologie zur Erreichung der Klimaziele setzen, bauen die Vereinigten Staaten von Amerika ihre Energieerzeugung aus Kohle zugunsten von effizienteren Gaskraftwerken um. Gleichzeitig verbleiben nukleare Kraftwerke am Netz oder werden erneuert.

Aufgrund der günstigen geografischen Lage bauen auch die USA erneuerbare Energien in Form von Wind und Solar sukzessive aus [213].

Am Beispiel der Elektromobilität ist abzulesen, dass ambitionierte Schritte zum Klimaschutz realisierbar sind. BloombergNEF prognostiziert im Bereich der Personenkraftwagen bis 2035 einen weltweiten Marktanteil von über 40 %, für China allein 60 %. Bis 2040 soll dieser Wert auch weltweit erreicht werden [39]. Eine Betrachtung des aktuellen Energie-Mixes in der Stromerzeugung weltweit wirft die Frage auf, ob die Bereitstellung klimaneutral erzeugter elektrischer Energie der dynamischen Entwicklung der Elektromobilität folgen kann.

Im Jahr 2019 betrug der Anteil fossil erzeugter elektrischer Energie weltweit 62 %, der Anteil auf Kohlebasis 35 %. Eine Substitution von Flüssigkraftstoffen im Verkehrsbe-
reich durch elektrische Energie würde, kurz- und mittelfristig gesehen, aller Voraussicht nach überwiegend durch Kohle- und Erdgasverstromung kompensiert. Dies gilt insbesondere für den weltweit größten Kohleförderer China, der mit einem Anteil von 50 % an der Weltjahresproduktion und einem Kohlestromanteil von 60 % mit Abstand größter Emittent von Treibhausgasen ist [99], [213], [225], [125].

Eine Möglichkeit die CO₂-Emissionen fossiler Kraftwerke zu reduzieren sind sogenannte CO₂-Abscheidetechniken. Mit ihnen ist es möglich, klimaschädliches CO₂ aus den Kraftwerksabgasen abzutrennen und einer Speicherung oder stofflichen Nutzung zuzuführen.

1.1. Carbon-Capture-Technologien

Verfahren zur Abtrennung von CO₂ aus Verbrennungsabgasen werden allgemein als Carbon-Capture-Technologien bezeichnet. Sie lassen sich im Wesentlichen unterscheiden durch die chemische Art der Abtrennung des CO₂ und zusätzlich aufgrund des Zeitpunkts der Abscheidung innerhalb des Prozessflusses. Als Sorbentien zur Abtrennung eignen sich Flüssigkeiten wie Amine oder Feststoffe wie Kalkstein. Ein drittes Verfahrensprinzip ist die membranbasierte Abscheidung welche ohne Hilfsmedien zur Adsorption auskommt.

Weiterhin wird zwischen Pre- und Postcombustion-Abscheidung sowie Verbrennungsprozessen, welche direkt konzentriertes CO₂ erzeugen, unterschieden. Pre-Combustion-Abscheidung findet sich hauptsächlich im Bereich der Vergasungsprozesse. Dort wird CO₂ aus dem noch unverbrannten Produktgas abgetrennt. Post-Combustion Capture Verfahren gehen Verbrennungsprozesse voraus.

Allen Verfahren ist gemein, dass Verbrennungsabgase, die in die Atmosphäre entlassen werden, kein oder nur noch geringe Mengen CO₂ enthalten. Bei den meisten Verfahren sind nach dem eigentlichen Abtrennungsschritt noch weitere Reinigungsstufen vorgesehen um Verunreinigungen zu beseitigen. Das abgetrennte CO₂ liegt nach der abschließenden Behandlung in konzentrierter Form für eine weitere stoffliche Nutzung oder als speicherbares Gas vor [96].

1.2. Die Technologiepfade CCS und CCU

Abhängig von der Verwendung von CO_2 wird zwischen Carbon-Capture-and-Storage (CCS), der Speicherung in tiefen geologischen Schichten und Carbon-Capture-and-Utilization (CCU), der stofflichen Nutzung z.B. in der chemischen Industrie, unterschieden. CO_2 -Abscheidung, Speicherung oder Nutzung sind im Kontext der Namensgebung CCS oder CCU eng miteinander verbunden. Die prozesstechnische Umsetzung der jeweiligen Technologien ist aus technologischer Sicht jedoch nur gering verknüpft. Aus diesem Grund soll innerhalb dieser Arbeit zur Speicherung und Nutzung lediglich eine kurze Einführung gegeben werden.

1.2.1. Speicherung von CO_2

Am Ende der CCS-Technologieketten steht die Speicherung des CO_2 im geologischen Untergrund in Tiefenbereichen von etwa 1000 bis 4000 Metern. Geeignete Speichergesteine sind zum Beispiel ehemalige Öl- oder Gaslagerstätten und Salzwasser führende Gesteinsschichten. In zahlreichen Ländern (zum Beispiel USA, Kanada, Australien, Algerien, Norwegen) liegen bereits mehrjährige Erfahrungen mit der Speicherung von CO_2 vor [44].

Die kommerzielle Realisierbarkeit von CCS wurde auf dem norwegischen Sleipner-Gasfeld der weltweit ersten kommerziellen CCS-Anlage bereits im Jahr 1996 aufgezeigt. Dort wird anstelle der Freisetzung in die Atmosphäre jährlich etwa eine Million Tonnen CO_2 aus der Erdgasförderung abgetrennt und unter dem Meeresboden gespeichert [176], [104]. Gleichzeitig liefert die Sleipner-Anlage wichtige wissenschaftliche Erkenntnisse zur CCS-Technologie und dient damit als wichtiges Pilotprojekt zum Nachweis von technischer Realisierbarkeit und Sicherheit der Speicherung [123].

Projekte für die Speicherung von CO_2 finden sich in weiteren Ländern wie den USA und Kanada. Hier wird die CO_2 -Speicherung meist in Kombination mit der Förderung von Erdöl und Erdgas praktiziert. Bei Öl- und Gaslagerstätten kann CO_2 zusätzlich genutzt werden, um das bisher nicht aus den Lagerstätten förderbare Erdöl oder Erdgas zu gewinnen (so genannte Enhanced Oil bzw. Gas Recovery EOR/EGR) [44]. Beispiele sind das Boundary Dam Projekt in Kanada sowie das Petra Nova Projekt in den USA [104].

1.2.2. Nutzung von CO_2

Eine vielversprechende Alternative zur Speicherung ist der sogenannte Carbon-Capture-and-Utilization Pfad. Hier ist Kohlenstoffdioxid nicht Abfallprodukt, sondern wird als Ressource genutzt und kann sinnvoll in alternative Wertschöpfungsketten eingebunden werden. Neben der Anwendung bei der Erdöl- und Erdgasgewinnung wird CO_2 bereits heute in verschiedenen Anwendungen stofflich genutzt, weltweit etwa 110 Millionen Tonnen zur Herstellung von Rohstoffen (unter anderem Harnstoff, zyklische Karbonate, Salizylsäure) und ca. 20 Millionen Tonnen als Industriegas [44]. Darüber hinaus gibt es Lösungsansätze CO_2 als sogenannte C1-Quelle, unter anderem für Polymere und Dämmstoffe, Chemikalien, Kraftstoffe, Mineralkarbonate, photokatalytische Aktivierung oder auch als Grundstoff für biologische Synthesen zu nutzen.

Lehner et al. [141] geben in ihrer Arbeit einen breiten Überblick über Verfahren zur Nutzbarmachung von CO_2 , deren Potentiale und Limitierungen. Im Bereich der chemischen Verwendungswege bieten die Wege der Methanisierung, Kraftstofferzeugung und Synthese von Chemiegrundstoffen erhebliche Potentiale zur CO_2 -Nutzung. Für sämtliche Synthesen gilt, dass CO_2 -neutraler Wasserstoff benötigt wird, welcher zur Erzeugung eine breite Verfügbarkeit überschüssiger elektrischer Energie erfordert. Methan als Erdgassubstitut und Kraftstoffe sind bilanziell betrachtet keine dauerhaften Senken für CO_2 [28], könnten jedoch durch Substitution fossiler Quellen zur Stabilisierung des CO_2 -Gehaltes in der Atmosphäre beitragen. Ein erhebliches Mengenpotential wird der Karbonatisierung von CO_2 zugeschrieben. Die Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe als reine Speicheroption stellt einen sicheren Speicherpfad mit hohem Verwertungspotential, jedoch ohne Wertschöpfungspotential dar. In hochreiner Form können mineralische Wertstoffe auch zur stofflichen Nutzung interessant sein [141], jedoch mit geringen Mengenpotentialen.

Biologische Verfahren zur CO_2 -Nutzung durch Photosynthese sind weltweit in der Entwicklung. Im Fokus steht insbesondere die Produktion chemischer Grundstoffe und Spezialchemikalien mit erhöhtem Wertschöpfungspotential [97]. Der Einsatz im Energiebereich mit entsprechendem Mengenpotential zur CO_2 -Bindung ist aufgrund des Flächen- und Energiebedarfs bisher limitiert [141].

Zusammenfassend bieten sich in verschiedenen Bereichen vielversprechende Möglichkeiten zur Nutzung von CO_2 unter dem Überbegriff CCU. Aus heutiger Sicht ist es bei allen Optionen notwendig eine ganzheitliche Betrachtung der Prozesse mit Berücksichtigung der Gesamtenergie- und CO_2 -Bilanz, der Wirtschaftlichkeit sowie des Mengenpotentials durchzuführen [164]. Global betrachtet, kann die ausschließliche stoffliche Nutzung von CO_2 bei den heutigen weltweiten CO_2 -Emissionen aufgrund des limitierten Mengenpotentials nur eine Ergänzung zur CO_2 -Speicherung sein [141], [122].

1.3. Carbon-Capture im politischen Spannungsfeld

In diesem Kapitel soll der Versuch unternommen werden, die Carbon-Capture-Technologie im Spannungsfeld politischer Rahmenbedingungen einzuordnen und deren Notwendigkeit zu analysieren. Politische Ziele zur Reduzierung von CO_2 -Emissionen unterscheiden sich in ihrer Ausgestaltung global gesehen stark. Die Bundesrepublik Deutschland, mit ihrer Klimastrategie 2030 und 2050, begeht konsequent eine Transformation hin zu erneuerbaren Energien. Der politisch beschlossene Ausstieg aus Kohlekraft zur Energiegewinnung stellt national gesehen die Nutzung von Carbon-Capture-Technologien im Energiebereich in Frage. Für weitere große CO_2 -Emittenten im Industriebereich wie zum Beispiel der Stahl- und Zementindustrie, die in ihrer Wertschöpfungskette nicht ohne CO_2 -Emissionen auskommen, existiert jedoch weiter eine Notwendigkeit zur Abtrennung von CO_2 aus Abgasströmen. Ebenso wird CO_2 als Industriegas und Rohstoff für die Synthese von erneuerbaren chemischen Grundstoffen oder Kraftstoffen benötigt [4].

Abgesehen von der bis heute sehr ineffizienten Direct Air Capture Technologie ¹ wel-

¹An dieser Stelle sei angemerkt, dass in einem postfossilen Zeitalter die Abscheidung aus der Luft einen elementaren Baustein zur Realisierung einer nachhaltigen CO_2 -Kreislaufwirtschaft darstellt.

che CO₂ direkt aus der Luft abscheidet, kann der Bedarf von industriell benötigtem CO₂ am effektivsten aus Industrieabgasen durch CO₂-Abscheidung gewonnen werden [54]. Deshalb sind Carbon-Capture-Verfahren in Deutschland weiterhin auf der politischen Agenda und auch von Umweltverbänden als Teil einer pragmatischen Abwägung befürwortet [44], [110].

Durchaus strittig ist jedoch die Speicherung von CO₂ zum Zweck der Ausbeutung von Erdöl- und Gasvorkommen (EOR/EGR). Während Befürworter die Speicherung von CO₂ als Beitrag zur Treibhausgasreduktion anführen [167], betrachten Kritiker und Umweltverbände CCS in Verbindung mit EOR als eine Rechtfertigung zur Verlängerung und Ausweitung des fossilen Energiezeitalters [28], [172], [171].

Mit Blick auf Entwicklungs- und Schwellenländer, welche einen überwiegenden Anteil des weltweit emittierten CO₂ ausstoßen und dies aufgrund ihres wirtschaftlichen Wachstums nicht reduzieren können, existiert im politischen Diskurs eine Übereinstimmung zwischen Politik, Experten und auch Umweltverbänden, die als pragmatische Abwägung bezeichnet werden kann und die Notwendigkeit zur Abtrennung von CO₂ mangels Alternativen anerkennt [104], [110].

Entscheidend für eine erfolgreiche Umsetzung von CCS wird es sein weltweit genügend Anreize zu schaffen, welche CCS entweder wirtschaftlich attraktiv oder zumindest notwendig machen. Im Bereich EOR ist dieser Anreiz beispielsweise durch ein erhöhtes Wertschöpfungspotential vorhanden, was als Chance zur technischen Weiterentwicklung, breiten Kommerzialisierung und Kostenreduktion positiv zu sehen ist [134]. Zur Erreichung des Ziels der weltweiten Klimaneutralität müssen jedoch vor allem Speicherprojekte, welche mit keiner direkten Wertschöpfung verbunden sind, umgesetzt werden. Die notwendigen Maßnahmen wären politische Vorgaben, beispielsweise durch direkte Gesetze (siehe Norwegen), Besteuerung von Emissionen (auch die Zahl der Länder mit direkter CO₂-Steuer ist stark zunehmend) oder einem Emissionshandel wie er z. B. innerhalb der Europäischen Union praktiziert wird [224].

In Entwicklungsländern kann die Umsetzung einer CO₂-Steuer besondere Schwierigkeiten aufwerfen, da hier oft ineffektive Strukturen zur Steuererhebung zu finden sind. Auch Kompensationsmaßnahmen als Maßnahme zur Entlastung, insbesondere von armen Haushalten, können hier Schwierigkeiten verursachen, da Steuersysteme und eine durchgängige Erfassung von Erwerbstätigen oft Defizite aufweisen [133].

Die Realisierung einer nachhaltigen Energiewirtschaft fällt Entwicklungs- und Schwellenländern jedoch insbesondere deshalb schwer, da deren Rückstand im Wohlstands- und Technologieniveau in vielen Fällen die Nutzung klimaschonender Techniken verhindert oder deren Energiehunger die Nutzung auch klimaschädlicher Energiequellen notwendig macht [101]. Der Forderung aus überwiegend wohlhabenden Nationen nach einem globalen Ausstieg aus fossilen Energien muss deshalb schon aufgrund der globalen und lokalen Unterschiede eine Absage erteilt werden. Vielmehr sind die Industrienationen in der Pflicht die einst exportierten fossilen Technologien durch erneuten Technologietransfer für einen Übergangszeitraum klimafreundlicher zu gestalten.

1.4. Ausgangssituation der Arbeit

Bis zum Beginn dieser Arbeit wurden am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart (IFK) in Zusammenarbeit mit verschiedenen nationalen und internationalen Forschungsprojekten kalksteinbasierte Verfahren zur sorptionsgestützten Reformierung von Biomassen (SER), Braunkohlen (LEGS) sowie zur CO₂-Abtrennung (CaL) durchgeführt [33], [32], [34], [152], [157]. Allen Verfahren gemein ist das sogenannte Calcium-Looping-Prinzip, mit welchem aus Synthese- oder Rauchgasen CO₂ abgetrennt werden kann.

Die Entwicklung dieser Verfahren befand sich zu diesem Zeitpunkt in der Phase der Prozessvalidierung zu deren Zweck eine elektrisch beheizte dual zirkulierende 10 kW_{th} -Wirbelschichtversuchsanlage gebaut wurde. Innerhalb der zugehörigen europäischen Projekte (AER-Gas II und C3-Capture) konnte das Verfahrensprinzip erstmalig mit dieser DFB-Technikumsanlage erprobt werden [53], [221].

Eine weiterführende nationale Initiative innerhalb des Cooretec-Programms sollte auf den positiven Ergebnissen der Verfahrensvalidierung aufbauen und das Verfahren in ein nächstes Entwicklungsstadium führen. Zur Überprüfung der wirtschaftlichen Potentiale wurde jedoch vorab eine Machbarkeitsstudie durchgeführt, die noch im Jahr 2007 abgeschlossen wurde [174]. Die positiven Ergebnisse wurden von der Energie Baden-Württemberg AG (EnBW) als Chance erkannt, den eigenen Kohlekraftwerkspark mittels Calcium-Looping CO₂-neutral zu gestalten. Aufgrund dessen mündete die Cooretec-Machbarkeitsstudie später direkt in ein vollständig durch die EnBW finanziertes Industrieprojekt mit dem Namen CATS (**CaO** als CO₂-Trägermaterial zur CO₂-freien Stromerzeugung aus Kohle), dessen Inhalte auch die Ziele dieser Arbeit definieren.

1.5. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, mittels einer Pilotanlage unter industrienahen Prozessbedingungen, das Calcium-Looping-Verfahren zur CO₂-Abtrennung aus Kohlekraftwerksabgasen zu demonstrieren, wichtige Auslegungsparameter zu identifizieren und zu analysieren und fundierte Auslegungsgrundlagen für eine kommerzielle Calcium-Looping-Demonstrationsanlage zu erarbeiten. Aus dieser Zielsetzung lassen sich folgende Aufgaben ableiten:

1. Auslegung, Konstruktion und Inbetriebnahme einer Calcium-Looping-Pilotanlage
2. Identifikation der abhängigen und unabhängigen Verfahrensparameter und deren Einfluss auf die Zielgrößen im Verfahrensbetrieb
3. Erarbeitung einer Betriebs- und Versuchsstrategie für den Pilotanlagenbetrieb
4. Organisation und Durchführung der experimentellen Untersuchungen im Dreischichtbetrieb
5. Analyse von Sorbensproben zur Bewertung des Bettverhaltens
6. Auswertung und Bewertung der Versuchsergebnisse

7. Simulationsgestützte Verfahrensoptimierung für die Auslegung einer kommerziellen Demonstrationsanlage

Im Rahmen der experimentellen Verfahrensdemonstration sollen grundlegende Zusammenhänge zum Verfahren und dem Verfahrensbetrieb untersucht und verstanden werden. Hierunter wird insbesondere der Betrieb unter realen Bedingungen verstanden, welcher sich durch eine direkte Beheizung mit Brennstoff (Kohle), d.h. ohne zusätzliche externe elektrische Heizung, definiert. Hieraus ergeben sich bisher unbeantwortete Fragen zum Verfahren wie das Verhalten mit echtem Rauchgas und z.B. der Einfluss von Schwefel auf den Prozess und das Sorbens. Sorbensdegenerationseffekte sollen hierbei ebenso untersucht werden wie die Stabilität des Verfahrensbetriebs unter diesen realen Prozessbedingungen.

Ein breiter Auslegungsbereich der Pilotanlage hinsichtlich möglicher Verfahrensbetriebspunkte ist im Hinblick auf die Verfahrensoptimierung und Identifikation der optimalen Betriebsweise ein äußerst wichtiger Aspekt. Eventuelle Limitierungen, die bei Anlagen in diesem Größenmaßstab mit direkter Beheizung voraussichtlich trotz allem gegeben sein werden, sollen später durch ergänzende Prozesssimulationen kompensiert werden. Die Ergebnisse der Simulation andererseits können durch experimentelle Ergebnisse der Pilotversuche validiert werden.

1.6. Methodisches Vorgehen

Übergeordnetes Ziel der Arbeit ist die Schaffung von Know-how und Erfahrung für eine erfolgreiche zukünftige Umsetzung eines kommerziellen Betriebs von Calcium-Looping. Während aller Phasen der Arbeit soll deshalb stets ein verstärktes Augenmerk auf die folgenden Kriterien gelegt werden:

- Vermeidung von Komplexität im Sinne eines einfachen Anlagenbetriebs sowie einer einfachen und wirtschaftlichen späteren Umsetzung
- Erarbeitung einer Verfahrensauslegung mit hoher Effizienz und geringen Kosten im Verfahrensbetrieb
- Berücksichtigung umweltschutztechnischer Aspekte für eine hohe Akzeptanz der Technologie

Die Kriterien sollen sicher stellen, dass das methodische Vorgehen zu jedem Zeitpunkt den übergeordneten Zielen folgt. In der ersten Phase der Arbeit kommt der korrekten und zielführenden Auslegung der Anlage eine große Bedeutung zu. Eine erfolgreiche zweite Phase lässt sich an einer korrekten und zielführenden Planung und Durchführung des experimentellen Pilotbetriebs messen. In der abschließenden Phase liegt der Fokus auf einer entsprechend der Ziele angelegten Analyse mit darauf aufbauenden Prozessoptimierungen.

1.7. Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit

Die in dieser Arbeit aufgezeigten Ergebnisse wurden vom Autor dieser Arbeit zum Teil an anderen Stellen als Hauptautor veröffentlicht und werden im Folgenden deutlich gemacht: Erste experimentelle Ergebnisse zur Demonstration von Calcium-Looping im Pilotmaßstab zu den Einflussgrößen Karbonatisierungstemperatur, Rauchgasfeuchte und Sorbensabrieb wurden als Konferenzbeiträge [75] [74], [76] [77] veröffentlicht. Nachfolgend wurden Möglichkeiten zur Flexibilisierung von Calcium-Looping-Anlagen [79], Effizienz- und Flexibilitätspotentialen, sowie simulative Auslegung und Optimierung des Verfahrens veröffentlicht [72]. Im Rahmen der Berichterstattung zum Projektabschluss des Forschungsvorhabens CATS wurden Ergebnisse zur Auslegung und Betrieb von Pilotanlagen sowie experimentelle Ergebnisse zur Prozessdemonstration, charakteristischen Betriebsfenstern, Prozessoptimierung und Flexibilisierung an den Projektträger berichtet [69]. Auszüge der simulativen Bewertung von Calcium-Looping wurden im Abschlussbericht zum EU-Forschungsvorhaben CaL-Mod berichtet [45].

In diesen Arbeiten hat der Hauptautor die Versuche geplant und mit Hilfe der aufgeführten Co-Autoren durchgeführt. Der Hauptautor hat hierbei die Versuchsergebnisse ausgewertet und wissenschaftliche Folgerungen daraus abgeleitet. Des Weiteren hat der Hauptautor die Veröffentlichung ausgearbeitet, dokumentiert und eingereicht. Auszüge der Forschungsarbeit wurden ebenfalls in Buch- [68] und Journalveröffentlichungen [73] publiziert.

2. Grundlagen und Stand der Technik des Calcium-Looping-Verfahrens

Die Sorption und Desorption von CO_2 an Calciumoxid (gebranntem Kalk) stellt die Grundlage für die sogenannten Calcium-Looping-Verfahren dar. Die Grundidee Calciumoxid (CaO) zu verwenden um Kohlenstoffdioxid zu absorbieren, geht bis in das Jahr 1967 zurück [61]. Die Idee zur kontinuierlichen CO_2 -Abscheidung in einem dual-zirkulierenden-Wirbelschichtsystem stammt aus dem Jahr 1999 von Shimizu et al. [198]. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagen des Verfahrens, den Eigenschaften und Anforderungen an das natürliche Sorbens Kalkstein, den anlagentechnischen Umsetzungsmöglichkeiten sowie verschiedenen Modellierungsansätzen.

2.1. Kalkstein als natürliches CO_2 -Trägermaterial

Kalkstein ist ein natürlich vorkommendes Sedimentgestein, das überwiegend aus Calciumkarbonat (CaCO_3) besteht. Auf seine Entstehung ist es zurückzuführen, dass Kalkstein in verschiedensten Formen auftritt. Dies beeinflusst neben seinem Aussehen auch seine Materialeigenschaften und daraus abgeleitet seine wirtschaftliche Nutzung. Die meisten genutzten Kalksteine sind biogener Herkunft. Es existieren jedoch neben biogenen Sedimenten, welche sich durch Mikroorganismen, Korallen, Muscheln oder Schnecken bilden, auch chemisch ausgefällter Kalkstein oder klastischer Kalkstein, welcher aus der mechanischen Zerstörung anderer Kalksteine hervor geht [151].

Die am häufigsten vorkommenden Strukturformen von Kalkstein sind Calcit, Aragonit und Vaterit, welche sich nur durch ihr Kristallgitter unterscheiden. Oberhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ wandeln sich Aragonit und Vaterit in Calcit um, sodass Calcit die einzige temperaturstabile Form von Kalkstein darstellt [169], [9]. Calciumkarbonat weist eine Dichte von $2,73\text{ g/cm}^3$, eine molare Masse von 100 g/mol sowie (als Calcit) eine Härte von 3 Mohs auf [124]. Eine wirtschaftliche Anwendung findet Kalkstein unter anderem in der Baustoffindustrie als Bestandteil von Zement, in der Eisenverhüttung, der Glasindustrie oder als Sorbens für die Entschwefelung von Rauchgasen. Ein neues Anwendungsfeld stellt die CO_2 -Abscheidung durch das Calcium-Looping-Verfahren dar. Für diese technische Nutzung werden einige Anforderungen an die Beschaffenheit des Kalksteins gestellt. Neben einer hohen CO_2 -Aufnahmekapazität ist eine schnelle Reaktionskinetik, aber auch mechanische und thermische Stabilität von Bedeutung (vgl. Kapitel 2.5).

Calciumoxid (CaO) tritt in natürlicher Form nicht auf. Es entsteht durch die Zersetzung von Calciumkarbonat oder Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) unter Einfluss von hohen Temperaturen. Calciumoxid weist eine Dichte von $3,37\text{ g/cm}^3$, eine molare Masse von 56 g/mol sowie eine Härte von 3,5 Mohs auf. Der Schmelzpunkt von Calciumoxid liegt bei $2570\text{--}2580\text{ }^\circ\text{C}$ [124]. Aufgrund seiner starken hygroskopischen Eigenschaft reagiert

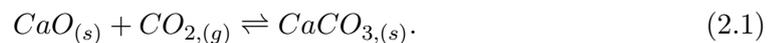
CaO unter atmosphärischen Bedingungen unmittelbar mit Luftfeuchte und bildet Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Nachgelagert formt sich aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch Einbindung von CO_2 und Verdrängung von Wasser CaCO_3 . CaO weist im Laborversuch eine größere Härte auf als CaCO_3 . In der Praxis ist CaO jedoch aufgrund seiner Entstehungsart aus Kalkstein hochporös. Genau diese große Porosität stellt die Grundlage für das Calcium-Looping-Verfahren dar, da CO_2 an dieser Oberfläche reagieren kann. Mit ca. 20-60% Porosität und einer spezifischen Oberfläche von $0,3\text{-}5,3\text{ m}^2/\text{g}$ ist CaO nicht nur sehr reaktiv, sondern ebenso sensibel für mechanischen Abrieb, was bei der Prozessumsetzung in Wirbelschichten beachtet werden sollte. Der Prozessbetrieb des Calcium-Looping-Verfahrens findet somit im Spannungsfeld zwischen Abrieb, Porosität und Versinterung statt [162], [56], [189] [57].

2.2. Das Reaktionssystem des Calcium-Looping-Verfahrens

Die Grundidee des Calcium-Looping-Verfahrens ist die Nutzung der Sorption und Desorption von CO_2 an Calciumoxid zur Abscheidung von CO_2 in einem Kreislaufprozess. Dabei wird CO_2 in einem ersten Prozessschritt in CaO eingebunden und in einem zweiten Schritt wieder ausgetrieben. Dieses Prinzip ermöglicht die Aufkonzentrierung von CO_2 , was für die Weiterverwendung oder Speicherung von CO_2 notwendig ist [198], [3], [1].

2.2.1. Das Verfahrensprinzip

Das Calcium-Looping-Verfahren basiert auf der reversiblen Gleichgewichtsreaktion von gebranntem Kalkstein (CaO) mit Kohlenstoffdioxid (CO_2) zu Calciumkarbonat (CaCO_3)



In einem ersten Schritt reagiert Calciumoxid (CaO) zusammen mit CO_2 zu Calciumkarbonat ($\Delta h_R = -170\text{ kJ/mol}$). Im zweiten Schritt gibt das bei der Karbonatisierung entstandene Calciumkarbonat das CO_2 in einer endothermen Reaktion unter Zufuhr von Wärme wieder frei. Wird das CO_2 bei ausreichend hohen Temperaturen wieder ausgetrieben, besteht erneut die Möglichkeit CO_2 durch CaO zu binden. Die Kalzinierungsreaktion benötigt abhängig von der Gasatmosphäre im Regenerationsschritt ein Temperaturniveau zwischen 850 °C und 950 °C . Eine kontinuierliche Zirkulation des Sorbens CaO bzw. CaCO_3 zwischen diesen zwei Prozessstufen stellt die Grundlage des Calcium-Looping-Verfahrens dar [198].

2.2.2. Die Karbonatisierungsreaktion

Eine begrenzende Größe für die CO_2 -Abscheidung ist das chemische **Reaktionsgleichgewicht** der Karbonatisierung nach Baker [23]. Das chemische Gleichgewicht der CO_2 -Adsorption mit CaO als Adsorptionsmittel ist stark von der Prozesstemperatur abhängig. Baker beschreibt das Gleichgewicht der Reaktion durch

$$\log p_{\text{CO}_2}^{\text{GG}} = 7,079 - \left(\frac{38000}{4,574 \cdot (273,15 + T)} \right). \quad (2.2)$$

Abbildung 2.1 stellt den Gleichgewichtsverlauf grafisch in Abhängigkeit der Temperatur und der CO_2 -Gleichgewichtskonzentration dar. Bei atmosphärischem Druckniveau läuft die CO_2 -Abscheidung bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $650\text{ }^\circ\text{C}$ ab. Ebenso entscheidend für den Ablauf der Reaktion ist die CO_2 -Konzentration in der Gasatmosphäre. Danach ist eine CO_2 -Einbindung wesentlich einfacher bei hohen CO_2 -Konzentrationen möglich. Das jeweilige Limit stellt die Gleichgewichtskonzentration bei der jeweiligen Temperatur dar. Das theoretische Limit für eine 90 %-ige CO_2 -Abscheidung bei einer für Kraftwerksabgase repräsentativen CO_2 -Konzentration von 15 vol.-% liegt demnach bei maximal $670\text{ }^\circ\text{C}$. Darüber ist die Abscheidung aufgrund des Gleichgewichts limitiert. Mit sinkender Temperatur steigt die maximal erreichbare Abscheidung. Je weiter die Reaktionsbedingungen von den Gleichgewichtsbedingungen entfernt liegen, desto besser kann die Reaktion ablaufen.

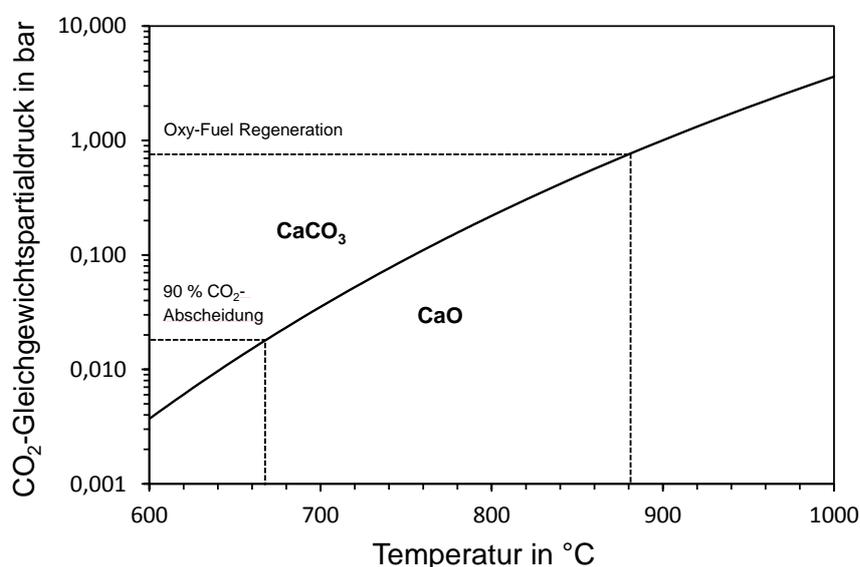


Abb. 2.1.: Reaktionsgleichgewicht der reversiblen Karbonatisierungsreaktion nach Baker [23].

Die Karbonatisierungsreaktion unterliegt neben Gleichgewichtslimitierungen auch der **Reaktionskinetik**, welche im Wesentlichen vom Partialdruck und der Temperatur beeinflusst wird. Vor allem im Bereich niedriger Temperaturen kann diese einen Einfluss auf die Abscheidung von CO_2 haben, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur verlangsamt. Darüber hinaus verlangsamt sich mit sinkender Temperatur auch die Diffusionsgeschwindigkeit von CO_2 in die porösen Sorbenspartikel. Diese Effekte können in der Prozessumsetzung zu einer verminderten Einbindung und Abscheidung von CO_2 führen. Ab welchen Temperaturen sich diese Effekte auf den CO_2 -Abscheidungsprozess auswirken und dem gegenläufigen Effekt eines günstigeren Reaktionsgleichgewichts entgegen wirken, ist eines der Ziele der Untersuchungen dieser Arbeit.

2.2.3. Die Kalzinierungsreaktion

Die Zersetzung von CaCO_3 zu CaO und CO_2 wird Kalzinierung genannt. Sie unterliegt ebenfalls dem chemischen Gleichgewicht (vgl. Gleichung 2.2) und kann in fünf Einzelschritte unterteilt werden [142]:

- (i) Wärmeübergang von Gas auf CaCO_3 -Partikel
- (ii) Wärmeleitung durch eine CaO -Schicht zur Reaktionszone
- (iii) Zersetzung von CaCO_3 unter Wärmeverbrauch
- (iv) Diffusion von CO_2 durch eine wachsende CaO -Schicht zur Oberfläche und
- (v) Massenstrom von CO_2 über die Partikeloberfläche in die Gasphase

Die Kalzinierungsreaktion benötigt die Zufuhr von Wärme, um CO_2 aus seinem Gitterverbund zu lösen. Dieser Prozess beginnt in technisch relevanten Anwendungen bei circa 800°C , da die Kalzinierung meist durch direkte Befeuerung realisiert ist. Die sich im Kalzinierer einstellende CO_2 -Konzentration definiert die notwendige Kalzinierungstemperatur. Bei atmosphärischer Verbrennung mit Luft ergeben sich für eine ausreichend schnelle Kalzinierung Temperaturen oberhalb von 850°C . Die Art und Weise der Kalzinierung, d. h. Brenntemperatur und Dauer, hat einen direkten Einfluss auf die späteren Eigenschaften des Calciumoxids. Darüber hinaus beeinflusst die Partikelgröße des Kalksteins maßgeblich die Reaktion. Während der Kalzinierungsvorgang bei feinen Partikeln reaktionslimitiert ist, stellt bei größeren Partikeln der Wärmeübergang die limitierende Größe dar [128]. Ein weiterer weniger untersuchter Einflussparameter auf die Kalzinierung stellen Verunreinigungen des Kalksteins dar. Murthy et al. konnten feststellen, dass geringe Mengen an Verunreinigungen den Kalzinierungsvorgang verbessern [163].

Weisweiler et al. beschreiben, dass Wasserdampf einen positiven Einfluss auf die Kalzinierungsgeschwindigkeit hat [222]. Hierzu wurde unter verschiedenen Wasserdampf-Atmosphären in einer Laborwirbelschicht kalziniert. Sie zeigten, dass Wasserdampf die Kalzinierung im gesamten Umsatzbereich verbessert und der Effekt mit zunehmendem Wasserdampfgehalt weiter zunimmt. Mit steigender Temperatur wird der Einfluss des Wasserdampfs geringer. Als Grund für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird die kurzzeitige Teilnahme von H^+ bzw. OH^- -Ionen an der Oberflächenreaktion herangeführt, welche die Abspaltung von CO_2 von der CaO -Oberfläche fördert [222]. Eine für Partikel geeignete Berechnungsmethode stellten Wuhler et al. vor [227]. Sie berechneten die Kalzinierungsdauer für Kalksteinpartikel durch folgende Gleichung

$$t_{\text{Kalz}}^{\text{CaCO}_3} = \frac{\rho_{\text{CaCO}_3} \cdot \Delta H_R^{\text{CaCO}_3} \cdot r_{\text{Part}}^2}{6 \cdot \lambda_{\text{CaO}} \cdot (T_{\text{Oberf}}^{\text{Part}} - T_{\text{Kalz}}^{\text{CaCO}_3})} \quad (2.3)$$

unter Verwendung der Partikeldichte von Kalkstein, der Reaktionsenthalpie zur Zersetzung von Kalkstein, den Partikelradius, die Wärmeleitfähigkeit von CaO sowie die Oberflächentemperatur des Partikels und die Zersetzungstemperatur von Kalkstein. Für Partikel mit einer Größe von $20\text{-}400\ \mu\text{m}$ bietet diese Formel gute Ergebnisse bei

Luftverbrennung.

Prozesstechnisch relevant ist für das Calcium-Looping-Verfahren der Bereich hoher CO_2 -Partialdrücke zwischen 700-800 mbar bei atmosphärischem Druck. Dies entspricht CO_2 -Konzentrationen von 70-80 % im Regenerationsschritt, welche sich bei der Kalzinierung durch Oxy-Fuel Verbrennung mit Sauerstoff in einem Regenerationsreaktor ergeben (vgl. Kapitel 3.3). In diesem Bereich sind Temperaturen von 900 °C und darüber erforderlich. Auch bei der Kalzinierung gilt, dass mit dem Abstand vom chemischen Gleichgewicht der treibende Gradient der Reaktion steigt und die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch zunimmt [2], [12].

Mit einer erhöhten Kalzinierungsgeschwindigkeit steigt darüber hinaus der Wärmebedarf an, was im Fall eines limitierten Wärmetransports wiederum eine Beschränkung der Kalzinierungsgeschwindigkeit zur Folge hat. Für technische Anwendungen sollte deshalb der Wärmeeintrag in den Kalzinierer bzw. die homogene Durchmischung der Partikel und der Gasphase im Kalzinierer gewährleistet sein.

2.2.4. Von der Reaktion zum Verfahren

Die Nutzung des Prinzips der Karbonatisierung und anschließender Kalzinierung ermöglicht die Realisierung eines zweistufigen Kreislaufprozesses zur Abscheidung von CO_2 und anschließender Wiederfreisetzung. Hierzu muss die Gleichgewichtskurve des Reaktionsgleichgewichts (siehe Abbildung 2.1) jeweils überschritten werden, was bei gleichbleibendem Druck durch die Variation der Temperatur möglich wird. Die Verknüpfung der Reaktionen mittels zweier Verfahrensschritte und Zirkulation des Sorbens zwischen zwei Reaktoren ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Nach diesem Prinzip erfolgt die Einbindung von CO_2 aus einem Verbrennungsabgas mittels CaO in einem ersten Reaktor, genannt Karbonator, bei Temperaturen von 600-700 °C. Das abgeschiedene CO_2 wird als CaCO_3 einem zweiten Reaktor, dem Regenerator, zur erneuten Kalzinierung des Sorbens zugeführt, während das Verbrennungsabgas den Karbonator vom CO_2 befreit verlässt.

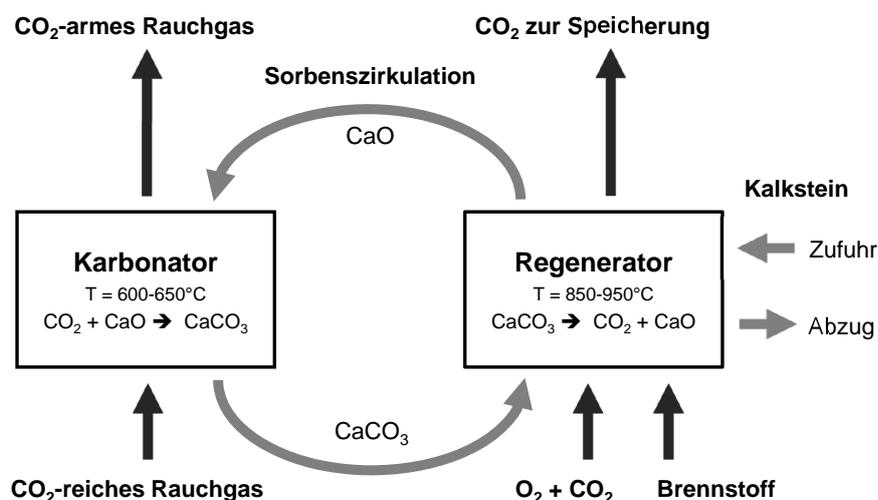


Abb. 2.2.: Schema des Calcium-Looping-Verfahrensprinzips [73]

Die Freisetzung des CO_2 erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 850°C - 950°C . Diese ist abhängig vom CO_2 -Partialdruck innerhalb des Regenerators. Die Aufheizung des einströmenden kälteren Sorbens auf Kalzinierungstemperatur sowie die Kompensation der endothermen Kalzinierungsreaktion wird durch eine gleichzeitige Verbrennung von z.B. Kohle realisiert. Um eine Aufkonzentration des CO_2 zu erreichen, ist eine Verbrennung mit Luft ausgeschlossen, da der Stickstoffanteil eine erneute Verdünnung des Regeneratorabgases herbeiführen würde. Stattdessen wird die Verbrennung mit Sauerstoff, einer sogenannten Oxy-Fuel Verbrennung, durchgeführt. In der Prozessumsetzung wird zur Begrenzung von Temperaturspitzen, welche bei der Verbrennung mit dem sehr reaktiven Sauerstoff einhergehen, CO_2 aus dem Abgasstrom rezirkuliert und mit dem Sauerstoff gemischt. Dies ermöglicht eine kontrollierte Wärmefreisetzung zur Kalzinierung bei gleichzeitiger Erzeugung eines CO_2 -reichen Abgases, welches einer weiteren Verwendung oder Speicherung zugeführt werden kann. Das kalzinierte Sorbens kann nun in einem letzten Verfahrensschritt wieder dem Karbonator zugeführt und der Kreislaufprozess damit geschlossen werden. Aufgrund von Versinterungserscheinungen des Sorbens über die Zeit bzw. der Deaktivierung durch Schwefel muss dem Prozess ein kontinuierlicher Strom an frischem Kalkstein zugeführt werden, um die Abscheidkapazität des Sorbens auf einem ausreichend hohen Niveau zu halten (siehe Kapitel 2.5).

2.2.5. Anlagenkonzepte zur Umsetzung des Calcium-Looping-Verfahrens

Zur Umsetzung des Verfahrens werden Anlagen benötigt, welche eine Zirkulation von Feststoffen ermöglichen. Ebenso muss die Reaktion von Feststoff und Gas bei vergleichsweise hohen Temperaturen gewährleistet sein. Zur Umsetzung dieser Anforderungen kommen Wirbelschichtreaktoren in Betracht. Diese werden in technischen Prozessen vielseitig eingesetzt, um einen optimalen Kontakt von zwei oder mehreren Medien verschiedener Aggregatzustände zu erzeugen, beispielsweise zur Darstellung von guten Stoff- und Wärmeübergangsbedingungen oder homogenen Temperaturverteilungen im Reaktorsystem. Typische Anwendungsgebiete für Wirbelschichten sind z.B. katalytische Reaktionen, Trocknungs-, Misch-, Vergasungs- und Verbrennungsverfahren [62].

Wirbelschichtreaktoren weisen abhängig von der Fluidisierungsgeschwindigkeit verschiedene Fluidisierungszustände auf. Prozesstechnisch von Bedeutung sind für das Calcium-Looping-Verfahren Zustände hoher Bettexpansion mit turbulenten bis zirkulierenden Fluidisierungsbedingungen. In vorangegangenen Projekten am IFK konnte dies bestätigt werden. Charitos et al. konnten in Calcium-Looping-Versuchen im Technikumsmaßstab bei verschiedenen Fluidisierungszuständen (stationär, turbulent und zirkulierend) zeigen, dass turbulente und zirkulierende Bedingungen gute bis sehr gute CO_2 -Abscheidung ermöglichen, während blasenbildende Wirbelschichten deutlich geringere Abscheideraten erreichen [51]. Die verschiedenen Fluidisierungszustände von Wirbelschichten sind zur Übersicht in Abbildung 2.3 dargestellt.

Basierend auf dem dargestellten Verfahrensschema und den Ergebnissen aus Vorarbeiten hinsichtlich Fluidisierungsbereich sind verschiedene Anlagenkonzepte denkbar [50]. Abbildung 2.4 zeigt zwei Möglichkeiten der Reaktorverschaltung und Karbonatorauslegung.

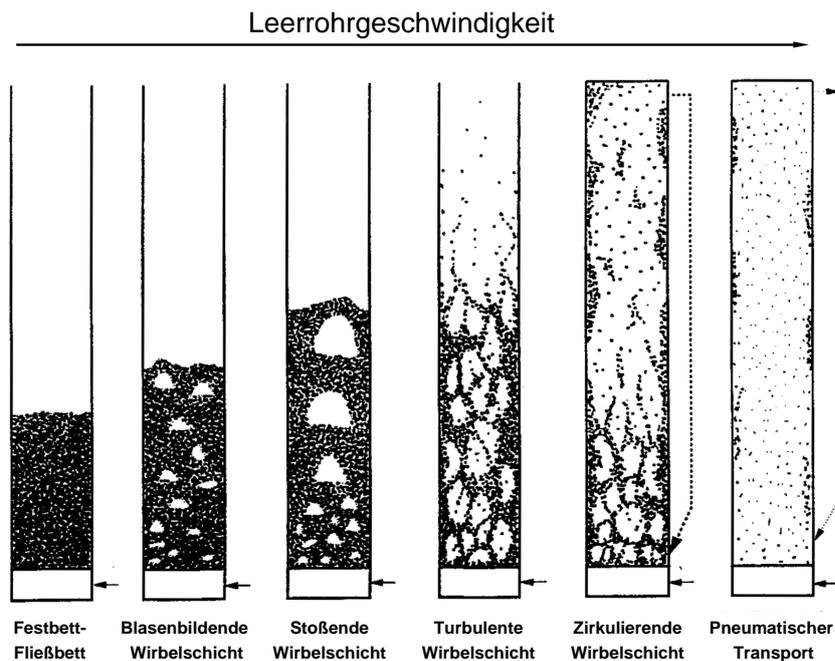


Abb. 2.3.: Schematische Darstellung unterschiedlicher Fluidisierungsregime in Feststoffsystemen, Grace et al. angepasst [106].

Konzept 1 zeigt eine Verschaltung zweier zirkulierender Wirbelschichtreaktoren. Ein Karbonator als zirkulierende Wirbelschicht verspricht einen optimalen Stofftransport zwischen Gas und Feststoff für hohe CO_2 -Abscheideraten sowie geringe Reaktordurchmesser, aufgrund der höheren Gasgeschwindigkeit. Nachteile bestehen hinsichtlich Lastflexibilität, da bei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren mit gegenseitiger Verkopplung über den Feststoffaustrag am oberen Ende des Reaktors die Gasgeschwindigkeit nur in geringerem Maße variiert werden kann. Maßnahmen wie eine Rezirkulation von bereits abgereinigtem Rauchgas sind zur Lösung dieses Problems denkbar, erfordern aber zusätzlichen anlagentechnischen Aufwand. Darüber hinaus wird hierbei die CO_2 -Eintrittskonzentration am Karbonator durch bereits abgereinigtes Rauchgas gesenkt, was zu einer erschwerten Abscheidung führt. Dieses Konzept wird deshalb für Anlagen mit geringer Anforderung an Lastflexibilität favorisiert.

Konzept 2 verwendet einen Karbonator mit turbulenter Wirbelschicht, der mit einem zirkulierenden Wirbelschichtreaktor als Sorbensregenerator verschaltet ist. Der Karbonator ist in diesem Fall kürzer als der Regenerator, um den Sorbensabzug am unteren Reaktorende des Karbonators zu realisieren. Die Zufuhr an frischem Sorbens erfolgt auf höherem Niveau direkt in das Karbonatorbett. Am Karbonator selbst ist eine Zyklonabscheidung mit Rückführung von ausgetragenen Partikeln realisiert. Auf diese Weise ermöglicht dieses Konzept einen breiten Betriebsbereich hinsichtlich der Rauchgasvolumenströme, was insbesondere bei flexibler Fahrweise des Referenzkraftwerks von Bedeutung ist. Grundsätzlicher Nachteil dieses Konzeptes sind die etwas geringere Kontaktzeit zwischen CO_2 und Sorbens aufgrund der geringeren Reaktorhöhe bzw. des niedriger expandierten Bettinventars, ein etwas schlechterer Stoffaustausch im

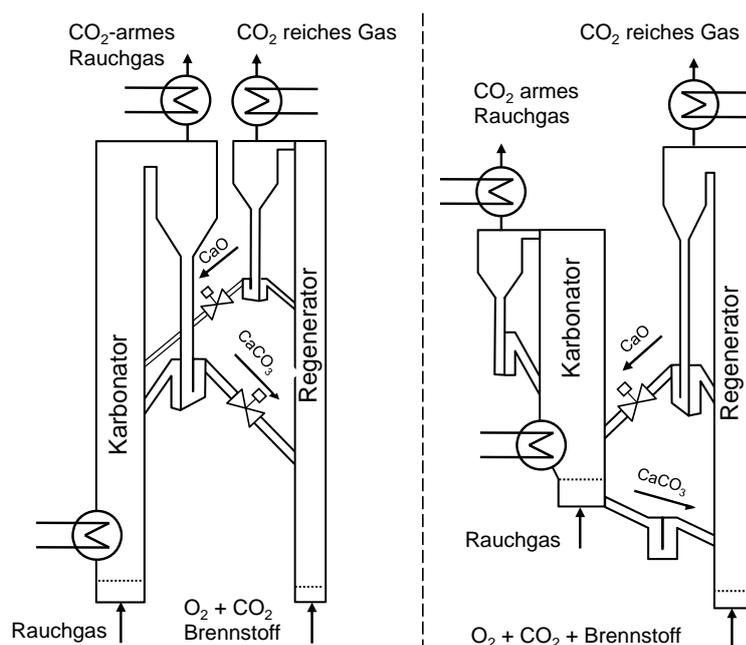


Abb. 2.4.: Unterschiedliche Anlagenkonzepte zur Umsetzung des Calcium-Looping-Verfahrens, links durch Kopplung zweier zirkulierender Wirbelschichtreaktoren, rechts durch Kopplung eines turbulenten Karbonators mit einem zirkulierenden Regenerationsreaktor.

turbulenten Fluidisierungsbetrieb sowie der infolge der geringeren Gasgeschwindigkeiten größere Reaktordurchmesser des Karbonators.

Grundsätzlich muss für die effiziente Realisierung des Calcium-Looping-Verfahrens eine Minimierung der Sorbenszirkulation zwischen den Reaktoren auf ein erforderliches Minimum angestrebt werden, da dies erhebliche Mengen an Brennstoff zur Aufheizung des vom Karbonator kommenden Sorbens einspart. Aus diesem Grund muss für die zirkulierenden Reaktoren eine Aufteilung und teilweise Rückführung des ausgetragenen Sorbensstroms gegeben sein.

Abbildung 2.4 zeigt, neben den Anlagenkonzepten, Stellen an denen Wärme aus dem Verfahren ausgekoppelt und genutzt werden kann. Diese Auskopplung von Wärme ist notwendig um das Calcium-Looping-Verfahren effizient zu betreiben und damit den spezifischen Energieaufwand zur Abscheidung des CO_2 gering zu halten. Aufgrund seines hohen Arbeitstemperaturniveaus ist es möglich die anfallenden Exergieströme effizient zur Erzeugung von Prozessdampf zu nutzen. Insbesondere die Abwärme aus dem Karbonator sowie aus den beiden Abgasströmen kann in einem Dampfprozess zur Erzeugung zusätzlicher elektrischer Energie genutzt werden.

Die Wärmebereitstellung zur Sorbenskalzinierung muss in einem industriellen Maßstab durch in situ Verbrennung von Kohle im Regenerator erfolgen. Als Oxidant wird zur Erzeugung eines konzentrierten CO_2 -Abgases Sauerstoff verwendet. Dieser wird mit einer eigens dafür vorgesehenen Luftzerlegungsanlage (LZA) erzeugt. Verglichen mit der reinen Oxy-Fuel Verbrennung bei der die gesamte Brennstoffmenge des Kraftwerks mit Sauerstoff verbrannt wird, wird im Calcium-Looping-Verfahren lediglich ein Teil der

gesamten eingesetzten Kohlemenge (aus Kraftwerk und Calcium-Looping-Anlage) mit Sauerstoff verbrannt, was aufgrund des hohen Energieaufwands für die Sauerstoffgewinnung dem Gesamtprozess Kraftwerk inklusive CO₂-Abtrennung deutliche energetische Vorteile verschafft.

Im Rahmen einer ersten Wirtschaftlichkeitsstudie konnten Poboss und Hawthorne die Effizienz- und Wirtschaftlichkeitsvorteile des Calcium-Looping-Verfahrens gegenüber alternativen Verfahren wie der Aminwäsche oder Oxy-fuel-Verbrennung zeigen und damit die Relevanz des Verfahrens als CO₂-Abscheidetechnologie belegen [115], [174]. Innerhalb dieser Arbeit soll auf der Grundlage von belastbaren experimentellen Daten aus dem Pilotbetrieb des Verfahrens eine fundierte Aussage zur Effizienz und damit verbundenen Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erfolgen (siehe Kapitel 6).

2.3. Beschreibung der Haupteinflussparameter durch charakteristische Kennzahlen

Das allgemein angestrebte Ziel für CO₂-Abschreibeverfahren ist das Erreichen eines hohen CO₂-Abschreibegrads von 90%. Dieser gibt an, welcher Anteil des im Gesamtprozess entstandenen CO₂ abgetrennt wird. Geringere Abschreibegrade werden unter ökologischen Gesichtspunkten als für nicht sinnvoll erachtet. Abschreibegrade hin zu 100% sind sowohl technisch als auch wirtschaftlich schwierig zu realisieren.

Zur Charakterisierung des CO₂-Abschreibegrads von Abschreibetechnologien wird bei reinen Post Combustion Capture-Verfahren (z.B. bei der Aminwäsche) im Allgemeinen die abgeschiedene und zur Speicherung bereitgestellte CO₂-Menge gegenüber der im Kraftwerksabgas enthaltenen CO₂-Menge bilanziert, oder, bei der Oxy-Fuel Verbrennung entsprechend, die eingesetzte Kohlenstoffmenge des Brennstoffs.

Calcium-Looping als CO₂-Abschreibetechnologie erfordert eine weitergehende Definition des Abschreibegrads, da dieses Verfahren im Prozessbetrieb zusätzlich Brennstoff benötigt. Darüber hinaus wird bei der erstmaligen Kalzinierung des kontinuierlich zugeführten frischen Kalksteins CO₂ freigesetzt, welches in die Bilanzierung einbezogen werden muss (siehe auch Kapitel A.4.2 - Übersicht der Bilanzierungsgrößen). Aus diesem Grund wird für die Berechnung des Gesamtabschreibegrads folgende Definition eingesetzt

$$\eta_{CO_2}^{Ges} = \frac{\dot{n}_{CO_2, RG}^{K, ein} + \dot{n}_{CO_2, BS}^{R, ein} + \dot{n}_{CO_2, FK}^{ein} - \dot{n}_{CO_2, RG}^{K, aus}}{\dot{n}_{CO_2, RG}^{K, ein} + \dot{n}_{CO_2, BS}^{R, ein} + \dot{n}_{CO_2, FK}^{ein}}. \quad (2.4)$$

Die Berechnung bilanziert die vom Kraftwerk zugeführte CO₂-Menge, die vom Kalzinierungsbrennstoff zusätzliche entstehende CO₂-Menge und die bei der ersten Kalzinierung des kontinuierlich zugeführten Kalksteins freigesetzte CO₂-Menge auf der Quellenseite sowie die im Karbonator nicht abgeschiedene CO₂-Menge, welche in die Atmosphäre gelangt. Wird in den Bilanzraum zusätzlich die Kompression und Verflüssigung von CO₂ einbezogen, muss ein CO₂-Schlupf durch das Verflüssigungssystem angenommen werden, da in den einzelnen Trennstufen der Verflüssigung keine ideale Trennung der enthaltenen Gase erreicht werden kann. Damit stellt sich die Gesamt

CO₂-Bilanz wie folgt dar

$$\eta_{CO_2}^{Ges} = \frac{\dot{n}_{CO_2, RG}^{K, ein} + \dot{n}_{CO_2, BS}^{R, ein} + \dot{n}_{CO_2, FK}^{ein} - (\dot{n}_{CO_2, RG}^{K, aus} + \dot{n}_{CO_2, Vent}^{Komp})}{\dot{n}_{CO_2, RG}^{K, ein} + \dot{n}_{CO_2, BS}^{R, ein} + \dot{n}_{CO_2, FK}^{ein}}. \quad (2.5)$$

Während die Verwendung des Gesamtabseidegrads für die gesamtenergetische und ökonomische Bewertung des Verfahrens eine notwendige Größe darstellt, wird in der Forschungspraxis überwiegend mit dem Karbonatorabscheidegrad gearbeitet:

$$\eta_{CO_2}^{Karb} = \frac{\dot{n}_{CO_2, RG}^{K, ein} - \dot{n}_{CO_2, RG}^{K, aus}}{\dot{n}_{CO_2, RG}^{K, ein}} = \frac{y_{CO_2, RG}^{K, ein} - y_{CO_2, RG}^{K, aus}}{y_{CO_2, RG}^{K, ein} \cdot (1 - y_{CO_2, RG}^{K, aus})}. \quad (2.6)$$

Dieser betrachtet, verglichen mit dem Gesamtabseidegrad, nur die Bilanzgrenze um den Karbonator und gibt Auskunft darüber wie effizient die Abscheidung von CO₂ im Karbonator abläuft. Der Vorteil dieser Betrachtung ist die bestmögliche Vergleichbarkeit der Abscheidegüte bei verschiedenen Verfahrensbetriebspunkten, da in die Berechnung ausschließlich Bilanzgrößen des Verfahrens selbst einbezogen werden.

2.3.1. Die spezifische Zirkulationsrate

Die Sorbenszirkulation zwischen den beiden Prozessschritten stellt eine wichtige Prozessgröße dar. Zur Charakterisierung der Sorbenszirkulation ist es sinnvoll diese auf eine Bezugsgröße zu normieren. Hierfür wird die Menge an CO₂ herangezogen, welche dem Karbonator zugeführt wird. Damit beschreibt die spezifische Sorbenszirkulationsrate Λ (engl. Sorbent Looping Ratio) das molare Verhältnis des Sorbensstroms \dot{n}_{Ca}^{Zirk} zum Karbonator und dem einströmenden CO₂-Strom ($\dot{n}_{CO_2, RG}^{K, ein}$) in den Karbonator [52]

$$\Lambda = \frac{\dot{n}_{Ca}^{Zirk}}{\dot{n}_{CO_2, RG}^{K, ein}} = \frac{\eta_{CO_2}^{Karb}}{X_{CaCO_3}^{K, aus} - X_{CaCO_3}^{K, ein}}. \quad (2.7)$$

Mit diesem dimensionslosen Verhältnis kann die zur Einbindung von CO₂ zur Verfügung stehende Menge an Sorbens vom Regenerator aussagekräftig verglichen werden. Eine hohe Zirkulationsrate ist gleichbedeutend mit einem großen Zustrom an frisch kalzinierem Sorbens vom Regenerator. Vorausgesetzt im Regenerator findet eine vollständige Kalzinierung des Sorbens statt, wird durch einen hohen Zustrom von CaO der mittlere aktive Anteil von CaO im Karbonator erhöht und somit die Abscheidebedingungen verbessert. Vorangegangene experimentelle Arbeiten [50], [177] konnten zeigen, dass spezifische Sorbenszirkulationsraten im Bereich zwischen 9 und 18 mol_{Ca}/mol_{CO_2} Karbonatorabscheideraten von größer 90 % ermöglichen (siehe Abbildung 2.5).

Der Einfluss der spezifischen Zirkulationsrate auf das Calcium-Looping-Verfahren wird als eine der wichtigsten Prozessparameter gesehen, da sie nicht nur Einfluss auf die CO₂-Abscheidung, sondern aufgrund des erheblichen Wärmeübertrags vom heißen Regenerator zum Karbonator erheblichen Einfluss auf den Gesamtenergieverbrauch des Verfahrens hat. Ziel der Untersuchungen im Pilotmaßstab ist deshalb unter anderem eine Verbesserung der Abscheidung bei geringer spezifischer Zirkulation zu erreichen, um Brennstoff- und Sauerstoffbedarf im Regenerator zu minimieren (siehe Kapitel 5.3).

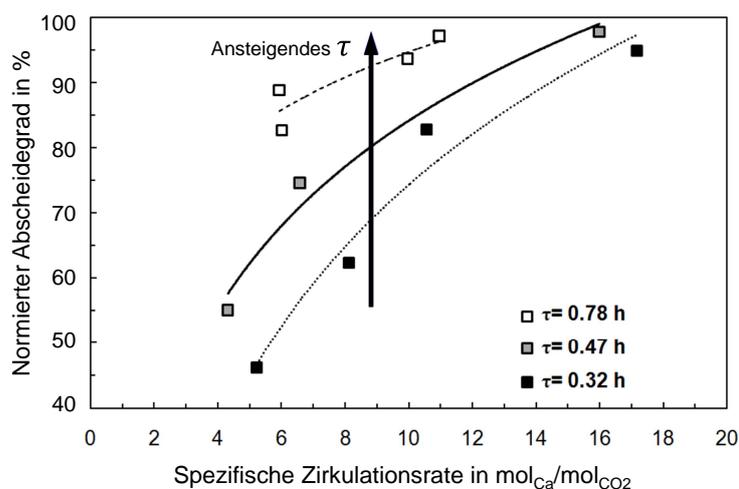


Abb. 2.5.: Verlauf der gleichgewichtsnormierten CO_2 -Abscheidung in Abhängigkeit der spezifischen Zirkulationsrate $\dot{n}_{\text{Ca}}^{\text{Zirk}} / \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{RG}}^{\text{K, ein}}$ sowie dem spezifischen Karbonatorinventar τ , aufgenommen in kontinuierlichen Versuchen an einer elektrischen beheizten $10 \text{ kW}_{\text{th}}$ -Anlage aus Charitos [52], übersetzt.

2.3.2. Die spezifische Frischkalkzugabe

Die kontinuierliche Zugabe von frischem Kalkstein ist nach dem aktuellen Stand der Technik notwendig, [52] um die für die CO_2 -Abscheidung wichtige mittlere Aktivität des Bettmaterials in der Anlage auf einem ausreichend hohen Niveau zu halten. Durch die Zugabe von frischem Kalkstein wird die zeitliche Degradation des Sorbens durch Versinterung oder Deaktivierung durch Schwefeleinbindung ausgeglichen. Gleichzeitig zur Zugabe von Kalkstein muss ein äquivalenter Anteil benutztes Sorbens aus dem Prozess entnommen werden, um das Anlageninventar konstant zu halten. Neben dem ohnehin durch den Zyklon ausgetragenen Anteil von Sorbensabrieb sowie Flugasche aus dem Brennstoff wird üblicherweise Bettmaterial am Boden der Reaktoren entnommen. Hierdurch können gleichzeitig gröbere Aschepartikel aus dem Brennstoff, welche nicht an der Fluidisierung und Reaktion teilnehmen aus dem System ausgeschleust werden. Die spezifische Frischkalkzugabe Φ (engl. Make-Up Ratio) wird als weiterer dimensionsloser Parameter für die Verfahrenscharakterisierung genutzt. Er beschreibt das molare Verhältnis an zugeführtem Frischkalk bezogen auf die CO_2 -Menge im Rauchgasstrom zum Karbonator [112]

$$\Phi = \frac{\dot{n}_{\text{CaCO}_3, \text{FK}}^{\text{R, ein}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{RG}}^{\text{K, ein}}} \quad (2.8)$$

Eine große Frischkalkzugabe führt im Prozess zu einem höheren Anteil von aktivem Sorbens und damit einhergehend zu einer besseren CO_2 -Abscheidung. Dieser Effekt stellt sich aufgrund der langsam ablaufenden Degradationseffekte erst nach mehreren Stunden ein. Da bisherige elektrisch beheizte Anlagen im Technikumsmaßstab keinen stationären Dauerbetrieb zuließen, wurde der Einfluss der spezifischen Frischkalkzugabe in bisherigen Arbeiten [52], [179] nicht untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Erkenntnisse zum Einfluss der spezifischen Frischkalkzugabe gewonnen werden.

2.3.3. Das spezifische Karbonatorinventar

Ein weiterer charakteristischer Prozessparameter stellt das spezifische Reaktorinventar τ dar. Es ist definiert als die molare Menge an Sorbens im Karbonator bezogen auf die CO_2 -Menge im Rauchgasstrom zum Karbonator

$$\tau = \frac{n_{\text{Ca}}^K}{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{RG}}^{K, \text{ein}}}. \quad (2.9)$$

Im Unterschied zu den vorab beschriebenen Parametern ist dieser Wert nicht dimensionslos, sondern stellt eine „Raumzeit“ mit einer bevorzugten Angabe in Minuten dar. Je größer die CO_2 -Beaufschlagung am Karbonator, desto geringer ist das spezifische Karbonatorinventar. Im Prozess geht eine Vergrößerung der Sorbensmenge im Karbonator bei gleichbleibendem CO_2 -Strom mit einer erhöhten CO_2 -Abscheidung einher. Anschaulich lässt sich dies durch die größere Menge an Sorbens und der damit verfügbaren Reaktionsfläche erklären. Der Einfluss des spezifischen Karbonatorinventars wurde zuerst durch verschiedene Modellierungsarbeiten [5], [112] gezeigt. Später wurde der Einfluss des spezifischen Reaktorinventars an einer elektrisch beheizten $10 \text{ kW}_{\text{th}}$ -Technikumsanlage experimentell nachgewiesen [52]. Abbildung 2.6 zeigt den Einfluss des spezifischen Karbonatorinventars deutlich. Während bei einem geringen Inventar zur Abscheidung von 90 % CO_2 eine spezifische Zirkulationsrate von bis zu 17 notwendig ist, konnte diese bei einem doppelt so hohen Inventar mehrfach auf ca. 8-10 reduziert werden [52].

2.3.4. Prozesstechnische Zusammenhänge charakteristischer Parameter

Das Erreichen eines optimalen Calcium-Looping-Betriebspunktes erfordert eine bestmögliche Kombination der charakteristischen Prozessparameter, was in vielen Fällen jedoch einen Zielkonflikt bedeutet. Das übergeordnete Ziel stellt in allen Fällen das Erreichen eines 90 %-igen Karbonatorabscheidegrads dar. Jeder charakteristische Prozessparameter hat dabei spezifische Auswirkungen, welche zum Erreichen der Ziele genutzt werden können.

Die spezifische Zirkulationsrate stellt einen wichtigen Stellhebel dar, um der CO_2 -Abscheidereaktion ausreichend frisch kalziniertes Sorbens zur Verfügung zu stellen. Eine hohe Zirkulationsrate ermöglicht deshalb direkt hohe Abscheideraten, gleichzeitig jedoch trägt sie zu einem deutlich erhöhten Brennstoff- und Sauerstoffbedarf bei, welcher sich negativ auf die Gesamtenergiebilanz und den Wirkungsgrad der Gesamtanlage auswirkt.

Eine weitere Möglichkeit die verfügbare Menge an aktivem Sorbens bereit zu stellen ist, dessen mittlere CO_2 -Kapazität zu erhöhen. Dies lässt sich z.B. durch eine Erhöhung der spezifischen Frischkalkzufuhr bewerkstelligen. Direkte Auswirkung einer erhöhten Frischkalkzufuhr ist ein erhöhter Anfall von verbrauchtem Sorbens (Purge), welcher anderweitiger Verwendung zugeführt werden muss. Zusätzlich entsteht durch die Frischkalkzufuhr ein erhöhter Anteil Abrieb im Kalzinierer, welcher den Prozessbetrieb negativ beeinflussen kann.

Das spezifische Reaktorinventar ist ein weiteres Stellglied zur Erhöhung des für die

CO₂-Abscheidung zur Verfügung stehenden aktiven Bettinventars und kann in der Prozessumsetzung entweder durch eine Erhöhung der Sorbensmenge erfolgen oder durch eine Reduzierung der Fluidisierungsgeschwindigkeit erreicht werden. Daraus ergeben sich entweder erhöhte Druckverluste zur Fluidisierung oder höhere Investitionskosten aufgrund des größer zu dimensionierenden Karbonators.

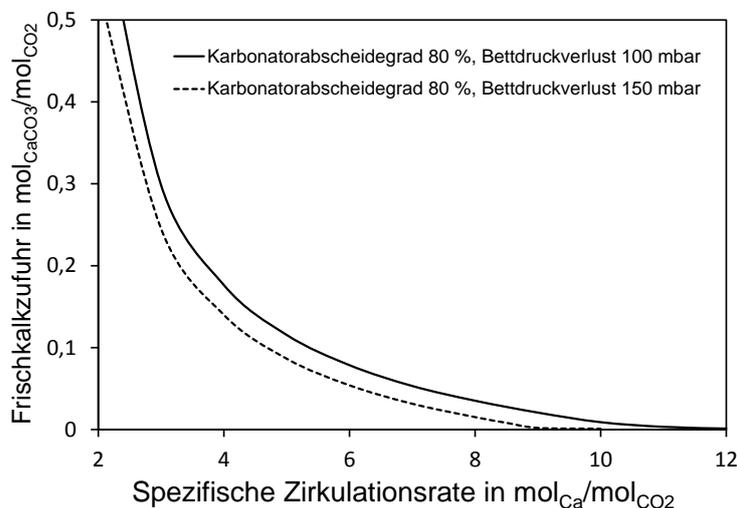


Abb. 2.6.: Zusammenhang zwischen den charakteristischen Prozessparametern spezifische Sorbenszirkulationsrate und spezifische Frischkalkzugabe anhand der 80 %-CO₂-Abscheidekurven für verschiedene Sorbensinventare des Karbonators, dargestellt als Reaktordruckverlust [112].

Die Definition eines optimalen Betriebs kann deshalb nicht speziell von einem Betriebspunkt abhängig sein, sondern variiert abhängig von den Zielen des Anlagenbetriebs. Im Kraftwerksbetrieb liegt es nahe die Calcium-Looping-Anlage auf einen möglichst geringen Kalksteinverbrauch zu optimieren. Der so minimierte Aufwand für das Kalksteinmanagement erfordert jedoch für einen gleichbleibenden CO₂-Abscheidegrad höhere Sorbenszirkulationsraten, welche mit einem steigenden Brennstoffaufwand einher gehen. Wird Calcium-Looping in einem Zementwerk eingesetzt, kann der anfallende Purge direkt als Rohmaterial im Zementprozess verwendet werden. In diesem Fall kann eine geringere Zirkulationsrate gewählt werden.

Abbildung 2.6 zeigt die Zusammenhänge der charakteristischen Prozessparameter beispielhaft. Eine Optimierung des Prozessbetriebs für Kraftwerksanwendungen wird auf Basis dieser Zusammenhänge durchgeführt und in Kapitel 6 gesamtseitlich bewertet.

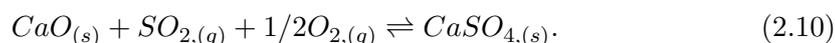
2.4. Störkomponenten und ihre Auswirkungen

Störkomponenten spielen eine wichtige Rolle für die technische Umsetzung des Calcium-Looping-Verfahrens. Calciumsulfatbildung initiiert durch schwefelhaltigen Brennstoff führt zur Deaktivierung des Sorbens. Calciumhydroxid kann als Quelle für Abrieb betriebstechnische Schwierigkeiten verursachen. Ascheanreicherung im Bett und die Bil-

derung von Schmelzphasen stellen ebenfalls Herausforderungen für den Anlagenbetrieb und das Design von Calcium-Looping-Anlagen dar.

2.4.1. Calciumsulfat

Calciumsulfat (CaSO_4) entsteht durch die Einbindung von Schwefeldioxid und Sauerstoff in Calciumoxid. Diese Reaktion ist analog zur Karbonatisierungsreaktion mit CO_2 eine Gleichgewichtsreaktion. Im Gegensatz zu dieser ist die Bindungsenergie der Sulfatisierung deutlich höher, was zu einer Verschiebung der Gleichgewichtskurve in einen höheren Temperaturbereich führt [106]. Bei Atmosphärendruck zersetzt sich CaSO_4 ab einer Temperatur von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ in seine Ausgangsbestandteile [30]



Aufgrund seines hervorragenden Reaktionsverhaltens mit Schwefeloxiden wird Kalkstein verbreitet zur Entschwefelung von Rauchgasen genutzt [25], [11]. In Wirbelschichtfeuerungen erfolgt in der Regel eine trockene Entschwefelung direkt in der Wirbelschichtbrennkammer, da in der Wirbelschicht optimale Reaktionsbedingungen und Temperaturen zur Sulfatisierung vorliegen [25]. Bei luftbefeuchten Wirbelschichten läuft die Sulfatisierung über den indirekten Mechanismus ab, welcher als Zwischenschritt die Kalzinierung zu CaO durchläuft. Diese Reaktion läuft optimal im Temperaturbereich von $800\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$ [25], [10]. Bei niedrigeren Temperaturen wird aufgrund der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit eine längere Verweilzeit notwendig. Oberhalb von $900\text{ }^\circ\text{C}$ tritt aufgrund der steigenden Reaktionsgeschwindigkeit verstärkt Porenverschluss auf. Dieser resultiert aus der unmittelbar eintretenden Reaktion auf der äußeren Partikeloberfläche, ohne dass SO_2 in die Poren diffundieren kann.

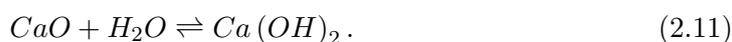
Im Oxy-Fuel Fall bei Atmosphären mit hohen CO_2 -Partialdrücken verschiebt sich der optimale Bereich zur Einbindung von SO_2 zu Temperaturen zwischen $850\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$. Dies erklärt sich durch ein ebenfalls verändertes Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion im Oxy-Fuel Fall zu höheren Temperaturen. Erst in diesem Bereich dominiert der schnellere indirekte Reaktionsmechanismus. Darunter läuft die Reaktion nach dem langsameren direkten Mechanismus ab, welcher eine Verdrängung von CO_2 und direkte Einbindung von SO_2 darstellt [27], [127].

Aufgrund der hohen Verfügbarkeit an CaO im Reaktionssystem ist für das Calcium-Looping-Verfahren davon auszugehen, dass Schwefel aus dem Regeneratorbrennstoff oder im Rauchgas enthaltenes SO_2 nahezu vollständig eingebunden wird. Ohne kontinuierliche Frischkalkzufuhr führt dies zur Anreicherung von CaSO_4 im Bett und einer Verminderung der für die CO_2 -Abscheidung zur Verfügung stehenden Sorbensmenge. Die Zufuhr von Frischkalk, speziell bei hohen Schwefelgehalten im Brennstoff, ist aus technischer Sicht noch unverzichtbar, um eine sukzessive Deaktivierung des Sorbens aufzuhalten, da ausgereifte Methoden zur Regeneration des Sorbens nicht zur Verfügung stehen [148], [127], [66], [196]. Eine zumindest theoretische Möglichkeit hierzu stellt die Zersetzung von CaSO_4 unter reduzierender Atmosphäre mit CO und H_2 dar, welche bereits bei Temperaturen von $960\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt [137]. Dies wurde im Labormaßstab durch TGA Versuche gezeigt. Auch die Realisierung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Regeneration eines Sorbenteilstroms scheint zumindest theoretisch möglich [206],

[207], [208], [223], [199]. Praktisch stellt sich die Frage ob die beschleunigte Versinterung oberhalb von 930 °C einen Gewinn an Sorbenskapazität nicht direkt auffrisst [60], [149], [188], [203].

2.4.2. Calciumhydroxid

Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ist ein viel verwendetes Produkt, welches in der Baustoff-, Chemie- oder Lebensmittelindustrie Einsatz findet. Calciumhydroxid bildet sich durch die Reaktion von Calciumoxid mit Wasser oder Wasserdampf, auch bekannt als Löschen von Kalk [41], [30]. Allerdings tritt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in natürlicher Form sehr selten auf, da es an der Atmosphäre mit CO_2 langsam zu Calciumkarbonat (CaCO_3) reagiert [41]



Die Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist stark exotherm und weist eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R = -985 \text{ kJ/mol}$ auf [41]. Die Umwandlung von Calciumhydroxid erfolgt nach dem Prinzip der Lösung und Fällung und läuft vollständig ab. Das CaO löst sich bei der Reaktion mit Wasserdampf als sogenannte pseudo-Flüssigphase und formt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [117]. Dieser Mechanismus zerstört das vorherige Kristallgitter von CaO und bildet eine neu ausgerichtete Kristallstruktur (Portlandite) ausgehend von der CaO-Oberfläche. Diese Umwandlung läuft in der Regel schnell und ausgehend von einer Vielzahl an Molekülen ab, wodurch die mechanische Stabilität des Kristallgitters verloren geht und sich ein feines Pulver bildet [41]. Das molare Volumen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wächst im Vergleich zu CaO von 16,6 auf $33,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ an, was dieses Verhalten zusätzlich belegt [87], [166]. Die Bildung von Calciumhydroxid würde für den Betrieb des Calcium-Looping-Verfahrens ein erhebliches Problem darstellen.

Das chemische Gleichgewicht der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Bildung mit Wasserdampf ist in Abbildung 2.7 in dem für das Calcium-Looping-Verfahren relevanten Temperaturbereich dargestellt. Ähnlich wie bei der Zersetzung von CaCO_3 zerfällt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oberhalb einer bestimmten Temperatur in seine Ausgangsbestandteile. Die Temperatur hängt dabei vom Wasserdampfpartialdruck im System ab. Für Calcium-Looping typische Wasserdampfpartialdrücke, die 15 vol.-% H_2O im Karbonator und 25 vol.-% im Regenerator entsprechen, beginnt die Zersetzung bzw. Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei Temperaturen von 350 °C bzw. 370 °C [165].

Dieser Temperaturbereich schließt, streng nach den chemischen Gleichgewichten der beteiligten Reaktionen betrachtet, die Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Calcium-Looping-Prozessbetrieb bei Temperaturen von 900 °C im Regenerator und 650 °C im Karbonator aus. Dennoch wird die Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Quelle für Partikelabrieb nach wie vor näher untersucht. Zum einen wird vermutet, dass $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als temporär auftretendes, instabiles Molekül Abrieb verursacht [147], [146]. Zum anderen spielt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Zwischenschritt bei verschiedenen Verfahren zur Reaktivierung von Sorbens eine zentrale Rolle [58], [145], [150], [155], [154], [16]. Darüber hinaus besteht bei der technischen Umsetzung des Verfahrens in Wirbelschichten die Möglichkeit, dass Temperaturen unterhalb von 400 °C, z. B. unmittelbar nach Zugabe des Rauchgases am Düsenboden auftreten und die Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ temporär möglich ist.

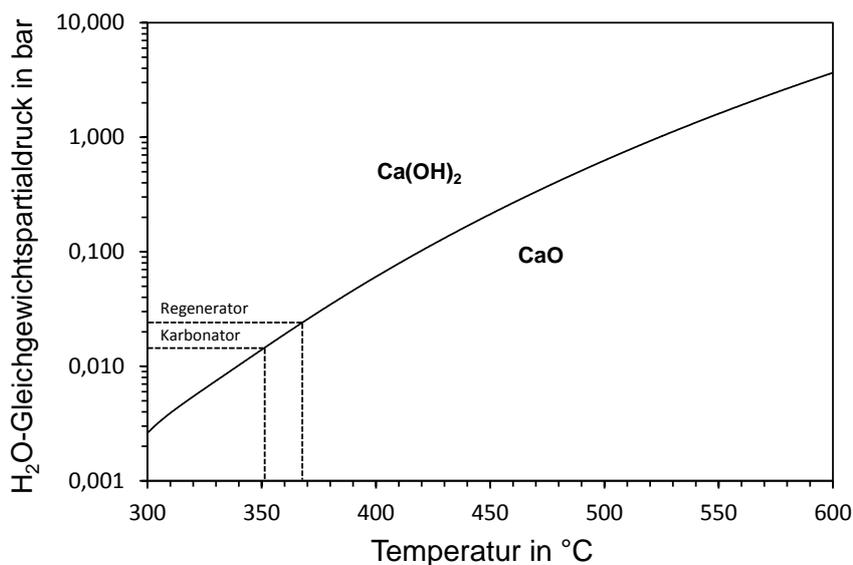


Abb. 2.7.: Reaktionsgleichgewicht der Calciumhydroxidbildung (Gleichung 2.11) aus Calciumoxid als Funktion des Wasserdampfpartialdrucks und der Temperatur aus FactSage-Gleichgewichtssimulation.

2.4.3. Asche und Schmelzphasen von CaO

Kohle beinhaltet neben seinen Hauptbestandteilen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel signifikante Mengen an Asche. Die Menge und Zusammensetzung hängt vorwiegend von Herkunft und Qualität der Kohle ab. Typische Aschekomponenten sind Na, Mg, Al, Si, P, K, Ti, Mn und Fe [98]. Einzelne dieser Komponenten können sowohl den Betrieb des Calcium-Looping-Verfahrens als auch die Sorbenseigenschaften beeinflussen [102].

Abhängig von der zugeführten Menge an Frischkalk und Entnahme von Purge stellt sich im stationären Prozessbetrieb ein spezifischer Anteil Asche im Bettmaterial ein. Dieser für die CO₂-Abscheidung inerte Anteil verringert zum einen das aktive spezifische Sorbensinventar und erhöht zum anderen den zwischen den Reaktoren zirkulierenden Feststoffstrom, wodurch der Bedarf an Brennstoff im Regenerator und die abzuführende Wärme im Karbonator erhöht wird. Darüber hinaus beeinflusst grobe Bettasche die Fluidisierungseigenschaften des Wirbelbetts. Eine Möglichkeit zur Minimierung des Ascheanteils im Bett stellt die Wahl eines aschearmen Brennstoffs dar. Durch einen hohen Anteil feiner Flugasche im Brennstoff in Kombination mit einer passenden Zyklonauslegung kann eine Klassierung und ein Austrag von Flugasche aus den Reaktoren angestrebt werden [143], [232] um den Ascheanteil im Bett zu minimieren. Grobe Bettasche hingegen setzt sich im Allgemeinen in der Bodenregion der Reaktoren ab und kann bei ausreichendem Dichte- bzw. Größenunterschied von Aschepartikeln zu Sorbens am Boden abgezogen werden [31]. Die Höhe des Ascheanteils im Sorbens wurde bisher noch unzureichend untersucht, da hierfür der Dauerbetrieb von Pilotanlagen notwendig ist [102].

Weitere Beeinflussungen des Calcium-Looping-Betriebs sind durch die Reaktion von Aschekomponenten mit dem Sorbens möglich. Hierbei wird zwischen dem Einfluss auf

das Wirbelbett und Auswirkungen auf den nachgeschalteten Abgasstrang sowie dem Wärmeübertrager unterschieden. Als kritisch für den Reaktorbetrieb werden binäre oder ternäre Schmelzphasen von Aschekomponenten mit CaO betrachtet, da sie Agglomerationen im Bett verursachen können [210], [180], [55], [92]. Entscheidend hierbei sind die Schmelztemperaturen der entstehenden Komponenten. Liegt die Betriebstemperatur vor allem im Regenerator über diesen, ist die Bildung von Agglomeraten möglich. Zusätzlich besteht durch Schmelzphasenbildung die Möglichkeit der Sorbensdegeneration und Abnahme der für die CO₂-Abscheidung notwendigen aktiven spezifischen Oberfläche. Wichtige Elemente, die zur Bildung von Oxiden, Karbonaten, Halogeniden oder Sulfaten führen können, sind Si, Fe, Al, K [31]. Oberhalb einer Temperatur von 725 °C kann CaO mit SiO₂ zu Silikaten reagieren und einen Verlust an aktivem CaO herbeiführen [196], [175]. Ein weiterer Aschebestandteil, der zur Verringerung von aktivem CaO führen kann ist K₂O, welches zusammen mit SiO₂, FeO oder CaO niedrig schmelzende Glasphasen bilden kann. Eine Unterbindung dieser Reaktion kann durch Aluminium erfolgen, welches zur Bildung von Phosphoraluminat oder Siliziumaluminaten führt [196], [175]. Weiterhin sind Chloride (MgCl₂, CaCl₂, NaCl) für den Prozessbetrieb, aber auch für die Sorbensaktivität, eine zu beachtende Problematik. Deren Schmelztemperaturen liegen mit 714 °C, 675 °C und 800 °C unterhalb der Betriebstemperatur des Regenerators und ermöglichen Bettagglomeration sowie Porenverschluss am Sorbenskorn [207].

Ein weiterer zu beachtender Parameter ist die Gasatmosphäre in den jeweiligen Reaktoren. Reduzierende Atmosphären können Ascheschmelzpunkte signifikant erniedrigen. Aus diesem Grund ist auf die Auslegung des Regenerators besonderes Augenmerk zu legen [194], [196], [55], [92].

Eine weitere Problematik ist die Gefahr von Deposition, Verschlackung und Verkrustung. Diese stellt eine technische Herausforderung für die Anlagentechnik (z.B. für Wärmeübertrager etc.) dar, wurde jedoch in einer Vielzahl weiterer Arbeiten untersucht und stellt nicht den Kern dieser Arbeit dar [132], [22], [21], [168]. Die Verkrustung von Fließbettwärmeübertragerrohren durch Karbonate gilt als eine wichtige Fragestellung für den Betrieb von Calcium-Looping-Anlagen, welche zukünftig sicherlich weitere Untersuchungen erfordert [27].

2.5. Prozesstechnische Anforderungen an das Sorbens

Die erfolgreiche Demonstration des Calcium-Looping-Verfahrens im Pilotmaßstab hängt sehr stark mit der Auswahl eines geeigneten Sorbens zusammen. Eine hohe CO₂-Kapazität ist dabei genauso wichtig wie eine schnelle Reaktionskinetik sowie die mechanische und thermische Stabilität des Sorbens. Verschiedene Forschungsgruppen arbeiten an der Charakterisierung von Kalksteinen. Zuberbühler beschäftigte sich mit der Auswahl von Kalksteinen abhängig von ihrer Herkunft und Entstehung sowie der Standardisierung von Methoden zur Charakterisierung [233]. Grundlegende Untersuchungen zur Karbonatisierung von CaO wurden von Curran und Barker durchgeführt und dienen als Basis für weiterführende Forschungsarbeiten [61], [24]. Grasa und Abanades untersuchten den maximalen CO₂-Umsatz sowie die Abnahme der CO₂-Kapazität von CaO über ihre Zyklenzahl [1], [108]. Bhatia untersuchte die Kinetik der CO₂-Einbindung

[35]. Grasa, Alvarez und Schüppel beschäftigten sich mit der Porenstruktur von Kalksteinen [109], [196], [8], [7]. Verschiedene Gruppen arbeiten an der Charakterisierung von Abrieb [233], [195], [154], [189]. Alle Autoren lieferten einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung des Sorbens Kalkstein. Eine Methode zur ganzheitlichen Charakterisierung eines optimalen Verhaltens für den Prozessbetrieb konnte bisher noch nicht gefunden werden und gestaltet sich aufgrund der Vielschichtigkeit der Thematik schwierig. Die wichtigsten Anforderungen an das Sorbens werden deshalb nachfolgend zusammenfassend erläutert.

2.5.1. Hohe CO₂-Kapazität

Die technisch nutzbare CO₂-Kapazität eines CaO-Sorbens unterscheidet sich deutlich von der theoretischen CO₂-Kapazität. Die Ursache dafür liegt in der Struktur des Sorbens begründet. CaO entsteht durch Kalzinieren von Kalkstein bei hohen Temperaturen, wodurch sich ein hochporöses Partikel bestehend aus Makro- und Mikroporen bildet. Diese Porenstruktur stellt die für Gas-Feststoff-Reaktionen notwendige hohe spezifische Oberfläche bereit. Bei der Rekarbonatisierung eines Partikels zur Abscheidung von CO₂ wird an der zur Verfügung stehenden Oberfläche frisches Calciumkarbonat gebildet. Die Karbonatisierung läuft dabei zu Beginn schnell ab und verlangsamt sich ab einem gewissen Punkt wie in Abbildung 2.8 (links) dargestellt. Die Begründung hierfür ist die zuerst dominant ablaufende kinetisch limitierte Oberflächenreaktion. Diese läuft zunächst parallel zu einer langsameren diffusionsbestimmten Reaktion durch eine Produktschicht mit hoher Aktivierungsenergie ab [35]. Mit der kontinuierlichen Bildung von Karbonat und der damit einhergehenden vollständigen Oberflächenbelegung und Volumenvergrößerung verschließen sich die Mikroporen zunehmend, wodurch die langsamere Produktschicht-Diffusion die einzig geschwindigkeitsbestimmende Größe wird [156]. Bei frischen Kalksteinen findet dieser Übergang bei bis zu 60 % Rekarbonatisierung statt [35].

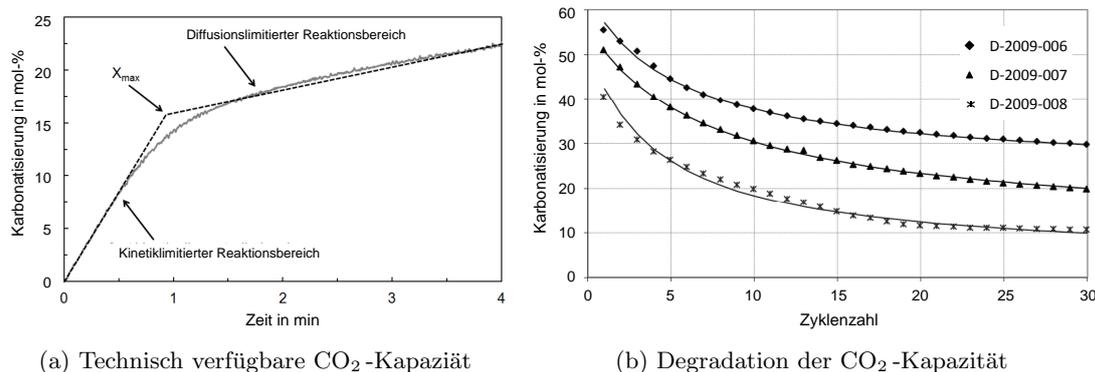


Abb. 2.8.: (a) Prozesstechnisch verfügbare CO₂-Abscheidekapazität des Sorbens definiert am Übergang vom kinetischen zum diffusionslimitierten Reaktionsbereich [52]; (b) Degradation der technisch verfügbaren CO₂-Kapazität verschiedener Kalksteine über 30 TGA-Zyklen [196].

Grasa und Abanades definierten den Übergang vom schnellen zum langsamen Reaktionsbereich als X_{Max} , basierend auf der Begründung, dass die prozesstechnisch re-

levante Reaktionszeit ungefähr der Dauer des schnellen Reaktionsbereichs entspricht. X_{Max} entspricht somit nicht der maximalen Rekarbonatisierung sondern der maximalen Karbonatisierung im schnellen Reaktionsbereich. Die Verwendung dieses Wertes hat sich in weiten Teilen der Forschung und Modellierung des Calcium-Looping-Verfahrens durchgesetzt. [3], [1].

Die Grundlage für eine hohe CO_2 -Kapazität des Sorbens ist damit technisch gesehen ein hoher X_{Max} -Wert, der sich durch eine hohe Porosität und eine große spezifische Oberfläche des Sorbens ergibt. Abbildung 2.9 (links) zeigt diese Porenstruktur nach der ersten Kalzinierung [109]. Hieraus resultiert eine gute Zugänglichkeit für CO_2 zur Reaktionsfläche sowie hohe Reaktionsgeschwindigkeiten [156]. Jedoch existieren im Prozessbetrieb z.B. durch vielfaches Durchlaufen der Karbonatisierung/Kalzinierung, durch Abrieb oder durch Störkomponenten mit einhergehendem Porenverschluss (siehe Kapitel 2.4) Faktoren, die einer hohen CO_2 -Kapazität entgegen wirken und nachfolgend im Ansatz beschrieben werden.

2.5.2. Degradation der CO_2 -Kapazität

Die Abnahme der CO_2 -Kapazität wird als Degradation bezeichnet. Die Quantifizierung von Degradation wird im Allgemeinen durch den Parameter X_{Max} ausgedrückt, da dieser vergleichsweise einfach durch TGA-Messungen bestimmt werden kann. Hierzu werden eine Vielzahl an Karbonatisierungs-/Kalzinierungszyklen hintereinander durchgeführt, um das Durchlaufen von realen Zyklen im Prozess zu simulieren. Untersuchungen zur Degradation wurden von verschiedenen Gruppen durchgeführt [3], [1], [108], [109], [149]. Grasa führte Degradationsversuche mit bis zu 500 Zyklen durch und konnte zeigen, dass die Sorbenskapazität auf einen residualen Wert hinausläuft. Die Degradationskurve beschreibt sie durch Gleichung 2.12 und misst für den untersuchten spanischen Kalkstein eine Residualkapazität von 7,5% [108].

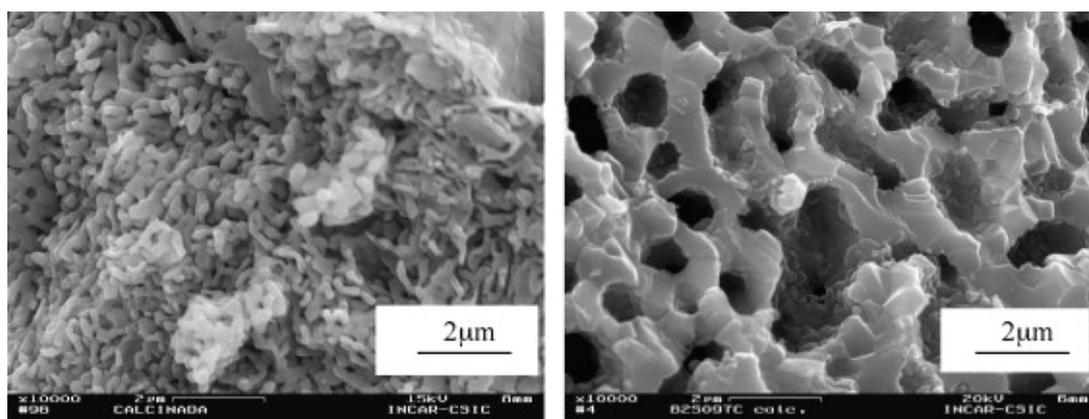


Abb. 2.9.: Struktur von Calciumoxid-Partikeln nach der ersten Kalzinierung (links) und nach 30 Karbonatisierungs-/Kalzinierungszyklen (rechts) [109].

Schüppel konnte durch seine Untersuchungen zeigen, dass sich die residuale CO_2 -Kapazität abhängig vom Kalkstein deutlich unterscheiden kann. Abbildung 2.8 b) zeigt die Degradation der CO_2 -Kapazität dreier Kalksteine der Fa. Rheinkalk in den ersten 30 Zyklen, welche eine spätere Residualkapazität von 3,7%, 10,0% und 23,6% errei-

chen. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass in der Wahl des Kalksteins ein signifikantes Potential für das Calcium-Looping-Verfahren steckt und sollte Motivation zur Erforschung, bzw. Exploration besserer Sorbentien sein [196].

Im realen Calcium-Looping-Betrieb liegt die Zyklenzahl bei einer realistischen Frischkalkzugabe zwischen 20 und 200. Dieser Bereich ist bekannt für eine deutliche Abnahme der CO_2 -Kapazität von Zyklus zu Zyklus und wird von Grasa durch den Parameter k definiert [108]. Der Gradient der Degradation ist wie Schüppel zeigt ebenfalls sorbentenspezifisch und lässt weiteren Raum für verbesserte Sorbentien [196].

Die Ursache für Degradation liegt in der Porenstruktur des Sorbens. Abbildung 2.9 zeigt zwei mikroskopische Aufnahmen eines Sorbenspartikels nach einem Zyklus (links) sowie nach 30 Zyklen (rechts) [109]. Deutlich zu erkennen ist die Umwandlung der Porenstruktur von kleinen Mikroporen zu wesentlich größeren Poren und erhöhten Wandstärken des CaO -Gerüsts, hervorgerufen durch wiederholte Karbonatisierung und Kalzinierung. Der Umwandlungsprozess verringert die spezifische Oberfläche des Sorbens und bedingt dadurch einen schnelleren Übergang in den diffusionslimitierten Reaktionsbereich. Alvarez untersuchte die Porenstruktur nach 100 Zyklen und erhielt ähnliche Ergebnisse [8]. Durch eine dickere Karbonatschicht wird die Diffusion bei größeren Porenstrukturen erschwert und die Kalzinierungsreaktion deutlich verlangsamt. Eine Karbonatschicht von 50 nm wird als maximale Schichtdicke für eine Reaktion im technisch relevanten Bereich bezeichnet [7]. Porenverschluss, wie er bei Reaktionen von SO_2 mit CaO verstärkt auftritt, ist bei der Karbonatisierungsreaktion nach Ergebnissen von Schüppel nicht festzustellen [196].

Die Reaktivierung stellt eine Möglichkeit dar den Bedarf an Frischkalk zu verringern und die CO_2 -Kapazität des Sorbens zu erhöhen. Reaktivierung wird im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, da hier die Kernaspekte der Prozessdemonstration untersucht werden sollen. Dennoch sollen die Möglichkeiten der Reaktivierung zur Vervollständigung angesprochen werden. Montagnaro und Coppola verfolgen den Reaktivierungsansatz über Hydrierung des CaO zu Ca(OH)_2 und erreichen hierdurch eine signifikante Verbesserung der CO_2 -Kapazität [59]. Um eine Integration des Reaktivierungsprozesses in das Calcium-Looping-Verfahren zu ermöglichen wird gleichzeitig die Wasserdampf-Reaktivierung verfolgt, welche bei deutlich höheren Temperaturen abläuft und ähnlich gute Ergebnisse liefert [58]. Weitere Gruppen, die sich mit Wasserdampf-Reaktivierung beschäftigen sind Manovic und Laursen [139], [145]. Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, führt die Reaktivierung über Ca(OH)_2 zur Schwächung des Sorbenskorns. Aufgrund des zu erwartenden Abriebs scheint eine Verwendung des Verfahrens aus heutiger Sicht nicht geeignet für den Einsatz im Calcium-Looping-Verfahren. Aus diesem Grund verfolgte Materic den Ansatz hydratisiertes CaO in einer reinen CO_2 -Atmosphäre bei hohen Temperaturen zu überhitzen um eine direkte Karbonatisierung des Sorbens zu erreichen. Dieser Weg soll deutlich verringerten Abrieb ermöglichen, ist aber noch nicht in einer Calcium-Looping-Umgebung untersucht [155]. Arias fand einen Weg der Reaktivierung ohne Hydrierung, indem er kalziniertes Sorbens unter hohen CO_2 -Konzentrationen stark rekarbonatisierte. Diese Methode verbessert die CO_2 -Kapazität und erhöht die Zyklfestigkeit des Sorbens. Untersuchungen zu dieser Methode müssen ebenfalls noch in einer Calcium-Looping-Umgebung durchgeführt werden [13], [18].

2.5.3. Mechanische Stabilität

Mechanische Stabilität des Sorbens ist für den Prozessbetrieb in Wirbelschichten von großer Bedeutung, da CaO-Abrieb in Verbindung mit Störkomponenten (siehe Kapitel 2.4) zu Ablagerungen und Betriebsproblemen führen kann. Die Abriebfestigkeit von CaO wurde deshalb von mehreren Gruppen näher untersucht [189], [192], [195], [233], [226], [49], [105], [126], [216].

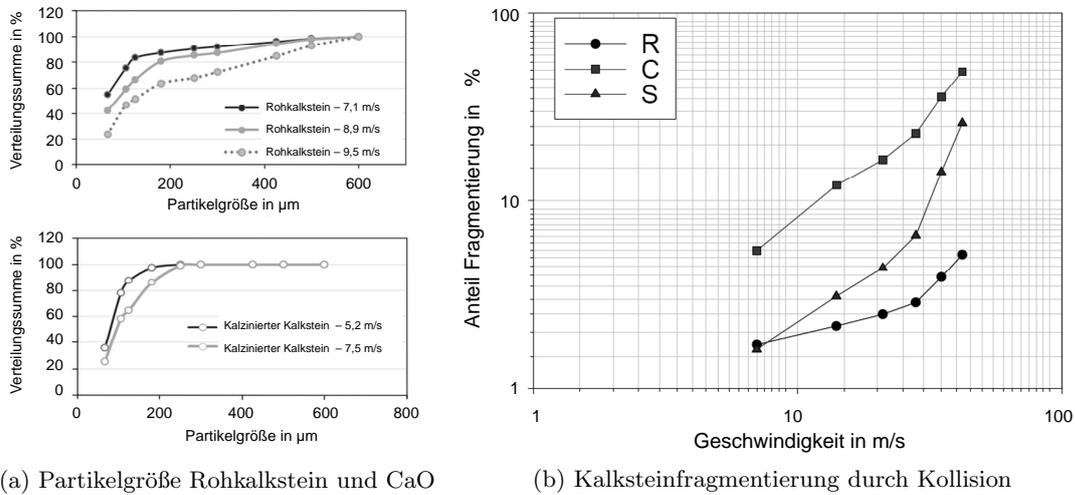
Genau betrachtet muss neben Abrieb, der Abrasion von feinsten Partikeln an der Oberfläche eines Partikels, auch die Fragmentierung, welche die Zerteilung oder Zerkümmerung von Partikeln beschreibt, betrachtet werden. Scala beschreibt dies durch Einteilung in drei Klassen: (i) Primäre Fragmentierung die während der ersten Kalzinierung des Kalksteins auftritt, (ii) Abrieb an der Partikeloberfläche und (iii) sekundäre Fragmentierung durch mechanische Beanspruchung im Betrieb [189]. Primäre Fragmentierung tritt aufgrund von thermischen Spannungen bei der ersten Aufheizung und schneller CO₂-Freisetzung beim Kalzinieren in Kombination mit mechanischen Einwirkungen in der Wirbelschicht auf, weswegen diese Form der Fragmentierung stark von der Art der Prozessführung und Anlagentechnik abhängt [191]. Die Charakterisierung von Abrieb wird deshalb innerhalb dieser Arbeit noch detailliert betrachtet (siehe Kapitel 5.5).

Ziel der Sorbensuntersuchung sollte jedoch nicht die Charakterisierung des Abriebverhalten mittels Pilotanlagen sein, da ein Betrieb für diesen Zweck schlicht zu teuer ist. Aus diesem Grund haben Scala und Materic Testanlagen im Labormaßstab entwickelt, welche den Beanspruchungen in einer Wirbelschicht möglichst nah kommen. Scalas [189] Aufbau untersucht mit einer schrägen Prallplatte eine Beanspruchung wie sie am Kopf eines Wirbelschichtreaktors oder bei Partikelkollisionen zu finden sind. Materic [154] geht einen Schritt weiter und untersucht das Abriebverhalten in einer Laborwirbelschicht mit kontinuierlicher Ansaugung und radialem Beschuss der Partikel auf eine zylindrische Behälterwand.

Beide Autoren konnten zeigen, dass Abrieb und Fragmentierung mit der Beanspruchung (Geschwindigkeit) steigt (siehe Abbildung 2.10 (a) und (b)). CaO ist im Vergleich zu Rohkalkstein deutlich anfälliger für Abrieb und Fragmentierung. Scalas Untersuchungen zeigen ein 4-faches an Abrieb bei wirbelschichttypischen Geschwindigkeiten von 4-6 m/s von CaO im Vergleich zu Rohkalkstein. Bei Geschwindigkeiten größer 10 m/s, wie sie im Bereich des Düsenbodens oder Zyklonen auftreten, wurde ein überproportional starker Anstieg von Abrieb gemessen. Ein interessantes Ergebnis ist zudem, dass teilsulfatisiertes CaO im Wirbelbett ein ähnliches Abriebverhalten zeigt wie Rohkalkstein.

Schüppel benutzt als Kriterium der Sorbensstabilität die Abriebbeständigkeit des Materials und bringt sie mit der Partikelporosität in Zusammenhang [196]. Er konnte eine klare Abhängigkeit zwischen der Abriebfestigkeit des Materials und der Porosität herstellen (siehe Abbildung 2.11, a). Darüber hinaus konnte er zeigen, dass die Abriebbeständigkeit des Sorbens durch wiederholte Karbonatisierung/Kalzinierung zunimmt (siehe Abbildung 2.11, b).

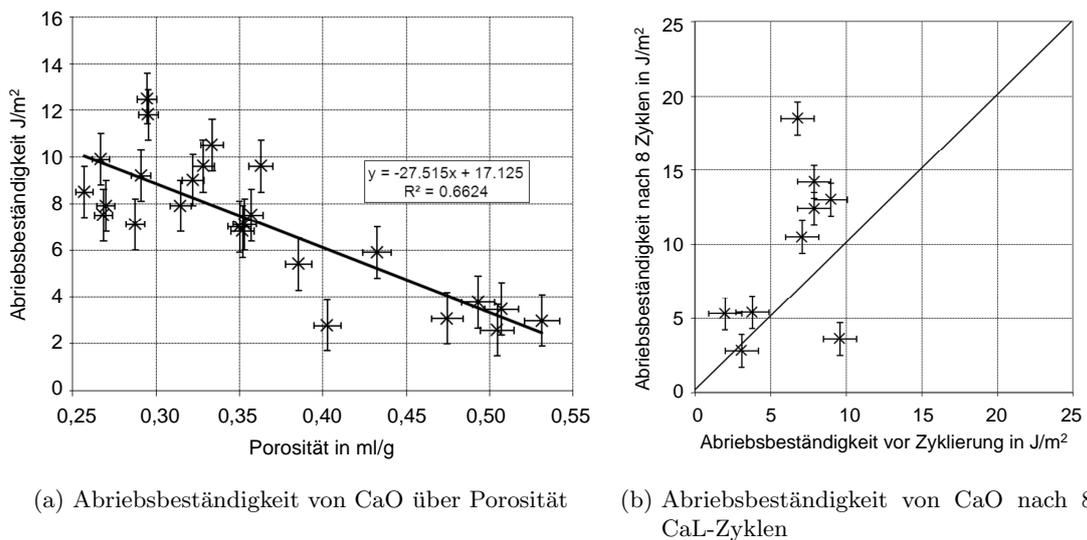
Sämtliche Untersuchungen tragen zu einem besseren Gesamtverständnis der Thematik Abrieb und Fragmentierung bei. Dennoch hängt das Abriebverhalten in allen Fällen stark vom verwendeten Kalkstein ab. Vor dem Einsatz im Verfahren sollten Kalkstei-



(a) Partikelgröße Rohkalkstein und CaO

(b) Kalksteinfragmentierung durch Kollision

Abb. 2.10.: (a) Partikelgrößenverteilung von Rohkalkstein und Calciumoxid nach mechanischer Belastung in der Wirbelschicht bei verschiedenen Fluidisierungsgeschwindigkeiten [154]; (b) Zusammenhang zwischen Fragmentierung und Fluidisierungsgeschwindigkeit für Rohkalkstein (R), Calciumoxid (C) und teilsulfatisiertes Calciumoxid (S) [189].



(a) Abriebsbeständigkeit von CaO über Porosität

(b) Abriebsbeständigkeit von CaO nach 8 CaL-Zyklen

Abb. 2.11.: (a) Abriebsbeständigkeit von CaO in Abhängigkeit der Partikelporosität [196], (b) Abriebsbeständigkeit von CaO nach Durchlaufen von 8 Karbonatisierungs-/Kalzinierungszyklen [196].

ne deshalb individuell auf ihre Eigenschaften hin getestet und kategorisiert werden. Bestrebungen zu einer weiteren Standardisierung der Testmethoden mit möglichst realistischen Testbedingungen, wie von Schüppel und Zuberbühler vorgeschlagen, sind für den Betrieb von Pilotanlagen und Anlagen im nächstgrößeren Maßstab daher anzustreben [195], [233].

2.6. Modellierung der Calcium-Looping-CO₂-Abscheidung

Die wichtigste Kennzahl des Calcium-Looping-Verfahrens stellt der Gesamt-CO₂-Abscheidegrad dar. Das Erreichen eines Karbonatorabscheidegrads ($\eta_{CO_2}^{Karb}$) von 90 % ist dabei ein wichtiges Teilziel der Calcium-Looping-Entwicklung. Bilanzieren lässt sich die Abscheiderate, wie bereits in Kapitel 2.3 dargestellt, zusätzlich durch den Gesamtabscheidegrad $\eta_{CO_2}^{Ges}$, welcher im Allgemeinen höher liegt als der Karbonatorabscheidegrad. Wichtigste Größe für den Karbonatorabscheidegrad ist eine möglichst geringe CO₂-Austrittskonzentration $y_{CO_2}^{K,aus}$ (siehe Gleichung 2.6). Für den Gesamtabscheidegrad gehen zusätzlich das erzeugte CO₂ aus dem Brennstoff sowie aus dem zugeführten Frischkalk in die Berechnung ein (siehe Gleichung 2.5).

Das im Karbonator abgeschiedene CO₂ wird als Karbonat ($\dot{n}_{Ca}^{Zirk} \cdot X_{CaCO_3}^{K,aus}$) in den Regenerator übertragen und dort durch Kalzinierung wieder frei gesetzt und ergibt zusammen mit dem CO₂ aus Brennstoff ($\dot{n}_{CO_2, Kohle}^{R, ein}$) und Frischkalk ($\dot{n}_{CO_2, FK}^{in}$) den abgeschiedenen Gesamtstrom an CO₂ ($\dot{n}_{CO_2}^{R, aus}$). Mit dieser Art der Bilanzierung können die experimentellen Ergebnisse hinsichtlich Abscheidegrad effektiv ausgewertet werden. Ziel dieser Arbeit ist jedoch nicht nur die Demonstration und Optimierung des Verfahrens im Pilotmaßstab, sondern ebenso die experimentellen Ergebnisse durch Modellierung abzubilden um damit ein Auslegungsinstrument für die Skalierung des Verfahrens zu entwickeln. Verschiedene Ansätze für die Modellierung des Calcium-Looping-Verfahrens und seiner Teilaspekte wurden von einer Reihe an Autoren beschrieben. In Verbindung mit TGA Untersuchungen zum Sorbensverhalten wurden von Abanades et al. bereits 2002 erste Ansätze zur Modellierung der CO₂-Aufnahmekapazität und Umsatzlimitierungen durchgeführt [3], [1], [109]. Nachfolgend wurden weitere Arbeiten zur Abnahme der CO₂-Aufnahmekapazität durch Calciumsulfat [66] sowie zur Zunahme der CO₂-Aufnahmekapazität durch die Präsenz von Wasserdampf veröffentlicht [16]. Thermodynamische Modellierungsansätze wurden von Martinez et al. erarbeitet [153]. Die 1-D Modellierung und Simulation des Karbonators sowie des Regenerators wurde von Ylätaalo et al. vorangetrieben [229], [231], [230], [228]. Reaktormodelle, welche die charakteristischen Verfahrensparameter einbeziehen wurden von Hawthorne et al. entwickelt und später zu Prozessmodellen präzisiert [112], [52], [65]. Diese Modelle konnten bereits durch erste experimentelle Ergebnisse an einer elektrisch beheizten DFB Anlage validiert werden. Prozesssimulationen zur Bilanzierung von Energie- und Stoffströmen wurden im Rahmen einer Machbarkeitsstudie mit ASPEN Plus Simulationen durchgeführt [115], [204]. Später führte Romano weiterführende Prozesssimulationen durch [181] [182]. Als erste Ergebnisse aus Pilotanlagenversuchen (siehe Kapitel 5) verfügbar wurden, konnten Reaktor- und Prozessmodelle weiter angepasst und validiert werden. Innerhalb des EU-Projekts CaL-Mod wurden erstmals Simulationsmodelle erstellt welche eine Berechnung der CO₂-Abscheidung basierend auf den charakteristischen Verfahrensparametern ermöglichten [45].

In diesem Kapitel werden Modellierungsansätze, welche im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen werden, zusammenfassend dargestellt. Grundlegend für die Modellierung des Verfahrens ist die Abnahme der CO₂-Aufnahmekapazität des Sorbens über zunehmende Karbonatisierungs- und Kalzinierungszyklen N nach Grasa et al. (siehe auch Kapitel 2.5.2), welcher durch den Umsatz im kinetisch limitierten Reaktionsbereich X_{Max}^N definiert ist [108]

$$X_{Max}^N = \frac{1}{\frac{1}{1-X_R} + k \cdot N} + X_R. \quad (2.12)$$

Dabei beschreibt X_R den aktiven Restanteil an CaO der bei hoher Zyklenzahl N im kinetisch limitierten Reaktionsbereich reagiert. K ist die Deaktivierungskonstante und definiert die Abnahme der CO₂-Aufnahmekapazität. Beide Konstanten sind sorbensspezifisch und in der Regel für verschiedene Kalksteine unterschiedlich. Unter Standardbedingungen (im TGA) bestimmte Residualaufnahmekapazitäten X_R liegen für viele Kalksteine zwischen 5 und 10 mol.-%.

Im realen Prozessbetrieb, welcher sich durch eine kontinuierliche Zugabe von frischem Kalkstein auszeichnet, verhält sich die Partikelverweilzeit im Reaktorsystem ähnlich der eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors (CSTR), d.h. die Partikel im Wirbelschichtreaktor weisen eine annähernd ideale Durchmischung auf. Das Alter eines Einzelpartikels kann basierend auf der Verteilungskurve eines CSTR modelliert werden und ist ebenfalls abhängig vom zugeführten Frischkalkstrom. Dies bedeutet, dass einzelne Partikel eine Vielzahl an Zyklen N zwischen den Reaktionsstufen durchlaufen, andere nur eine geringe. Der Anteil Sorbenspartikel, die das System N -Mal durchlaufen haben wird durch

$$r^N = \frac{\dot{n}_{CaCO_3}^{FK} \cdot (\dot{n}_{Ca}^{Zirk})^{N-1}}{(\dot{n}_{CaCO_3}^{FK} + \dot{n}_{Ca}^{Zirk})^N} \quad (2.13)$$

beschrieben [177]. Dieser setzt sich zusammen aus der Zirkulationsrate \dot{n}_{Ca}^{Zirk} sowie der zugeführten Frischkalkmenge $\dot{n}_{CaCO_3}^{FK}$. Eine höhere Frischkalkzufuhr führt demzufolge zu einem Anstieg des Anteils an Partikeln mit geringer Zyklenzahl. Gleiches gilt für kleiner werdende Zirkulationsraten.

Gleichung 2.14 beschreibt die durchschnittliche CO₂-Kapazität des Sorbens in einem realen System [177]

$$\bar{X}_{Max} = \sum_{N=1}^{N=\infty} r^N \cdot X_{Max}^N. \quad (2.14)$$

Diese ergibt sich aus der Summe von X_{Max}^N , der maximalen Karbonatisierung im reaktionslimitierten Reaktionsbereich des N -ten Zyklus und r^N . Bei der Modellierung wird davon ausgegangen, dass jeder Partikel eine vollständige Kalzinierung im Regenerator erfährt und im Karbonator vollständig bis X_{Max}^N karbonatisiert wird. Die Beschreibung des Verhaltens für eine unvollständige Reaktion wurde von Rodriguez et al. hergeleitet und ist unter [177] beschrieben.

Für die Modellierung des Prozesses in ASPEN Plus (siehe Kapitel 6.1) ist die Implementierung eines CO₂-Abscheidemodells erforderlich. Dieses liefert abhängig von den

gewählten Randbedingungen und Verfahrensparametern die Berechnung der zu erwartenden CO₂-Abscheidung. Dies definiert den Reaktionsumsatz an CO₂ und damit die im Karbonator frei werdende Reaktionswärme der Karbonatisierung. Auf diese Weise sind alle für die Simulation relevanten Verfahrensdaten bekannt und eine vollständige stoffliche und energetische Berechnung des Prozesses ermöglicht.

Als CO₂-Abscheidemodell wird das Modell von Charitos et al. gewählt [52]. Dieses ermöglicht eine Validierung anhand experimenteller Daten aus den Pilotversuchen und soll an dieser Stelle beschrieben werden. Der Kinetikansatz

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_B = k_{sB} X_{Max}^N (y_{CO_2} - y_{CO_2}^{GG}) \quad (2.15)$$

beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit der Karbonatisierungsreaktion in Abhängigkeit von der kalksteinspezifischen Reaktionskonstante k_{sB} , dem maximalen Karbonatumsatz im kinetisch limitierten Reaktionsbereich X_{Max}^N und der Konzentrationsdifferenz zwischen tatsächlicher Konzentration und der Gleichgewichtskonzentration. Weiterhin wird angenommen, dass nach diesem Ansatz nur ein aktiver Anteil f_{act} im Karbonatorbett reagiert, welcher eine Reaktionsdauer ähnlich der Sorbensverweilzeit im Karbonator mit der Bedingung $X_{CaCO_3}^K < \bar{X}_{Max}$ besitzt. Die Gültigkeit dieser Annahme wurde von Charitos et al. für allgemein verwendete Wirbelschichtreaktoren nachgewiesen. In Verbindung mit der CO₂-Bilanz zwischen Gasphase und Sorbens am Karbonator ergibt sich Gleichung

$$\eta_{CO_2}^{Karb} = k_{sB} \varphi \tau f_{act} \bar{X}_{Max} (\bar{y}_{CO_2}^K - y_{CO_2}^{GG}) \quad (2.16)$$

als Formel für den CO₂-Abscheidegrad, welcher eine Verknüpfung zwischen der mittleren Aktivität des Sorbens und der Verweilzeitverteilung im Reaktorbett herstellt [52]. Diese Annahme kann getroffen werden, da der Anteil an aktivem Sorbens f_{act} , welches im schnellen (kinetisch limitierten) Reaktionsbereich reagiert mit dem Anteil an Sorbens mit einer Verweilzeit geringer als t^* einhergeht. Die Modellgleichung beinhaltet als weitere Parameter die Kinetikkonstante k_{sB} , einen für den effektiven Gas-Feststoffkontakt φ , das spezifische Sorbensinventar im Bett τ und den mittleren maximalen Karbonatumsatz des Sorbens. Die Reaktionszeit t^* beschreibt den Übergang von kinetisch zu diffusionslimitierter Reaktion bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit in technischer Hinsicht vernachlässigbar klein wird

$$t^* = \frac{\bar{X}_{Max} - X_{CaCO_3}^R}{\left(\frac{dX}{dt}\right)_{Reaktor}} = \frac{\bar{X}_{Max} - X_{CaCO_3}^R}{k_{sB} \varphi \bar{X}_{Max} (\bar{y}_{CO_2}^K - y_{CO_2}^{GG})}. \quad (2.17)$$

Die Zeit t^* errechnet sich dabei aus dem mittleren maximalen Karbonatumsatz \bar{X}_{Max} , dem Karbonatanteil $X_{CaCO_3}^R$ nach der Kalzinierung, der Reaktionskonstante k_{sB} , dem effektiven Gas-Feststoffkontakt φ und der Konzentrationsdifferenz zwischen tatsächlicher Konzentration und der Gleichgewichtskonzentration. Sie beschreibt die Zeit, welche bei einer mittleren CO₂-Konzentration im Bett benötigt wird, um den Karbonatgehalt des frisch kalzinierten Sorbens auf \bar{X}_{Max} zu erhöhen. Der Anteil an aktivem Bettinventar f_{act} bestimmt sich deshalb ebenfalls aus t^* sowie dem Verhältnis aus Sorbensinventar des Karbonators n_{Ca}^K und Sorbenszirkulation \dot{n}_{Ca}^{Zirk}

$$f_{act} = 1 - e^{\left(\frac{-t^*}{n_{Ca}^K/n_{Ca}^{Zirk}}\right)}. \quad (2.18)$$

Ausgehend von Gleichung (2.16),(2.17) und (2.18) definiert sich das aktive spezifische Karbonatorinventar τ_{act} zu

$$\tau_{act} = f_{act} \tau \bar{X}_{Max}. \quad (2.19)$$

Diese Kennzahl definiert den aktiven Anteil des Sorbensinventars im Karbonator bezogen auf die abzuscheidende Menge an CO_2 des Rauchgasstroms und stellt sowohl für die Modellierung, als auch die Bewertung der experimentellen Ergebnisse einen Schlüsselparameter dar [52].

2.7. Wirkungsgradberechnung für ein Calcium-Looping-Kraftwerk

Ziel dieser Arbeit ist neben der erfolgreichen Prozessdemonstration, auch die Optimierung der Verfahrenseffizienz. Die Basis für eine Bewertung der Effizienz stellt die Berechnung des Wirkungsgrads bzw. des Wirkungsgradverlusts durch Calcium-Looping dar. Der Gesamtwirkungsgrad eines Kraftwerks mit Calcium-Looping- CO_2 -Abscheidung berechnet sich entsprechend aus zwei Bausteinen: (i) dem Wirkungsgrad des Kraftwerks ohne CO_2 -Abscheidung und (ii) dem Wirkungsgrad des Calcium-Looping-Teils η_{CaL}^{net} , der aufgrund seiner Eigenzeugung ebenfalls als eigenständiger Kraftwerkswirkungsgrad gerechnet wird. Der Gesamtwirkungsgrad lässt sich durch eine gewichtete Mittelung der beiden Einzelwirkungsgrade interpretieren.

Eine weitere wichtige Berechnungsgröße für die CO_2 -Abscheidung stellt der Wirkungsgradverlust durch Calcium-Looping- CO_2 -Abscheidung dar. Er ergibt sich aus der Differenz des Gesamtwirkungsgrads inklusive Calcium-Looping- CO_2 -Abscheidung und dem Einzelwirkungsgrad des Calcium-Looping-Kraftwerks. Der Einzelwirkungsgrad der Calcium-Looping-Anlage η_{CaL}^{net} wird aus der elektrischen Bruttoleistung des Calcium-Looping-Kraftwerks P_{CaL}^{brut} abzüglich der Eigenverbräuche für die Luftzerlegung P_{LZA} , CO_2 -Kompression P_{Komp,CO_2} , der Verdichterleistung des Karbonators P_{Gehl}^K und Regenerators P_{Gehl}^R sowie dem Eigenverbrauch des Dampfprozesses P_{DP} bestimmt

$$\eta_{CaL}^{net} = \frac{P_{CaL}^{brut} - P_{LZA} - P_{Komp,CO_2} - P_{Gehl}^K - P_{Gehl}^R - P_{DP}}{\dot{Q}_{CaL}^{Ges}}. \quad (2.20)$$

Der Leistungsbedarf der LZA hängt dabei stark vom Bedarf an Sauerstoff ab. Analog verhält sich der Leistungsbedarf der CO_2 -Kompression. Beide Größen sind wiederum abhängig vom Verbrauch an Brennstoff, welcher den Sauerstoffbedarf und die Menge an freigesetztem CO_2 definiert. Die Verdichterleistung des Karbonators hängt bei gegebenem Sorbensinventar einzig vom Rauchgasstrom ab, welcher im Vollastbetrieb konstant bleibt. Die Verdichterleistung des Regenerators ergibt sich durch den rezirkulierten CO_2 -Strom. Damit ergeben sich einige Freiheitsgrade zur Optimierung des Energiebedarfs des Calcium-Looping-Verfahrens. Diese Möglichkeiten werden in Kapitel 6.3 thematisiert.

Der Gesamtwirkungsgrade $\eta_{RKW+CaL}^{net}$ von Referenzkraftwerk mit Calcium-Looping- CO_2 -Abscheidung berechnet sich zu

$$\eta_{RKW+CaL}^{net} = \frac{P_{RKW}^{et} + P_{CaL}^{net}}{\dot{Q}_{RKW+CaL}^{Ges}}. \quad (2.21)$$

Hierzu wird die elektrische Nettoerzeugungsleistung des Referenzkraftwerks P_{RKW}^{net} mit der Nettoerzeugungsleistung des Calcium-Looping-Kraftwerks P_{CaL}^{net} addiert und durch die Summe aus thermischer Leistung des Referenzkraftwerks und des Calcium-Looping-Kraftwerks geteilt.

3. Anlagentechnische Umsetzung von Calcium-Looping im Pilotmaßstab

Zur Durchführung der Verfahrensdemonstration im Pilotmaßstab war es notwendig vorab die erforderliche Anlagentechnik aufzubauen. Zu diesem Zweck wurde innerhalb des 4 1/2-jährigen Industrieprojektes „CATS - CaO als CO₂-Trägermaterial zur CO₂-freien Stromerzeugung aus Kohle“ eine 200 kW_{th} Pilotanlage ausgelegt, konstruiert, geplant und aufgebaut und konnte nach 3-jähriger Bauzeit in Betrieb genommen werden [90]. Die Herausforderung bei der technischen Umsetzung der Pilotanlage bestand unter anderem darin realitätsnahe Prozessbedingungen zu schaffen, wie z.B. die hydrodynamische Kopplung zweier Wirbelschichtreaktoren bei hohen Prozesstemperaturen von 600-950 °C und der Sorbensregeneration unter Oxy-Fuel Verbrennungsbedingungen. Anforderungen des Verfahrens, notwendige Vorarbeiten, Auslegungs- und Planungsdetails sowie das gewählte Design der Pilotanlage werden im folgenden Kapitel vorgestellt [74], [114], [113].

3.1. Bestehende Calcium-Looping-Labor- und Technikumsanlagen

Weltweit existieren eine Reihe Calcium-Looping-Labor- und Technikumsanlagen in verschiedenen Maßstäben und Konfigurationen (siehe Tabelle 3.1). Die kleinste Anlage zur Untersuchung des Calcium-Looping-Verfahrensprinzips stellt die 3 kW_{th}-Laboranlage des ITRI Forschungsinstituts in Taiwan dar [47], welche für Forschungsarbeiten im Zementbereich genutzt wird. Die Tsinghua University, China betreibt eine 10 kW_{th} Forschungsanlage bestehend aus zwei stationären Wirbelschichten (BFB) [93].

Die 10 kW_{th}-Anlage der Universität Stuttgart und 30 kW_{th}-Anlage des INCAR-CSIC sind zwei elektrisch beheizte Technikumsanlagen mit bereits signifikanter Reaktorlänge zur detaillierten Untersuchung des Calcium-Looping-Verfahrens. Die 75 kW_{th}-Anlage des CANMET Forschungsinstituts in Kanada definiert sich über ihre elektrische Heizleistung und wird ebenfalls für Laborversuche verwendet [144]. Die Technikumsanlage der Ohio State University nutzt zur Umsetzung des Verfahrens keine Wirbelschichttechnik, sondern Anlagentechnik aus der Zementindustrie [218].

3.1.1. Forschungsarbeiten im Labor- und Technikumsmaßstab

Mittels zweier Technikumsanlagen konnte die Entwicklung des Calcium-Looping-Verfahrens maßgeblich vorangebracht werden. Dies ist zum einen die 10 kW_{th} Anlage der Universität Stuttgart und zum anderen die 30 kW_{th} Anlage des Forschungsinstitutes INCAR-CSIC. Beide Anlagen unterscheiden sich in ihrer Konfiguration, sodass jeweils

Tabelle 3.1.: Calcium-Looping-Anlagen im Labor- und Technikumsmaßstab weltweit, Charitos et al., ergänzt [52].

| Größe & Standort | Reaktorart | Feststoffzirkulation | Anlagenbezogene Forschungsarbeiten |
|--|--|---|---|
| 3 kW _{th} ITRI Taiwan | BFB-Karbonator Drehrohr-Kalzinerer | Zellradschleuse/ Pneumatisch Kein Feststoffsplitt | Prozessentwicklung zementspezifisch [47], [46] >90 % CO ₂ -Abscheidung |
| 10 kW _{th} Tsinghua University | BFB-Karbonator BFB-Kalzinerer | Pneumatische Düse Kein Feststoffsplitt | Parameteruntersuchung >90 % CO ₂ -Abscheidung [93] |
| 10 kW _{th} Universität Stuttgart | BFB/CFB-Karbonator CFB/BFB-Kalzinerer | Siphon/Spießventil | Parameteruntersuchung >90 % CO ₂ -Abscheidung [50] Modellvalidierung [51], [179] |
| 30 kW _{th} INCAR-CSIC | CFB-Karbonator CFB-Kalzinerer | Siphon Kein Feststoffsplitt | Parameteruntersuchung >90 % CO ₂ -Abscheidung [178] Modellvalidierung [178], [179], [51], Abriebsuntersuchung [105] |
| 75 kW _{th} * CANMET | MB/BFB-Karbonator CFB-Kalzinerer | Pneumatisch Kein Feststoffsplitt | Parameteruntersuchung >90 % CO ₂ -Abscheidung [144] |
| *elektrische Heizleistung 120 kW _{th} Ohio State University | EF-Karbonator Drehrohr-Kalzinerer BFB-Steam-Hydrator | Pneumatisch | Parameteruntersuchung zementspezifisch >90 % CO ₂ -Abscheidung [218] |

anlagenspezifische Erkenntnisse gewonnen werden konnten, die zusammen einen umfangreichen Datensatz für die grundlegende Charakterisierung des Verfahrens darstellen.

Mit Hilfe der 30 kW_{th}-Anlage, welche aus zwei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren (CFB) besteht, jedoch keine Steuerung der Zirkulationsrate unabhängig von der Reaktorfluidisierung zulässt, wurde das Calcium-Looping-Verfahren demonstriert sowie Erkenntnisse in einem CFB-Fluidisierungsregime mit vorwiegend geringer Sorbenspartikelgröße gewonnen [178]. Die 10 kW_{th}-Anlage verfügt über einen BFB- sowie einen CFB-Reaktor welche nach Bedarf als Karbonator oder Regenerator betrieben wurden und besitzen die Möglichkeit die Zirkulationsrate zu steuern. Damit konnten einzelne Parameter spezifisch untersucht werden [50]. Die Ergebnisse beider Gruppen wurden genutzt um das Calcium-Looping-Verfahren zu modellieren und zu validieren [51], [179], [88].

Weitere internationale Gruppen konnten das Calcium-Looping-Verfahren ebenfalls erfolgreich experimentell darstellen, bestehende Ergebnisse bestätigen sowie den Stand des Wissens erweitern [47], [93], [144]. Hervorzuheben sind die Arbeiten der Ohio State University, welche zur Umsetzung des Verfahrens einen Drehrohr-Regenerator nutzt. Die CO₂-Abscheidung wurde in dieser Forschergruppe mit einem Flugstromreaktor als Karbonator untersucht und so die Nähe des Verfahrens zur Zementherstellung erstmals experimentell aufgezeigt. Darüber hinaus kann dort mittels eines Hydrierungsreaktors die Wasserdampfregeneration untersucht werden [218].

3.1.2. Prozesstechnische Limitierungen bestehender Anlagen

Labor- und Technikumsanlagen haben trotz ihrer zum Teil signifikanten Reaktorlänge von über 10 m (10 kW_{th}-Anlage der Universität Stuttgart [49]) entscheidende Nachtei-

le, die auf den Reaktordurchmesser zurückzuführen sind. Mit einem Durchmesser des CFB-Reaktors von 7 cm spielen Wandeffekte eine überproportional starke Rolle und beeinflussen die Strömungsprofile, das Fluidisierungsregime und damit den Gas-Feststoff Kontakt erheblich, sodass ein Scale-Up auf Basis dieser Daten mit Unsicherheiten verbunden ist.

Im Rahmen hydrodynamischer Untersuchungen an der 10 kW_{th}-Anlage wurden zudem Instationaritäten im Betrieb festgestellt, welche einen stabilen Versuchsbetrieb erschwerten [36], [48]. Diese gehen auf geringe Reaktor- und Fallrohrdurchmesser oberhalb des Siphons zurück und bilden eine pfropfenartige Strömung des Sorbensinventars aus. Hieraus entstehen sogenannte „Cycling“-Effekte, welche die Ursache für zyklisch wiederkehrende Inventarschwankungen im Reaktorsystem sind. Diese Ergebnisse stellen zwar die experimentellen Ergebnisse im Technikumsmaßstab nicht in Frage, zeigen aber Unsicherheiten auf, die im Bereich kleinskaliger Versuchsanlagen bestehen [38].

Ein weiteres Defizit von Labor- und Technikumsanlagen stellt die externe Beheizung der Reaktoren durch elektrische Heizungen dar. Hierdurch muss die Energie zur Kalzinierung über die meist metallische Reaktorwand eingetragen werden, was den Wärmeeintrag aufgrund von limitierter Wärmeübertragung und Wärmeübertragungsfläche begrenzt [215] [89]. Resultierende Temperatursenken im Regenerator führen zu einer unvollständigen Kalzinierung des Sorbens und limitieren so den Prozessbetrieb. Frühere Untersuchungen zur Kalzinierung von Zement zeigten bereits, dass die direkte Beheizung durch Verbrennung die Kinetik der Kalzinierung deutlich verbessert. Dies liegt an der direkten bettinternen Wärmefreisetzung, welche die einzelnen Partikel deutlich effektiver aufheizt als ein Wärmeeintrag über Reaktorwände [24], [40] [220] [219].

Eine weitere Limitierung liegt ebenfalls im elektrischen Energieeintrag begründet, da der Einfluss von Brennstoff-Schwefel auf das Sorbens aufgrund der fehlenden Verbrennung nicht untersucht werden kann. Der Versuch einer Simulation von Schwefel durch die Zudosierung von SO₂ in den Regenerator war in Technikumsversuchen nicht erfolgreich, da ein stabiler Anlagenbetrieb nicht realisiert werden konnte [215].

Da diese Aspekte jedoch Schlüsselfragen für den weiteren Scale-Up von Calcium-Looping sind besteht an dieser Stelle ein Bedarf an direkt befeuerten Pilotanlagen zur Charakterisierung des Prozessbetriebs unter realen Betriebsbedingungen. Dies ist gleichzeitig der Beweggrund für den Aufbau von Pilotanlagen, welche im folgenden beschrieben werden [52].

3.1.3. Anlagen für die Verfahrensdemonstration im Pilotmaßstab

Prozesstechnische Unsicherheiten einerseits und positive Ergebnisse einer Machbarkeitsstudie [174], [204] andererseits sind die wesentlichen Treiber der weiteren Verfahrensentwicklung und Ausgangspunkt dieser Arbeit. Aus diesem Grund wurde bereits in Jahr 2007 mit den Überlegungen für eine Pilotanlage am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik begonnen. Zur Durchführung dieser Arbeit wurde die 200 kW_{th}-Pilotanlage des IFK geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen [90]. Ziel der Auslegung waren die Darstellung realitätsnaher Betriebsbedingungen und eine hohe Flexibilität. Zum Erreichen einer hohen Betriebsstabilität wurde die Anlage, bestehend aus drei Reaktoren und zwei möglichen Karbonatorkonzepten (siehe Kapitel 3.3), mit be-

reits industriell erprobten Lösungen für die Sorbenszirkulation ausgestattet. Mit dieser Strategie konnte eine Untersuchung breiter Betriebsfenster bei hoher Anlagenflexibilität realisiert werden [74], [75].

Später im Jahr 2011 und 2012 wurden zwei weitere Pilotanlagen im Maßstab von 1 MW_{th} an der Universität Darmstadt [205] und 1,7 MW_{th} in La Pereda, Spanien [14] fertig gestellt. Beide Anlagen decken einen etwas höheren Leistungsbereich ab und bestehen aus zwei zirkulierenden Wirbelschichten. Ihrer Größe geschuldet weisen die Anlagen eine geringere Betriebsflexibilität auf und sind insbesondere zur Langzeituntersuchung des Verfahrens interessant.

Im Jahr 2014 wurde vom ITRI, Taiwan eine weitere Pilotanlage mit 1,9 MW_{th} Leistung in Betrieb genommen. Diese Anlage stellt die derzeit größte CaL Anlage dar, verfolgt jedoch ein alternatives Konzept durch Kalzinierung des Sorbens in einem Drehrohrofen. Damit zielt diese Anlage auf eine Anwendung in der Zementherstellung ab. Auch mit dieser Anlage konnte das Calcium-Looping-Verfahren erfolgreich demonstriert werden [46].

Ebenfalls auf die Anwendung im Zementbereich zielt der Bau einer integrierten Calcium-Looping-Anlage in Vernasca, Italien ab. Diese Anlage soll, aufgebaut aus Flugstromreaktoren zur Sorbenskarbonatisierung und -regeneration, einen Teilrauchgasstrom des bestehenden Zementwerks behandeln [202], [138].

Tabelle 3.2 gibt einen Überblick zu den Anlagentypen in Stuttgart, Darmstadt, La Pereda und Taiwan und deren technische Eigenschaften. Detaillierte Infos zur im Bau befindlichen Anlage in Vernasca sollen auf der Projektwebseite veröffentlicht werden [138].

3.2. Motivation für den Aufbau der 200 kW_{th}-Pilotanlage

Aufbauend auf den zuvor beschriebenen Grundlagen und Vorarbeiten am IFK im Rahmen des C3-Capture Projekts mit einer elektrisch beheizten 10 kW_{th} dual zirkulierenden Wirbelschicht-Technikumsanlage, wurde im Rahmen des Projekts CATS eine Pilotanlage aufgebaut und betrieben. Zielsetzung war die Demonstration und Weiterentwicklung des Calcium-Looping-Verfahrens in einem prozesstechnisch relevanten Maßstab und die Erarbeitung einer zuverlässigen Datenbasis für die weitere Skalierung des Verfahrens [91]. Detaillierte Ziele dieses Vorhabens waren:

- der Betrieb des Calcium-Looping-Verfahrens bei realistischen Prozessbedingungen
- die Realisierung des Verfahrens ohne elektrische Beheizung
- die Erprobung des Sorbens unter realen Bedingungen im mehrtägigen Betrieb
- die Übertragung der Ergebnisse und Skalierung in den kommerziellen Demonstrationsmaßstab
- die simulationsgestützte Verfahrensoptimierung für die Auslegung einer kommerziellen Demonstrationsanlage

Tabelle 3.2.: Calcium-Looping-Anlagen im Pilotmaßstab, Dieter et. al ergänzt [68]

| | Universität Stuttgart | Universität Darmstadt | La Pereda | ITRI Taiwan |
|------------------------------------|---|---|--|--|
| Größe | 200 kW _{th} | 1 MW _{th} | 1,7 MW _{th} | 1,9 MW _{th} |
| Anlagenart | CFB-Karbonator TFB-Karbonator CFB-Regenerator | CFB-Karbonator CFB-Regenerator | CFB-Karbonator CFB-Regenerator | BFB-Karbonator Drehrohr- Regenerator |
| Feststoff- Zirkulation | Siphon/ Spießventil L-Ventil | Förderschnecke/ Siphon | Doppel-Siphon/ Spieß | Pneumatisch Siphon |
| Reaktor- Dimensionen | CFB-Karbonator D: 22 cm H: 10 m TFB-Karbonator D: 33 cm H: 6 m CFB-Regenerator D: 21 cm H: 10 m | CFB-Karbonator D: 0,6 m H: 8,6 m CFB-Karbonator D: 0,4 m H: 11,5 m | CFB-Karbonator D: 0,65 m H: 15 m CFB-Karbonator D: 0,75 m H: 15 m | BFB-Karbonator D: 3,3 m H: 4,2 m Drehrohr-Reg. D: 0,83 m L: 8 m |
| Fluidisierungs- geschwindigkeit | CFB-Karbonator 4-6 m/s TFB-Karbonator 1-4 m/s CFB-Regenerator 4-6 m/s | CFB-Karbonator 2,2-3,3 m/s CFB-Regenerator 3,0-4,1 m/s | CFB-Karbonator 2-5 m/s CFB-Regenerator 3-6 m/s | BFB-Karbonator ca. 0,1 m/s |
| Regenerator- Feuerung | Oxy-Fuel Kohle und Biomasse CO ₂ -Rezirkulation | Oxy-Fuel Kohle und Propan Simulierte CO ₂ - Rezirkulation | Oxy-Fuel Kohle Simulierte CO ₂ - Rezirkulation | Oxy-Fuel Kohle und Propan Brenner |
| Rauchgas | Simuliert (Feucht) Reales Rauchgas | Simuliert Reales Rauchgas | Reales Rauchgas aus Kraftwerk | Reales Rauchgas aus Zementwerk |
| Messung Zirkulation | Online und Messstrecke | - | - | - |
| Calcium- Looping Forschung | Prozess- demonstration, Charakterisierung und Optimierung >90% CO ₂ -Absch. Abriebsverhalten Langzeitverhalten | Prozess- demonstration 80% CO ₂ -Absch. | Prozess- demonstration Schwefelanreicherung >90% CO ₂ -Absch. Reaktivierung durch Rekarbonatisierung | Prozess- demonstration zementspezifisch |
| Weitere Forschung | DFB-Vergasung SER-Vergasung Oxy-fuel CFB Verbrennung | Chemical-Looping | - | - |
| Literatur | [73], [74], [77], [37], [73], [27], [118], [116], [90] | [205], [136], [173], [170], [100] | [14], [187], [185], [67], [107], [186] | [46], [47] |

3.2.1. Anforderungen an das Pilotanlagendesign

Ziel der Auslegung war die Pilotanlage möglichst flexibel zu gestalten, damit eine große Bandbreite an Prozessparametern (Karbonator- und Regeneratortemperatur, spezifische Zirkulationsrate, spezifische Reaktorinventar sowie spezifische Frischkalkzufuhr) variiert werden kann. Aus den formulierten Arbeitszielen leiten sich detaillierte Anforderungen an die 200 kW_{th} Pilotanlage ab:

- Geringer Wärmeverlust der Gesamtanlage
- Breite Betriebsfenster zur Charakterisierung und Optimierung des Verfahrens
- Hydrodynamische Optimierung und reduzierte Wandeffekte
- Einsatz eines sicheren Prozessleitsystems zur Anlagensteuerung
- Ausmauerung der Reaktoren mit abriebfestem Feuerfestbeton
- Untersuchung verschiedener Karbonatorkonzepte
- Direkte Beheizung des Regenerators durch Oxy-Fuel-Verbrennung von Kohle
- Kühlung und Rezirkulation von Abgas für die Oxy-Fuel-Verbrennung
- Messtechnische Ausrüstung zur Bilanzierung aller Wärme- und Stoffströme

3.3. Das Design der 200 kW_{th}-Pilotanlage – zwei alternative Anlagenkonzepte

Basierend auf dem dargestellten Verfahrensschema und der Ergebnisse aus Vorarbeiten hinsichtlich der Fluidisierungsregime kommen zur Realisierung eines ausreichend hohen CO₂-Abscheidegrads zwei verschiedene Reaktorkonzepte zur Umsetzung des Calcium-Looping-Verfahrens in Betracht: (i) zirkulierende Wirbelschichtreaktoren oder (ii) turbulente Wirbelschichtreaktoren [51]. Abbildung 3.1 zeigt beide Konzepte der Anlage, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und aufgebaut wurden.

3.3.1. Konzept des zirkulierenden Wirbelschichtkarbonators

Konzept 1, besteht wie in Abbildung 3.1 dargestellt, aus der Verschaltung zweier zirkulierender Wirbelschichtreaktoren. Ein zirkulierender Wirbelschicht-Karbonator (R2) verspricht einen optimalen Stofftransport zwischen Gas und Feststoff für hohe CO₂-Abscheideraten sowie geringe Reaktordurchmesser aufgrund der höheren Gasgeschwindigkeit. Nachteile bestehen in Bezug auf das Lastwechselverhalten. Bei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren findet der Feststofftransfer zum kommunizierenden Reaktor über den Feststoffaustrag am oberen Ende des Reaktors statt. Ein stabiler Verfahrensbetrieb erfordert deshalb eine Mindestfluidisierungsgeschwindigkeit zur Gewährleistung des Sorbenstransfers. Prozessbedingt ist somit der Betriebsbereich des CFB-Reaktors hinsichtlich Rauchgasmenge eingeschränkt auf den Betriebsbereich mit Feststoffaustrag. Maßnahmen wie eine Rezirkulation von bereits abgereinigtem Rauchgas sind

zur Steigerung der Flexibilität dieser Anlagenkonfiguration denkbar, erfordern jedoch zusätzlichen anlagentechnischen Aufwand und verschieben das chemische Gleichgewicht der Abscheidung aufgrund der Verdünnung des CO₂-Anteils in einen ungünstigeren Betriebsbereich.

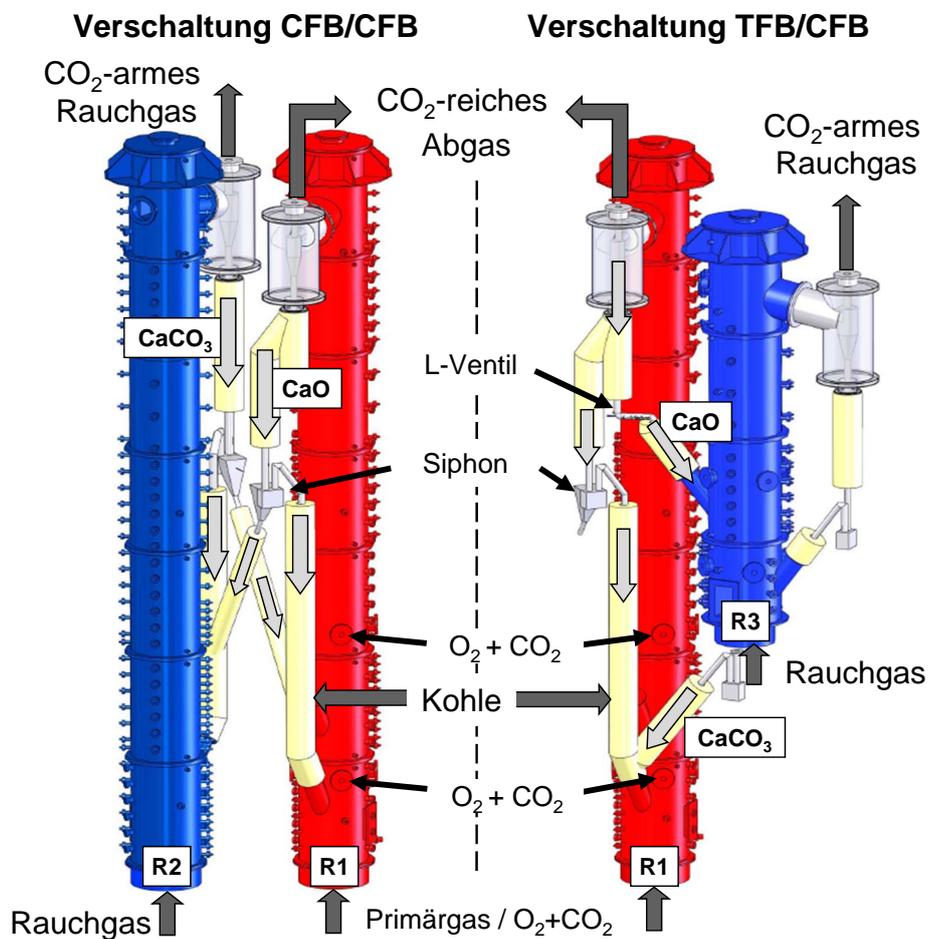
3.3.2. Konzept des turbulenten Wirbelschichtkarbonators

Dieses Konzept verwendet einen Karbonator mit turbulentem Fluidisierungsregime (R3), der mit einem zirkulierenden Regenerator (R1) gekoppelt ist. Der Karbonator ist in diesem Fall kürzer als der Regenerator, um den Sorbensabzug am unteren Reaktorende des Karbonators zu ermöglichen. Die Zufuhr des frischen Sorbens erfolgt auf höherem Niveau direkt in das Karbonatorbett. Am Karbonator selbst ist ein Zyklon zur Abtrennung und Rückführung von ausgetragenen Partikeln vorgesehen, der jedoch im Vergleich zur CFB/CFB-Variante nicht zur Zirkulation beiträgt. Auf diese Weise ermöglicht dieses Konzept einen breiten Auslegungsbereich hinsichtlich der Rauchgasvolumenströme, was im Großmaßstab insbesondere bei Lastschwankungen des Referenzkraftwerks Vorteile bietet. Voraussichtlich nachteilig wirkt sich bei diesem Konzept die geringere Kontaktzeit zwischen CO₂ und Sorbens aufgrund der geringeren Reaktorhöhe bzw. des niedriger expandierten Bettinventars aus. Darüber hinaus ist der Gasdurchsatz im turbulenten Regime infolge der geringeren Gaskgeschwindigkeit geringer. Da ein solcher Karbonator typ auch in einem zirkulierenden Betriebsmodus gefahren werden kann bietet es gegenüber dem CFB/CFB-Konzept deutliche Vorteile an Flexibilität.

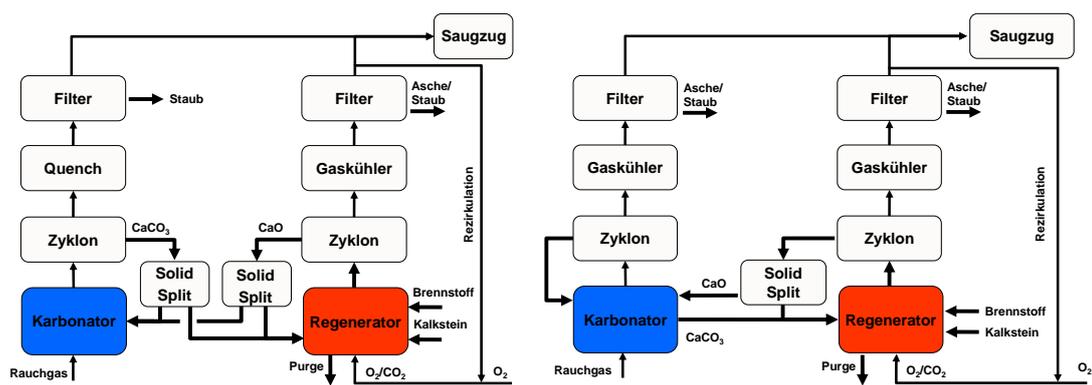
Umgesetzt wurden beide Konzepte wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Zentraler Reaktor ist der Sorbensregenerator (R1), welcher als zirkulierender Wirbelschichtreaktor ausgeführt ist. Das Reaktorkonzept ist so entworfen, dass eine möglichst stabile Verbrennung mit homogener Temperaturverteilung über die gesamte Reaktorhöhe realisierbar ist. Dies ist zur Sorbensregeneration wichtig, da eine beschleunigte Sinterung des Sorbens und damit einhergehende Abnahme der CO₂-Abscheidekapazität durch Temperaturspitzen verhindert werden soll. Temperaturspitzen können insbesondere im Bereich der Brennstoffzuführung auftreten, wenn Brennstoff und Sauerstoff als Brenngas zusammentreffen. Aufgrund dessen wurde der Regenerator mit insgesamt 3 Brenngasdosierungen ausgestattet - Primärluft über den Düsenboden, sowie Sekundär- und Tertiärluft über Gaslanzen im unteren Drittel des Reaktors.

3.3.3. Feststoffseitige Kopplung der Reaktoren

Die feststoffseitige Kopplung der Reaktoren wurde aufgrund der komplexen Hydrodynamik als eine zentrale Herausforderung identifiziert, wobei die Priorität bei der Auslegung auf maximale Flexibilität bei der Zirkulationsratensteuerung gelegt wurde, so dass sowohl kleine als auch große Zirkulationsraten realisiert werden können. Um diese Flexibilität zu erreichen, muss die Zirkulationsrate zwischen den Reaktoren vom Feststoffaustrag des Regenerators entkoppelt werden. Beim CFB/CFB-Konzept wird dies über eine Aufspaltung des Feststoffaustrags in einen Feststoffstrom zum Karbonator (R2) sowie eine Rezirkulation des übrigen Feststoffstroms zurück in den Regenerator (interne Zirkulation) realisiert. Die Steuerung des Feststoffstroms zwischen den



(a) Reaktorlayouts beider Verschaltungen mit CFB- und TFB-Karbonator



(b) Anlagenschema CFB/CFB

(c) Anlagenschema TFB/CFB

Abb. 3.1.: Reaktorlayout mit turbulentem und zirkulierendem Karbonator (a) und Fließschemata beider Anlagenkonzepte mit allen Hauptkomponenten (b, c) [73].

Reaktoren wird durch ein Spießventil im Siphon realisiert. Aufgrund der Symmetrie des Konzepts findet die Rückzirkulation des Feststoffstroms in den Regenerator ebenso über einen Siphon mit Spießventil statt.

Beim TFB/CFB-Konzept sind Regenerator (R1) und Karbonator (R3) durch ein traggasgesteuertes Ventil, ein sogenanntes L-Ventil verkoppelt. Die Aufteilung des Feststoffstroms wurde so konzipiert, dass das L-Ventil vorrangig mit Sorbens gespeist wird und die Zirkulation so immer aufrechterhalten werden kann. Überschüssiges Sorbens vom Regeneratorzyklon überströmt einen Überlauf und zirkuliert intern zurück in den Regenerator. Der Rückfluss des karbonatisierten Bettmaterials vom Karbonator zum Regenerator ist über einen Siphon am unteren Reaktorende realisiert, hat jedoch keine Steuerungsfunktion. Die Verwendung eines L-Ventils bei dieser Verschaltung ist geometrischen Limitierungen geschuldet. Eine größerskalige Anlage mit ausreichender Standrohrlänge würde ebenfalls auf die im Großmaßstab etablierte Lösung mit Siphon und Spießventil zurückgreifen.

4. Prozess- und Anlagenverhalten im Pilotbetrieb

Mit dem Bau der 200 kW_{th}-Pilotanlage wurde anlagen- und prozesstechnisches Neuland betreten. Aufgrund dessen wurde im Rahmen dieser Arbeit das Anlagenverhalten im dual zirkulierenden Betrieb ausführlich untersucht. Grundlage für den erfolgreichen Betrieb von Calcium-Looping war über sämtliche Versuchsreihen hinweg ein stabiles hydrodynamisches Verhalten der Versuchsanlage, wovon sämtliche weiteren Prozess- und Betriebsparameter abhängig sind. Die Schlüsselaspekte eines stabilen, dual zirkulierenden Anlagenbetriebs werden in diesem Kapitel aufgezeigt.

4.1. Hydrodynamische Stabilität der Pilotanlage

Ziel der hydrodynamischen Untersuchungen war das charakteristische Anlagenverhalten genau zu erfassen, um ein Verständnis für das hydrodynamische Verhalten der Pilotanlage aufzubauen. Bereits in der Auslegungsphase wurden hierzu von Bidwe et al. das Hilfsmittel eines skalierten Kaltmodells genutzt, welches eine Untersuchung des Anlagenverhaltens nach den Ähnlichkeitsgesetzen zulässt [37]. Das reale Betriebsverhalten der Anlage bei Prozesstemperatur mit Quellen und Senken von Prozessgasen sowie Sauerstoffverbrennung im Regenerator führt zu weiterer Komplexität im Zusammenspiel der Einzelprozesse. Aus diesem Grund wurde die erste einwöchige Versuchskampagne hauptsächlich verwendet, um das hydrodynamische Verhalten der Anlage zu erfassen und in späteren Kampagnen konstante Betriebsbedingungen, d.h. einen sogenannten stationären Betrieb, gewährleisten zu können. Stationäre Betriebspunkte sind notwendig, um eine zuverlässige Prozesscharakterisierung zu realisieren. Dabei werden die Betriebsparameter (z.B. Reaktortemperaturen, Zirkulationsraten, Reaktorinventare, Frischkalkströme, Rauchgasstrom, usw.) für einen bestimmten Zeitraum jeweils konstant gehalten. Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurden beide Anlagenverschaltungen insgesamt mehr als 1000 Stunden betrieben.

4.1.1. Verhalten der CFB/CFB-Verschaltung

Die zirkulierende Wirbelschicht zeichnet sich durch einen guten Gas-Feststoffkontakt aus. Die Gasgeschwindigkeiten liegen beim vorliegenden Feststoffsystem im Bereich 4,5-6 m/s. Dies ermöglicht im Betrieb hohe Durchsätze an Rauchgas und infolgedessen ein kompaktes Design des Reaktors.

Für ein gutes Reaktionsverhalten ist weiterhin eine ausreichende Menge an Sorbens im Karbonator notwendig. Diese wird im Fall des CFB-Karbonators über eine Erweiterung im unteren Teil des Reaktors erreicht. So ist im Bereich bis 1 m Reaktorhöhe der Durchmesser des Karbonators auf 33 cm erweitert und verringert sich oberhalb der

Feststoffrückführung auf 21 cm. Hydrodynamisch betrachtet, soll diese Erweiterung das Gesamtbettinventar der Anlage zum Karbonator hin verschieben, um einen hohen Umsatz an CO_2 zu erreichen.

Abbildung 4.1 zeigt den charakteristischen Betriebszustand der gekoppelten zirkulierenden Anlage. Die durchgezogenen Linien charakterisieren den Druckverlauf über die Höhe der Reaktoren. Der Regeneratorkreis (1a-1d) weist ein für CFB-Reaktoren typisches Druckprofil mit charakteristischer Bettverteilung über die Höhe des Reaktors auf. Im Karbonator (2a-2d) konzentriert sich wie vorgesehen das Reaktorinventar aufgrund der Erweiterung im unteren Bereich. Die jeweils gestrichelten Linien beschreiben den Druckverlauf in den Feststoffzirkulationssträngen vom Zyklonauslauf über die Siphone (1c, 2c) zurück in die Reaktoren. Dieser Pfad wird als interne Rezirkulation bezeichnet. Die grauen Linien repräsentieren die Zirkulationswege zwischen den Reaktoren (1e, 2e) über das Spießventil zum jeweils gegenüberliegenden Reaktor.

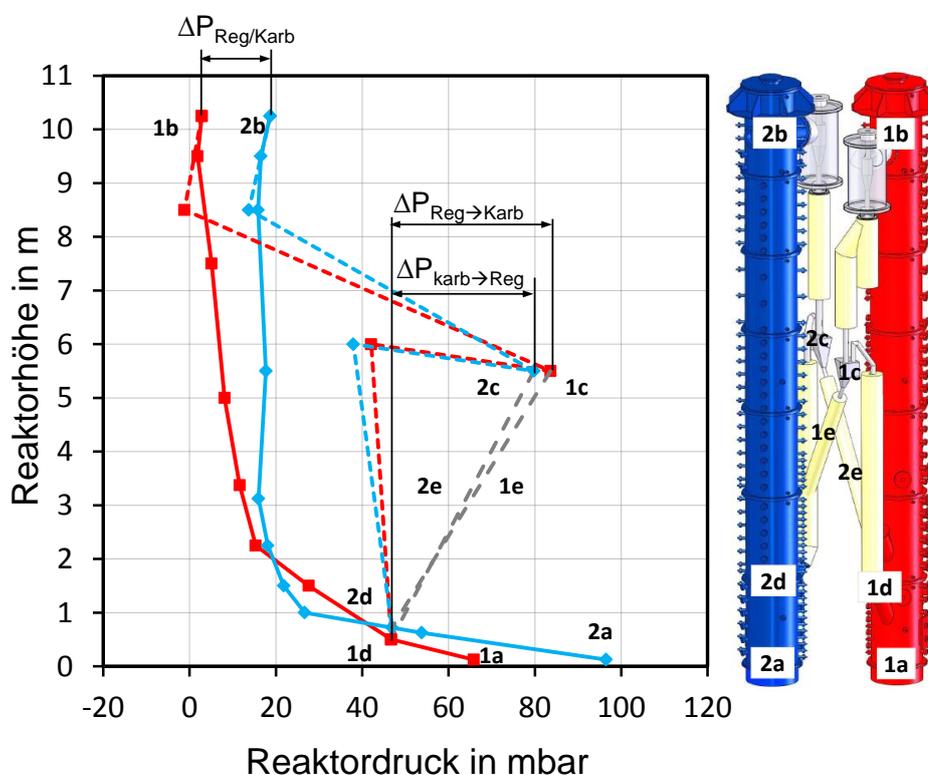


Abb. 4.1.: Charakteristische Druckprofile des Anlagenbetriebs mit zwei gekoppelten zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren [73].

Der dargestellte Zustand mit nahezu übereinander liegenden Druckprofilen entspricht annähernd der Zielvorstellung für einen stabilen hydrodynamischen Betrieb. Im Rahmen der Versuche wurde erkannt, dass die Druckdifferenzen über die Spießventile, dargestellt als $\Delta p_{\text{Reg} \rightarrow \text{Karb}}$ sowie $\Delta p_{\text{Karb} \rightarrow \text{Reg}}$, entscheidend für die Steuerung der Zirkulationsraten zwischen den Reaktoren sind. Dies ist ein Baustein für konstante Zirkulationsraten und folgt der Theorie, wonach sich der Durchfluss durch ein Spießventil proportional zum Produkt aus der Druckdifferenz über das Spießventil und der durchströmten Fläche ($G_{SV} = K * A_{SV} * \Delta p_{SV}^n$) verhält. Der Exponent n liegt entsprechend

verschiedener Autoren [48], [64] zwischen 0,5 und 1. Auch im Rahmen der Kaltmodelluntersuchungen konnte ein linearer Zusammenhang zur Druckdifferenz über das Spießventil erkannt werden [37].

Eine optimale Steuerung der Zirkulationsrate zwischen den Reaktoren ist jedoch nur dann möglich, wenn sich die Druckverhältnisse ähnlich den in Abbildung 4.1 gegebenen Drücken darstellen. Sind die Druckdifferenzen über die beiden Spießventile in derselben Größenordnung und in Feststoffflußrichtung positiv, stellt sich ein konstanter Feststoffstrom ein und die Zirkulation lässt sich über den Öffnungsgrad der beiden Spießventile präzise und linear steuern. In diesem Zustand verhält sich die Anlage hydrodynamisch sehr stabil. Weichen die Druckdifferenzen stärker voneinander ab, ist das System zunehmend schwieriger zu steuern, da beide Feststoffströme nun über einen zunehmend asymmetrischen Öffnungsgrad der Spießventile konstant gehalten werden müssen. Für die Zirkulationsratensteuerung dominant verhält sich jeweils das Spießventil mit dem zum selben Zeitpunkt größeren Druckabfall. Eine Veränderung des gegenüberstehenden Spießventils hat in diesem Zustand nur geringen Einfluss auf die Zirkulationsrate.

Ein weiterer wichtiger Faktor für einen stabilen Betrieb ist die Bettinventarverteilung zwischen den Reaktoren. Die Auslegung der Pilotanlage sieht eine Verteilung des Bettinventars im Verhältnis 1 zu 3 zwischen Regenerator und Karbonator vor. Dennoch kann die Inventarverteilung über die Spießventile in bestimmten Maße beeinflusst werden, um Flexibilität für den Versuchsbetrieb zu gewinnen. Dies wirkt sich allerdings auch auf das hydrodynamische Gleichgewicht, speziell im Bereich der Spießventile, aus und stellt deshalb keinen dauerhaft stabilen Betriebspunkt dar. Eine für den Versuchsbetrieb vorteilhafte Möglichkeit zur Steuerung der Bettinventarverteilung ist deshalb die Steuerung des Druckniveaus der Reaktorstränge zueinander, hier dargestellt als $\Delta p_{\text{Reg/Karb}}$. Diese Vorgehensweise hat sich in der Praxis als sehr präzise und praktikabel herausgestellt. Wird beispielsweise das Druckniveau eines Reaktors erhöht, verschiebt sich das Reaktorinventar zugunsten des gegenüberliegenden Reaktors bis ein neues stabiles hydrodynamisches Gleichgewicht erreicht ist.

Entgegen anfänglicher Annahmen zeigte sich das hydrodynamische System im oben beschriebenen Betriebsfenster sehr robust und stabilisierte sich auch bei Störungen, welche z.B. durch abreinigende Gewebefilter im Abgasstrang oder automatisch regelnden Ventilen auftraten, äußerst schnell und selbständig. Damit konnte im Rahmen der Versuche gezeigt werden, dass ein stabiler Dauerbetrieb eines Systems bestehend aus zwei über Spießventile gekoppelte Wirbelschichtreaktoren möglich ist. Das in Abbildung 4.1 dargestellte Druckdiagramm empfiehlt sich zudem als Hilfsmittel zur dynamischen Überwachung der Hydrodynamik und wurde deshalb zur Online-Betriebsüberwachung in der Anlagensteuerung visualisiert.

4.1.2. Verhalten der TFB/CFB-Verschaltung

Eine turbulente Wirbelschicht liegt beim verwendeten Feststoffsystem bei Gasgeschwindigkeiten im Bereich von 1-3 m/s vor. Dies ermöglicht im Betrieb noch vergleichsweise hohe Rauchgasvolumenströme und ein nach wie vor kompaktes Design des Reaktors bei gutem Gas-Feststoff-Kontakt. Im Gegensatz zum zirkulierenden Wirbelschichtreaktor wird eine turbulente Wirbelschicht bodenseitig mit dem Regenerator verkoppelt und

ist so unabhängig vom Rauchgasdurchsatz im Karbonator zu betreiben.

Abbildung 4.2 zeigt die TFB/CFB Calcium-Looping-Verschaltung, bestehend aus einem turbulenten Karbonator (3a-3c) in Verschaltung mit einem zirkulierenden Regenerator (1a-1d), welche eine weitere anlagentechnische Möglichkeit zur Umsetzung des Calcium-Looping-Prozesses darstellt. Diese Art der Verschaltung lässt im Vergleich eine deutlich erhöhte Flexibilität des Kraftwerksbetriebs zu und ist damit ein Anlagendesign für Anlagen, welche in einem flexiblen Betrieb mit häufigen Lastwechseln betrieben werden.

Der charakteristische Betriebszustand einer gekoppelten TFB/CFB-Anlage ist dargestellt in Abbildung 4.2. Die durchgezogenen Linien charakterisieren den Druck im Reaktor. Der Regenerator weist ein für CFB-Reaktoren typisches Druckprofil mit charakteristischer Bettverteilung über die Höhe des Reaktors auf. Im etwas kürzeren Karbonator konzentriert sich das Reaktorinventar aufgrund der geringeren Gasgeschwindigkeit im unteren Reaktorbereich. Die gestrichelten roten Linien beschreiben den Druckverlauf in den internen Zirkulationspfaden des Regenerators über den Siphon (1c) zurück in den Reaktor (1d). Die gestrichelten roten Linien beschreiben den Druckverlauf in den internen Zirkulationspfaden des Regenerators über den Siphon (1c) zurück in den Reaktor (1d). Die grauen Linien repräsentieren die Zirkulationswege vom Regenerator über das L-Ventil (1f) zum Karbonator. Ausgehend vom Karbonatorboden wird das Reaktorinventar über einen Siphon (3e) zurück in den Regenerator geleitet.

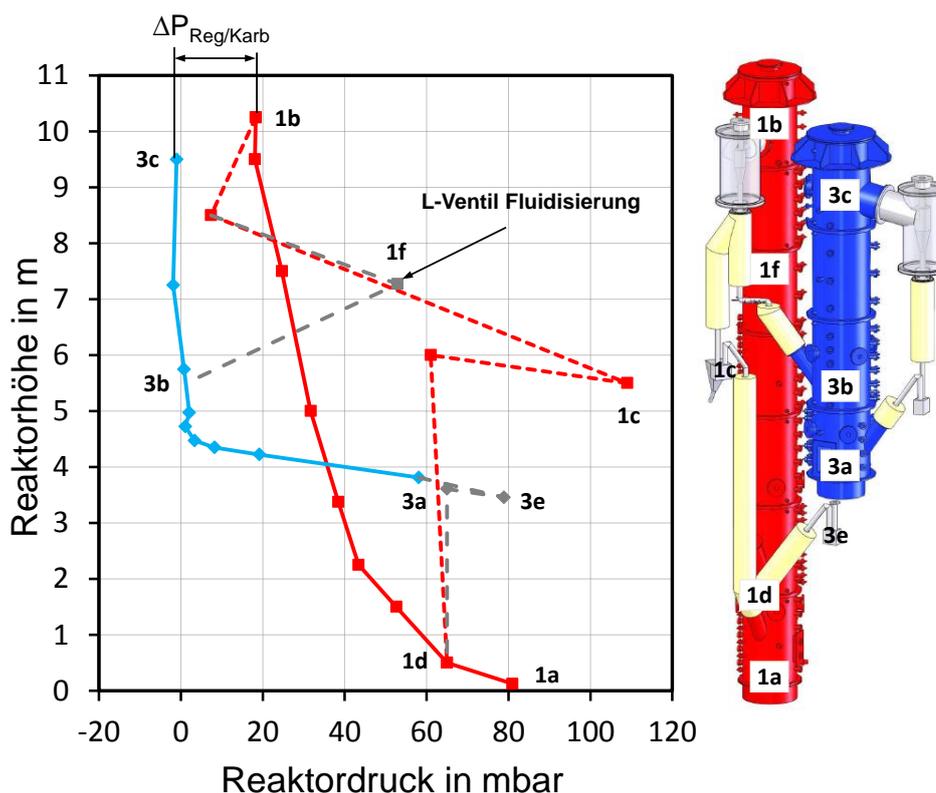


Abb. 4.2.: Charakteristische Druckprofile des Anlagenbetriebs mit gekoppeltem turbulentem und zirkulierendem Wirbelschichtreaktor [73].

Im Rahmen der Versuche wurde erkannt, dass die Steuerung der Zirkulationsraten zwischen den Reaktoren mittels variabler L-Ventil Fluidisierung vergleichsweise gut

gesteuert werden kann. Im Vergleich zur CFB/CFB-Verschaltung mit Zirkulationsratenregelung über Spießventile verhält sich das System anfälliger für Druckschwankungen zwischen den einzelnen Reaktorsträngen. Voraussetzung für einen stabilen Betrieb sind daher stabile Druckniveaus in beiden Reaktorsträngen. Entsprechend wichtig sind möglichst geringe Einflüsse von z.B. abreinigenden Gewebefiltern oder Regelventilen. Druckschwankungen in einem einzelnen Reaktorstrang wirken sich im Vergleich stärker auf die Zirkulationsrate aus, da die Druckdifferenz zwischen den Reaktoren als treibende Kraft auf den Feststofffluss über das L-Ventil wirkt. Im stabilen Betrieb ist das Regelverhalten des L-Ventils allein von der Fluidisierungsgasmenge abhängig. Der Druckabfall über das L-Ventilfallrohr verhält sich dabei linear zur Fluidisierungsgasmenge.

Bei sehr hohen Zirkulationsraten wurde im Rahmen der Versuche festgestellt, dass der Feststofffluss im vertikalen Teil des L-Ventils von einer bewegten Feststoffsäule („Moving Bed“) zu einer fluidisierten Schüttung umschlägt. In diesem Fall wirkt die Fluidisierungsluft nicht mehr als Fördermedium wodurch sich die Regelbarkeit des Feststoffflusses verliert. Generell kann dies, wie auch in Kaltmodellversuchen gezeigt, durch eine Erhöhung von Fallrohr- bzw. Schüttungshöhe vermieden werden. An der Pilotanlage musste jedoch aufgrund geometrischer Limitierungen ein Kompromiss eingegangen werden. Dennoch konnte auch mit dieser Einschränkung ein für die Versuchsdurchführung ausreichendes hydrodynamisch stabiles Verhalten erreicht werden [135].

Jedoch soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass für eine Umsetzung des Konzeptes in Großmaßstab eine Kopplung von Regenerator und Karbonator durch Siphon mit Spießventil empfohlen wird, welche die deutlich betriebsstabilere Technik darstellt. In diesem Fall sollte der Zirkulationsstrom zum Karbonator über das Spießventil sowie der interne Zirkulationsstrom über den Siphon erfolgen.

Die Bettmassenverteilung zwischen den Reaktoren ist analog zur CFB/CFB-Verschaltung im Verhältnis 1 zu 3 zwischen Regenerator und Karbonator ausgelegt. Die Inventarverteilung kann jedoch auch in diesem Fall mittels Eingriff in das jeweilige Druckniveau des Reaktorstrangniveaus gesteuert werden und hat sich in der Praxis als sehr praktikable Methode herausgestellt. Wird das Druckniveau eines Reaktors erhöht, verschiebt sich das Reaktorinventar zugunsten des gegenüberliegenden Reaktors bis ein neues hydrodynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Das in Abbildung 4.2 dargestellte Druckdiagramm als Hilfsmittel zur dynamischen Überwachung der Hydrodynamik wurde ebenfalls zur Online-Betriebsüberwachung in der Anlagensteuerung visualisiert.

4.2. Prozessspezifisches Anlagenverhalten

Über das hydrodynamische Verhalten hinaus wurden innerhalb der Inbetriebnahmekampagnen sowie des Versuchsbetriebs weitere Charakteristiken des Anlagenverhaltens analysiert, welche für die Interpretation der experimentellen Untersuchungen sowie ein späteres Scale-Up in den Demonstrationsmaßstab von Interesse sind. Diese werden in den nachfolgenden Abschnitten behandelt.

4.2.1. Dynamisches Verhalten bei Lastwechseln

Der Übergang zwischen zwei hydrodynamischen Betriebszuständen läuft in der Regel binnen 3-5 Minuten ab. Geänderte Parametereinstellungen werden daher erst zeitverzögert sichtbar, was vom Betreiber zu berücksichtigen ist. Beispielhaft soll die Sprungantwort nach Erhöhen der CO_2 -Eintrittskonzentration im simulierten Rauchgas zum Karbonator erläutert werden (siehe Abbildung 4.3). Über die Zeit von ca. 20 min dargestellt sind in diesem Diagramm der Verlauf der CO_2 -Ein- und Austrittskonzentration, die Karbonator Temperatur sowie der CO_2 -Abscheidegrad. Links des Konzentrationsanstiegs von 10 auf 15 Vol.-% befindet sich ein stationärer Betriebszustand mit ca. 84 % CO_2 -Abscheidung. Nach Erhöhen der CO_2 -Eintrittskonzentration auf 15 Vol.-% ist deutlich zu sehen wie der Gleichgewichtsabscheidegrad aufgrund des veränderten CO_2 -Partialdrucks ansteigt. Dieser Anstieg ermöglicht, aufgrund des nun größeren Gradienten zwischen CO_2 -Eintritts- und Gleichgewichtskonzentration (siehe Gleichung 2.6), einen weiteren Anstieg des CO_2 -Abscheidegrads, der dem Gleichgewichtsabscheidegrad folgt. Nach dem unmittelbaren Anstieg des Abscheidegrads fällt dieser im zeitlichen Verlauf über ca. 4 Minuten wieder ab. Dieses Verhalten lässt sich auf die gesteigerte Wärmefreisetzung aufgrund der zusätzlichen exothermen Karbonatisierungsreaktion zurückführen was einen Anstieg der Temperatur im Karbonator bewirkt. Im Verlauf sinkt der Abscheidegrad aufgrund des sich verändernden Gleichgewichtes wieder ab und es stellt sich ein neuer stationärer Betriebszustand auf höherem Temperaturniveau ein.

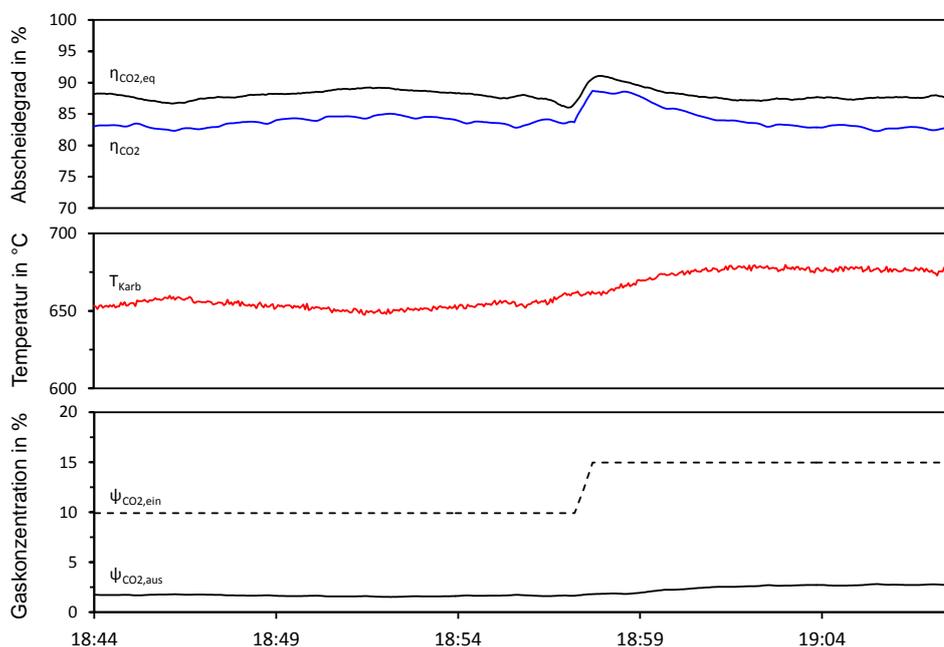


Abb. 4.3.: Übergangsverhalten von einem stationären Betriebspunkt in einen zweiten nach Veränderung der CO_2 -Eintrittskonzentration [114].

Dieses Beispiel kann stellvertretend für den Wechsel zwischen Betriebspunkten betrachtet werden und verdeutlicht anschaulich, dass ein flexibler Wechsel des Betriebspunktes innerhalb kurzer Zeit zwischen 3 und 5 Minuten möglich ist. Innerhalb des Versuchsbetriebs war es aufgrund dessen möglich eine Vielzahl stationärer Betriebspunkte

anzufahren. Diese stationären Betriebspunkte bilden die Grundlage für die nachfolgenden Parameteruntersuchungen.

4.2.2. Störeinflüsse und ihre Auswirkungen

Schnelle oder umfangreiche Änderungen bestimmter Betriebsparameter, insbesondere der Sorbenszirkulationsrate, der Rauchgasströme sowie des Brennstoffstroms, können ein hydrodynamisch stabiles System stören, Gleichgewichtszustände verschieben und im ungünstigsten Fall zum Prozessausfall führen. Die Untersuchungen an der Pilotanlage zeigen deutlich, dass Calcium-Looping zwar sehr stabil betrieben werden kann, jedoch aufgrund seiner feststoffseitig gekoppelten Reaktoren in hydrodynamischer Hinsicht anfällig für Störungen ist.

Beispielhaft soll an dieser Stelle gezeigt werden, wie verschiedene Betriebsgrößen der Pilotanlage miteinander verkoppelt sind: Durch Druckluftstöße abreinigende Gewebefilter verursachen in regelmäßigen Abständen Druckschwankungen in den einzelnen Reaktorsträngen, welche kurzzeitige Störungen auf die Hydrodynamik ausüben.

Ein Druckimpuls, zum Beispiel auf den Regenerator, erhöht die für den Sorbensdurchfluss am Spießventil treibende Druckdifferenz (vgl. Kapitel 3.3.1), was zu einem temporär erhöhten Inventarfluss zum Karbonator führt. Hieraus ergibt sich aufgrund der Zunahme an Sorbensinventar ein ansteigender Gesamtdruckverlust im Karbonator sowie, in Konsequenz, ein ebenfalls temporär geringerer Rauchgaszustrom aus dem gegendrucksensiblen Rauchgasgebläse. Die Regelung des Gebläses steuert den Rauchgasvolumenstrom als Reaktion auf dieses Ereignis zurück auf den vorgegebenen Wert. Parallel regelt jedoch ebenfalls das Strangdruckventil des Karbonators nach, um den temporär verringerten Reaktorstrangdruck zu kompensieren. Obwohl beide Regelkreise getrennt betrachtet stabil funktionieren, kann das Gesamtsystem aufgrund der Verkopplung verschiedener Betriebsparameter zu schwingen beginnen. Ob die Schwingung gedämpft wird oder sich das System aufschwingt, hängt im Wesentlichen von der Stärke der Störung ab. Aus den Erfahrungen des Pilotanlagenbetriebs wurden deshalb folgende Erfahrungen und Empfehlungen für den Betrieb der Calcium-Looping-Anlage abgeleitet:

- Äußere Einflüsse auf das Reaktorsystem, beispielsweise durch abreinigende Filter, sollten minimiert werden. Zur Überwachung sensibler Parameter sollten in der Anlagensteuerung entsprechende Mechanismen zur Problemerkennung, wie zeitliche Verlaufskurven, implementiert sein.
- Schnelle Sollwertänderungen der Betriebsparameter sollten vermieden werden. Als Beispiel seien die Änderung des Brennstoffmassenstroms, der Kalksteinzufuhr oder die Änderung des CO₂-Anteils im Rauchgas beim Anfahren des Prozessbetriebs genannt.
- Als sensible Komponente sollten die Spießventile in jeweils gleichen Schritten von nicht mehr als 2% Öffnungsgrad bewegt werden. Damit dies möglich ist, wird eine ebenfalls identische treibende Druckdifferenz von mindestens 20 mbar über die Spieße benötigt (vgl. Kapitel 3.3.1).

- Anlagenkomponenten, welche insbesondere zu Schwingungen im Betrieb neigen (Gebläse, Regelventile, usw.), sollten zur Betriebsgüteüberwachung genutzt werden. Mechanismen zur temporären, ggf. automatisierten Soll- und Istwertfeststellung sind ein geeignetes Mittel um Schwingungen im Gesamtsystem zu beseitigen.

Unter Berücksichtigung der genannten Punkte konnte in allen Versuchskampagnen ein hydrodynamisch stabiler Betrieb erreicht werden. Für eine großtechnische Realisierung des Calcium-Looping-Verfahrens sind jedoch weiterführende Überlegungen hinsichtlich Betriebsstabilität notwendig. Die Erstellung einer modellbasierten Regelung für Calcium-Looping-Anlagen in Zusammenarbeit mit der Abteilung Stromerzeugung und Automatisierungstechnik am IFK kann ein Ziel zukünftiger Entwicklungsprojekte darstellen.

4.2.3. Regelbarkeit der Zirkulationsrate

Eine hinsichtlich Prozessstabilität zentrale Herausforderung ist die Regelung der Zirkulationsrate zwischen den beiden zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren. Diese hat direkten Einfluss auf die Reaktortemperaturen, die CO_2 -Abscheidung und damit indirekt auf die Gasvolumenströme durch die einzelnen Reaktoren (siehe Kapitel 4.2.2). Aufgrund dessen wurde die Regelbarkeit der Zirkulationsrate im Rahmen der Inbetriebnahme detailliert, zuerst im kalten und später im heißen Betrieb, getestet. Hierbei wurden die beiden gekoppelten Wirbelschichten zirkulierend betrieben. Zur Evaluierung des Betriebsfensters wurden verschiedene Fluidisierungsgeschwindigkeiten und Bettinventare in den Reaktoren angefahren. In allen hydrodynamisch stabilen Betriebsfenstern (siehe Kapitel 4.1) konnten konstante Zirkulationsraten erreicht werden.

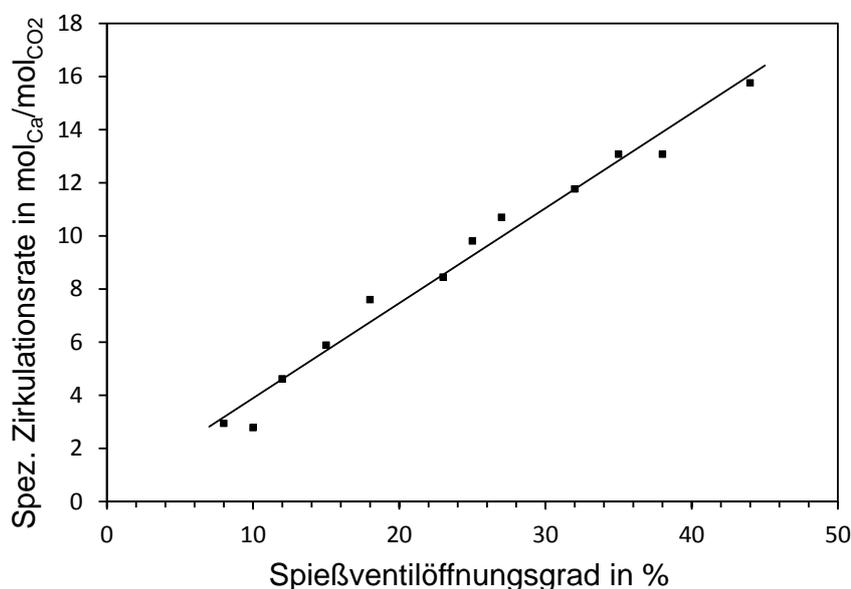


Abb. 4.4.: Regelbarkeit des Feststoffstroms mit Spießventil: Linearer Verlauf der spezifischen Sorbenszirkulationsrate über den Öffnungsgrad der Spießventile.

Für die Durchführung der Verfahrenscharakterisierung stellte darüber hinaus die Regelbarkeit der Zirkulationsrate eine zentrale Herausforderung dar. Hierzu wurden

spezifische Tests zum Regelverhalten durchgeführt. Abbildung 4.4 zeigt die erreichte spezifische Sorbenszirkulationsrate in einem Bereich von 2-16 $\text{mol}_{\text{CaO}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ als Funktion des Spießventilöffnungsgrads. Die Spießventile wurden in diesem Fall synchron mit dem jeweils gleichen Öffnungsgrad betrieben, was hinsichtlich hydrodynamischer Stabilität den Idealfall darstellt. Die Tests zeigten ein präzises, lineares Regelverhalten der Zirkulationsraten zwischen den Reaktoren im Bereich von 10-45 %. Dies entspricht ebenfalls dem angestrebten Betriebsbereich des Spießventils, welcher hinsichtlich Regelbarkeit idealerweise kleiner 50 % betragen sollte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten damit, dass die für die Verfahrensdemonstration aufgebaute Pilotanlage zur Charakterisierung des Verfahrens in einem breiten Betriebsfenster optimal ausgelegt ist.

4.2.4. Temperaturprofile im Prozessbetrieb

Kalkstein, als Sorbens zur chemischen Bindung von CO_2 an der porösen Partikeloberfläche, stellt besondere Ansprüche an die Temperaturführung in den Reaktoren, da diese sowohl die Reaktionskinetik als auch das chemische Gleichgewicht direkt beeinflusst (siehe auch Kapitel 2). Die Sorbensporosität als wesentliche Eigenschaft zur Bindung von CO_2 erfordert insbesondere vom Regenerator schonende Behandlung um Versinterung und die damit verbundene Abnahme aktiver Oberfläche zu vermeiden. Hieraus leiten sich Anforderungen an die Temperaturführung der Reaktoren ab:

- Regenerator: Ein homogener Temperaturverlauf über die Reaktorhöhe ohne Temperaturspitzen mit leicht ansteigendem Gradienten zum oberen Reaktorende
- Karbonator: Ein homogener Temperaturverlauf über die Reaktorhöhe mit leicht abfallendem Gradienten zum oberen Reaktorende

Temperaturspitzen beschleunigen die Versinterung. In dieser Hinsicht ist vor allem eine homogene Temperaturverteilung im Regenerator ohne Temperaturspitzen, wie sie vor allem bei der Verbrennung mit hohen Sauerstoffkonzentrationen auftreten können, von Bedeutung. Nach oben leicht ansteigende Temperaturen im Regenerator erhitzen und kalzinieren den Sorbenspartikel sukzessive beim Durchlaufen der Reaktorhöhe und reduzieren gleichzeitig die Verweilzeit in der Zone maximaler Temperatur.

Etwas abfallende Gradienten im Karbonator ermöglichen im unteren heißeren Reaktorbereich hohe CO_2 -Umsätze bei guter Reaktionskinetik. Beim Durchlaufen der Reaktorhöhe hin zu geringeren Temperaturen verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht in einen Bereich maximaler Abscheidung.

Abbildung 4.5 zeigt die Temperaturprofile des Regenerators für beide Anlagenverschaltungen über die Reaktorhöhe. Beide Regeneratorprofile weisen ein charakteristisches Profil mit nur geringen Unterschieden auf. Im oberen Teil des Reaktors entwickelt sich ein sehr konstanter Temperaturverlauf auf hohem, leicht ansteigendem Temperaturniveau. Dieser Temperaturverlauf stimmt damit sehr gut dem Anforderungsprofil überein, um das Sorbens möglichst schonend und ohne Temperaturspitzen zu kalzinieren. Im unteren Teil des Reaktors tritt aufgrund des kälteren einströmenden Sorbens vom Karbonator ein Temperaturabfall ein, welcher abhängig von der Zirkulationsrate

bis zu 150 K betragen kann. Für die Kalzinierung des Sorbens ist dies positiv zu bewerten, da in der kühleren dichten Bettzone eine vergleichsweise langsame Aufheizung des Sorbens abläuft und so interpartikuläre Spannungen sowie Gasdruck aus dem Inneren der Partikel reduziert werden.

Im Rahmen der Versuche wurde darüber hinaus gezeigt, dass die Sorbenskalzinierung durch direkte Verbrennung von Kohle mit hohen Sauerstoffeingangskonzentrationen von über 50 Vol.-% ohne Temperaturspitzen realisiert werden kann. Detailliertere Ergebnisse zur Oxy-Fuel-Verbrennung werden in Kapitel 5.4 vorgestellt.

Im Vergleich weist das Temperaturprofil des zirkulierenden Karbonators einen umgekehrten Verlauf auf. Im unteren Bereich, in dem der größte Anteil Inventar vorliegt, ist die Temperatur aufgrund des heißen vom Regenerator zufließenden Sorbens sowie durch Reaktionswärme am höchsten. Nach oben hin sinkt die Temperatur, wie prozesstechnisch vorteilhaft, kontinuierlich ab, was auf erwünschte Wärmeverluste im oberen Bereich des Reaktors zurückzuführen ist. In großtechnischen Calcium-Looping-Anlagen sollte dieser Aspekt zum Beispiel durch die Integration von Kühlflächen, entsprechend berücksichtigt werden.

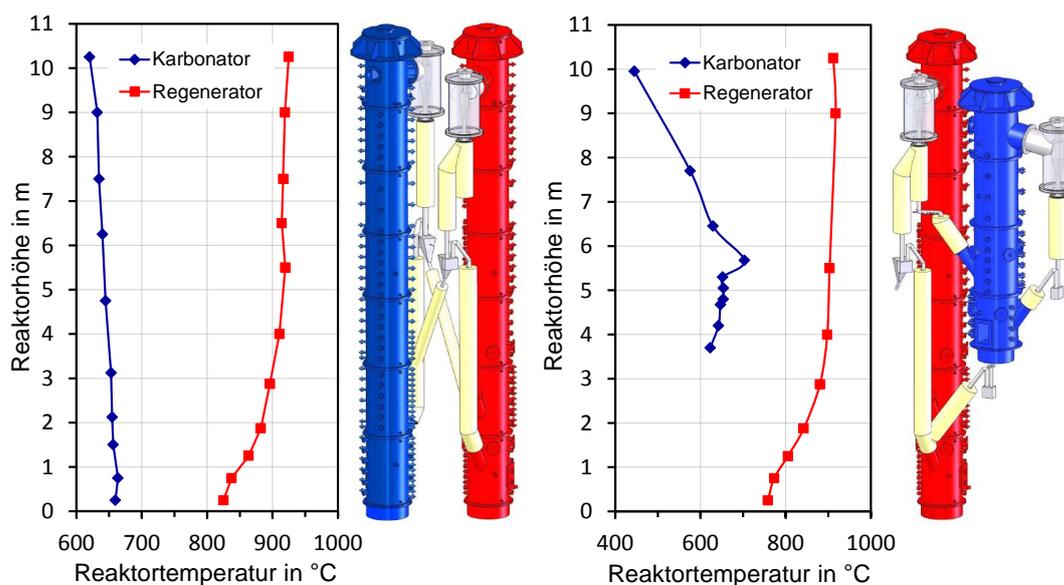


Abb. 4.5.: Charakteristische Temperaturprofile über die Reaktorhöhe für beide Reaktorverschaltungen (links: CFB/CFB, rechts: TFB/CFB).

Das Profil des turbulenten Karbonators weist im Vergleich aufgrund der geringeren Expansion des Bettes einen deutlich stärkeren Abfall der Temperatur über die Höhe auf. Es zeigt sich, dass in diesem Betriebsfall, wie bei turbulenter Betriebsweise zu erwarten, ein geringerer Feststofftransport in den oberen Reaktorbereich stattfindet. Die Reaktionstemperatur von ca. 650 °C liegt in diesem Fall bis zu einer Reaktorhöhe von ca. 2,5 m vor, was dem dichten Bereich des Bettes entspricht. Bei einer prozesstechnisch möglichen Erhöhung der Fluidisierungsgeschwindigkeit hin zu einer zirkulierenden Wirbelschicht, wäre ein Temperaturprofil ähnlich zum CFB-Karbonator zu erwarten. Die Temperaturspitze auf ca. 2 m Reaktorhöhe resultiert durch das heiße einströmende Sorbens aus dem Regenerator, welches an dieser Stelle direkt auf eine Temperaturmessstelle trifft.

5. Experimentelle Untersuchung im Pilotmaßstab

Dieses Kapitel behandelt die experimentellen Ergebnisse, welche im Rahmen von insgesamt 7 einwöchigen Versuchskampagnen bei der Verfahrensdemonstration im Pilotmaßstab erarbeitet wurden. Ziel der Untersuchungen war die Demonstration und möglichst detaillierte Charakterisierung des Verfahrens in einem Betriebsbereich, der für den späteren Scale-Up des Verfahrens in den kommerziellen Demonstrationsmaßstab benötigt wird. Als übergeordnete Größe zur Bewertung der experimentellen Ergebnisse dient der Karbonatorabscheidegrad, welcher gut bilanziert werden kann, und der einen aussagekräftigen Vergleich der verschiedenen Ergebnisse ermöglicht. Weitere Bewertungsparameter des Karbonators, des Regenerators sowie des Sorbens sind meist direkt mit der Abscheidung verknüpft.

5.1. Plausibilitätsuntersuchung

Die experimentellen Daten an der Pilotanlage wurde an zwei verschiedenen Karbonatoren gewonnen (siehe Kapitel 3.1). Dabei wurden eine Vielzahl Versuchspunkte angefahren und alle Prozessparameter für mindestens 15-30 min in einem stationären Betrieb gehalten. Die Messwerte wurden über den Versuchszeitraum gemittelt. Die Sorbenszirkulation vom Regenerator zum Karbonator wurde gemessen und Sorbensproben an Karbonator und Regenerator gezogen und nach ihrem Karbonatgehalt analysiert.

Zur Plausibilitätüberprüfung der Messergebnisse wurde eine CO_2 -Bilanz um den Karbonator durchgeführt. Diese bilanziert die ein- und ausgehenden CO_2 -Ströme auf der Feststoffseite einerseits und auf der Gasseite andererseits. Abbildung 5.1 zeigt die zur anschaulichen Normierung jeweils auf die Reaktorquerschnittsfläche A_R bezogene CO_2 -Menge, welche durch das Sorbens bzw. aus dem Gasstrom abgeschieden wurde. Die Werte der x-Achse errechnen sich aus dem Produkt des Sorbenszirkulationsstroms $\dot{n}_{\text{Ca}}^{\text{Zirk}}$ und der Differenz aus dem mittleren Karbonatgehalt $X_{\text{CaCO}_3}^{\text{K,aus}}$ des ausgetragenen Sorbens und des Karbonatisierungsgrads des Sorbens bei Eintritt in den Karbonator $X_{\text{CaCO}_3}^{\text{K,ein}}$. Auf der y-Achse aufgetragen ist die abgeschiedene CO_2 -Menge aus der Gasphase bezogen auf den Reaktorquerschnitt. Sie berechnet sich aus dem Produkt aus Eintritts- CO_2 -Strom $\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{RG}}^{\text{K,ein}}$ und dem Abscheidegrad $\eta_{\text{CO}_2}^{\text{Karb}}$.

Liegen die Datenpunkte für alle stationären Betriebspunkte auf der Winkelhalbierenden ist die CO_2 -Bilanz geschlossen, was jedoch nur für einen idealen Fall ohne Messabweichungen zutrifft. Im Realfall tritt bei allen Messgrößen eine Messunsicherheit auf, sodass die Datenpunkte von der Winkelhalbierenden abweichen. Hauptursache für Messunsicherheit ist im Calcium-Looping-Betrieb die Messung der Zirkulationsrate, welche mittels einer diskontinuierlich arbeitende Messstrecke erfasst wird (siehe

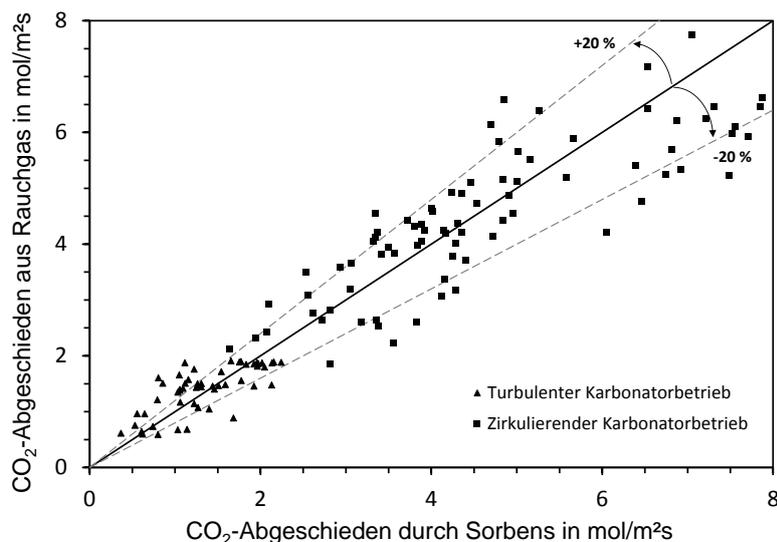


Abb. 5.1.: Überprüfung der Messergebnisse durch einen Vergleich der CO₂-Menge, welche aus dem Gas abgeschieden (y-Achse) und im Sorbens eingebunden wird (x-Achse).

Kapitel 3) und jeweils nur Momentaufnahmen des technologiebedingt instationären Wirbelschichtbetriebs aufnimmt. Diese lässt lediglich eine Messung am Ende des stationären Betriebspunkts zu, da sie die Zirkulation selbst beeinflusst und vorübergehende Schwankungen des Reaktorinventars verursacht. Um die notwendige Konstanz der Zirkulationsrate über den stabilen Betriebszeitraum zu überprüfen wurde zusätzlich der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Hochtemperaturzirkulationsratensensor (siehe Kapitel A.1.2) herangezogen. Der Messung der Gaskonzentrationen und Laboranalysen kann durch regelmäßige Kalibrierung und Überprüfung der Messgeräte eine gute Messgenauigkeit unterstellt werden. Abbildung 5.1 zeigt, dass die Messdaten im Rahmen des technisch Möglichen eine sehr gute Genauigkeit aufweisen. Die Messpunkte liegen gleichmäßig verteilt um die Winkelhalbierende, wodurch ein systematischer Messfehler ausgeschlossen werden kann. Die Streuung der Messdaten liegt zu großen Teilen innerhalb von $\pm 20\%$ was für die Messung an gekoppelten Wirbelschichten einen guten Wert darstellt.

Abbildung 5.1 unterscheidet darüber hinaus zwischen den Versuchen der zirkulierenden Wirbelschicht sowie der turbulent betriebenen Wirbelschicht. Durch die reaktorquerschnittsflächenbezogene Darstellung wird deutlich, dass zur CO₂-Abscheidung mit einer turbulenten Wirbelschicht ein deutlich größerer Reaktordurchmesser benötigt wird. Die zirkulierende Wirbelschicht ermöglicht hingegen eine deutlich höhere flächenbezogene CO₂-Abscheidung. Betrachtet man die Messwerte für die zirkulierende Wirbelschicht fällt auf, dass diese im Bereich $3-8 \text{ mol/m}^2\text{s}$ streuen. Dies erklärt sich zum einen durch die Breite gefahrener Parametervariationen, z. B. mit unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen, leicht variierten Gaskgeschwindigkeiten, zeigt aber auch schlechte Abscheidebedingungen auf, welche z. B. temperaturbedingt oder aufgrund von geringem Bettinventar auftreten. Der Wertebereich der am turbulenten Reaktor durchgeführten Versuche variiert mit Werten von ca. $0,5-2,5 \text{ mol/m}^2\text{s}$ prozentual gesehen ähnlich stark, jedoch bei geringeren absoluten Werten.

5.2. Demonstration des Verfahrens im Pilotmaßstab

Die Demonstration des Calcium-Looping-Verfahrens im Pilotmaßstab mit hoher CO_2 -Abscheidung stellte innerhalb des Forschungsvorhabens sowie in dieser Arbeit den ersten wesentlichen Meilenstein dar. Abbildung 5.2 zeigt die Ergebnisse einer stationären Betriebsphase von ca. 6 Stunden Betrieb. Innerhalb dieser Phase konnte ein CO_2 -Karbonatorabscheidegrad von 90 % und größer erfolgreich demonstriert werden. Die ersten 3 Stunden zeigen einen sehr stabilen Betrieb, welcher sich durch sehr geringe Schwankungen beim Abscheidegrad auszeichnet. Diese sind meist induziert durch wirbelschichtspezifische Schwankungen (z.B. durch Druckpulsationen) oder Temperaturschwankungen in den Reaktoren, welche ebenfalls durch druckinduzierte Schwankungen der Zirkulationsrate zwischen den Reaktoren zu erklären sind.

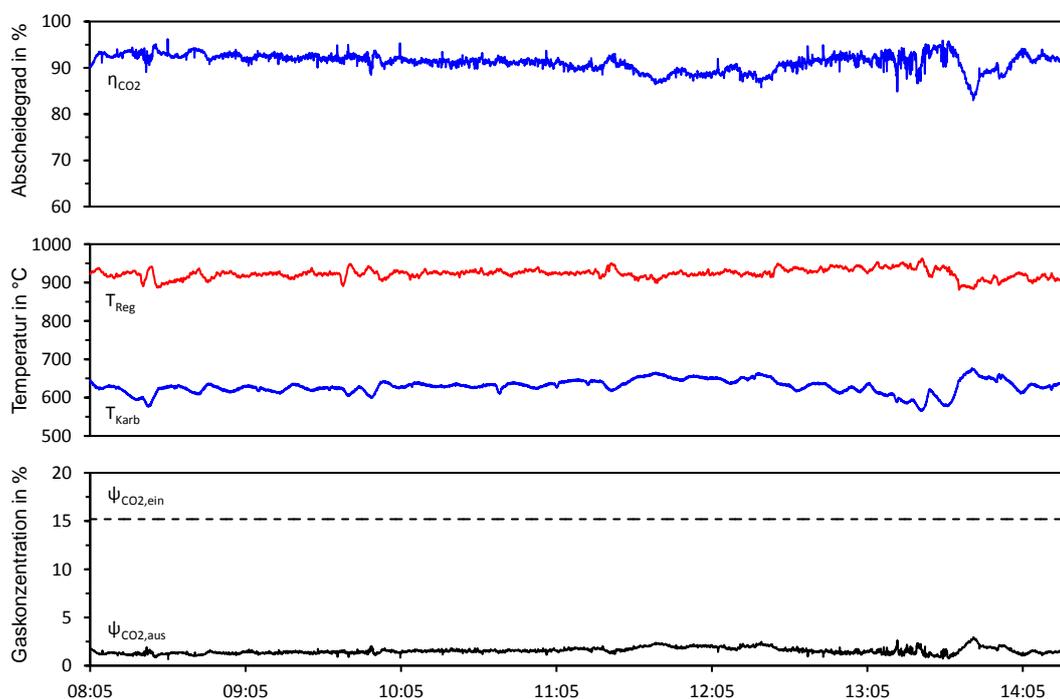


Abb. 5.2.: Stabiler Pilotanlagenbetrieb über 6 Stunden mit CO_2 -Abscheidegrad, Reaktortemperaturen sowie CO_2 -Eintritts- und Austrittskonzentration.

Im weiteren Verlauf sind etwas größere Schwankungen der Zirkulationsrate zu erkennen, welche durch den Anstieg der Karbonatortemperatur und einer gleichgewichtsbedingten Limitierung des Abscheidegrads zu erklären sind. Es ist zu beobachten, dass die Schwankungen des Abscheidegrads mit der Schwankungsamplitude der Temperaturen einhergehen. Gleichzeitig zeigt sich, dass sich Karbonator und Regenerator gegenseitig beeinflussen. Dies geht auf Schwankungen der Zirkulationsrate zurück, welche bei einem Anstieg zu einer Temperaturerhöhung im Karbonator aufgrund des Zustroms an heißem Bettmaterial führt. Gleichzeitig strömt mehr kühleres Bettmaterial vom Karbonator in den Regenerator und führt dort zu einem Temperaturabfall.

Mit diesen Ergebnissen wurde das Calcium-Looping-Verfahren zum Zeitpunkt der Untersuchungen weltweit erstmalig im Pilotmaßstab bei CO_2 -Abscheidegraden von über 90 % demonstriert [74].

5.3. Untersuchung und Charakterisierung des Karbonators

Der Karbonator stellt in Bezug auf die CO_2 -Abscheidung die wichtigste Komponente des Verfahrens dar. Ihm kommt deshalb eine zentrale Rolle bei der Verfahrenskarakterisierung zu. Um eine vom Regenerator unabhängige Untersuchung des Karbonators zu gewährleisten, wurde in den ersten Untersuchungen unter Luftbedingungen bei Temperaturen um 900°C kalziniert, was eine vollständige Regeneration des Sorbens ermöglichte. Alle dargestellten Versuchspunkte stellen stationäre Versuchspunkte dar, welche für mindestens 15-30 min konstant gehalten wurden und mit einer CO_2 -Eintrittskonzentration im Rauchgas von 15 Vol.-% durchgeführt wurden. Verschiedene Parameter des zu untersuchenden Systems sind zudem miteinander verkoppelt. Die Temperatur beispielsweise weist eine starke Kopplung mit der spezifischen Zirkulationsrate auf, sodass es, teils trotz zusätzlicher Karbonator Kühlung, nicht möglich ist alle Einflussparameter konstant zu halten. Eine Temperaturerhöhung geht aufgrund dessen meist mit einem geringen Anstieg der Zirkulationsrate einher. Bei einer nicht vermeidbaren Variation verschiedener Parameter ist diese für die jeweilige Untersuchung angegeben.

5.3.1. Einfluss der Temperatur auf die CO_2 -Abscheidung

Generell sollte beim Calcium-Looping-Verfahren eine möglichst hohe Karbonatortemperatur gewählt werden um die Temperaturdifferenz zwischen Karbonator und Regenerator zu minimieren. Dies reduziert den Energiebedarf zur Aufheizung des zirkulierenden Sorbensstroms im Regenerator und verbessert damit die Energieeffizienz des Verfahrens.

Die maximal mögliche Temperatur zur Erreichung eines hohen Karbonatorabscheidegrads von größer 90 % wird vom Gleichgewicht der Karbonatisierungsreaktion limitiert und liegt bei ca. 670°C (siehe Kapitel 2.2.2). Im Technikumsmaßstab wurde bereits gezeigt, dass die CO_2 -Abscheidung nah am Gleichgewicht möglich ist [52], [49]. Die Untersuchungen fanden jedoch meist in Parameterbereichen, z. B. bei sehr hohen spezifischen Zirkulationsraten statt, die für eine großtechnische Umsetzung aus energetischer Sicht nicht sinnvoll sind. Die Untersuchungen im Pilotmaßstab wurden dagegen mit dem Ziel durchgeführt realistische und energetisch sinnvolle Betriebsbereiche zu demonstrieren. Um dennoch eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus dem Technikumsmaßstab zu ermöglichen, wurde eine erste Versuchsreihe analog zu den Technikumsversuchen mit simuliertem trockenem Rauchgas durchgeführt.

Ob ein hoher Abscheidegrad in einem entsprechenden Temperaturbereich erreicht wird hängt, wie zuvor angemerkt, von weiteren Parametern ab, welche im Versuchsbetrieb bestmöglich konstant gehalten wurden. Dies soll nachfolgend veranschaulicht werden. Abbildung 5.3 zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe, welche unter vergleichsweise ungünstigen Rahmenbedingungen durchgeführt wurde, d. h. mit geringem spezifischen Karbonatorinventar und moderaten Zirkulationsraten, was eine beschränkte Verfügbarkeit von aktivem CaO für die Abscheidung bedeutet. Hieraus resultierten im Betrieb geringe Abscheidegrade zwischen 40 und 60 %, bei welchen das Temperaturverhalten (ohne Erreichen der Gleichgewichtslimitierung) anschaulich dargestellt werden kann. Mit steigender Temperatur steigt der CO_2 -Abscheidegrad, was auf die Verbesserung der Reaktionskinetik mit der Temperatur zurückzuführen ist.

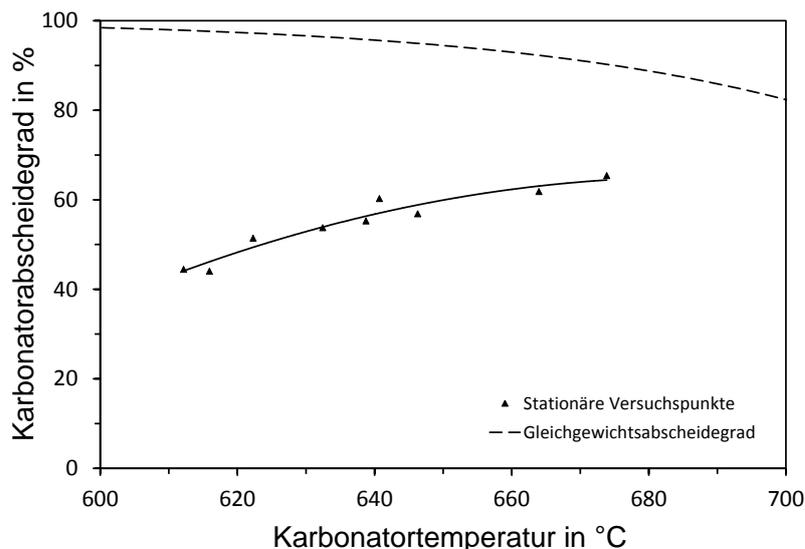


Abb. 5.3.: Stationäre Versuchspunkte des CO_2 -Abscheidegrads aufgetragen über die Karbonatortemperatur bei ungünstigen Abscheidebedingungen. Spezifisches Karbonatorinventar 20-30 min, spezifische Zirkulationsrate $6\text{-}8 \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$, spezifische Frischkalkzufuhr $0,09 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$.

Mit einer Erhöhung des spezifischen Karbonatorinventars, der spezifischen Zirkulationsrate und der Frischkalkzufuhr verbessert sich die Abscheidung deutlich (siehe Abbildung 5.4). Im Temperaturbereich um 650°C erreicht die Abscheidung ein Maximum von knapp 90 %. Oberhalb von ca. 660°C läuft die Reaktion in die Begrenzung durch das chemische Gleichgewicht der Karbonatisierungsreaktion. Der Abscheidegrad folgt der Gleichgewichtskurve. Im niedrigen Temperaturbereich fällt der Abscheidegrad ebenfalls ab, was durch eine verlangsamte Reaktionskinetik erklärbar ist. D. h. die Verfügbarkeit von aktivem CaO ist in diesem Temperaturbereich nicht ausreichend um bei gegebener Reaktionsgeschwindigkeit eine Abscheidung nahe am Gleichgewichtsabscheidegrad zu erreichen.

Angemerkt sei an dieser Stelle, dass diese Versuchsreihe mit simuliertem trockenem Rauchgas für die Demonstration eines realen Verfahrensbetriebs keine Relevanz hat, jedoch eine gute Vergleichsbasis für die nachfolgenden Versuche darstellt.

5.3.2. CO_2 -Abscheidung mit realem Rauchgas

Rauchgas aus der Verbrennung von Kohle enthält abhängig von der Kohleart (Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit, etc.) unterschiedliche Feuchteanteile. Dies liegt einerseits am Grad der Inkohlung und dem Anteil von flüchtigem Wasserstoff im Brennstoff und andererseits am Feuchtegrad der Kohle, wobei zwischen Inherentem- und Oberflächenwasser unterschieden wird. Der Feuchteanteil des Rauchgases kann sich dabei zwischen kleiner 5 Vol.-%, bei Verbrennung von Anthrazit, bis über 50 Vol.-%, bei der Verbrennung feuchter Braunkohlen bewegen. Abhängig von nachfolgenden Entschwefelungsverfahren (REA) stellen sich erneut unterschiedliche Feuchteanteile im Rauchgas ein. Verbreitete Werte in deutschen Kohlekraftwerken (vor oder nach Rauchgasentschwefelung) sind Werte zwischen 10 Vol.-% und 25 Vol.-% H_2O [201], [193] [26], [129].

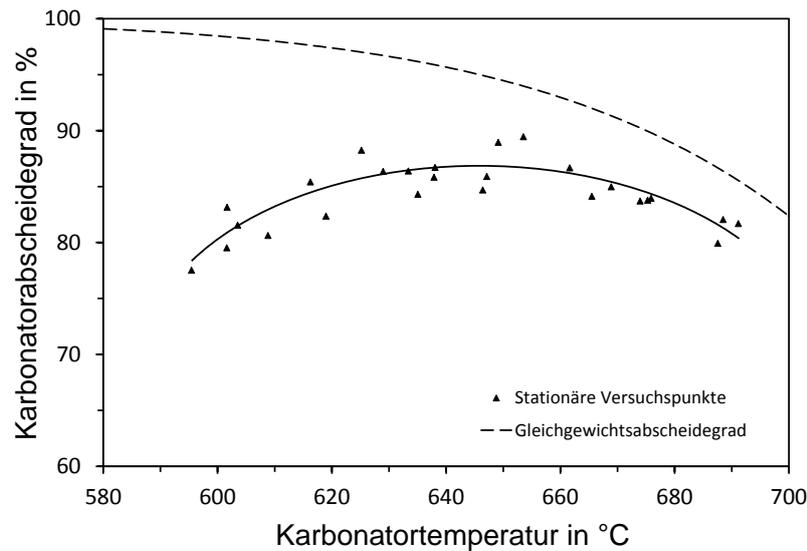


Abb. 5.4.: Stationäre Versuchspunkte des CO_2 -Abscheidegrads aufgetragen über die Karbonatortemperatur bei günstigen Abscheidebedingungen. Spezifisches Karbonatorinventar 50-70 min, spezifische Zirkulationsrate $8-12 \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$, spezifische Frischkalkzufuhr $0,35 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$.

Da zum Zeitpunkt dieser Arbeit die Frage nach der Integration von Calcium-Looping im Prozessfluss eines Kohlekraftwerks noch nicht geklärt war, bzw. Ergebnisse dieser Arbeit erst Antworten auf die weitere Notwendigkeit einer vorausgehenden Rauchgasentschwefelung geben sollen, wurde für die Untersuchung des Aspekts Rauchgasfeuchte ein pragmatischer Mittelwert von 15 Vol.-% Feuchte gewählt.

Der Feuchteanteil im Rauchgas bewirkt, bei der in Abbildung 5.5 dargestellten Versuchsreihe, eine deutliche Verbesserung des CO_2 -Abscheidegrads um ca. 20 %-Punkte im gesamten Temperaturbereich bei sonst vergleichbaren Prozessparametern. Wie bereits für trockenes simuliertes Rauchgas erkannt, steigt der Abscheidegrad mit der Temperatur weiterhin an. Eine verbesserte Reaktionskinetik der Karbonatisierung kann auch in diesem Fall als Begründung heran gezogen werden, da die Abscheidung nach wie vor nicht vom Gleichgewicht limitiert ist.

Abbildung 5.6 zeigt Ergebnisse zum Karbonatorabscheidegrad einer Versuchsreihe mit deutlich verbesserten Versuchsbedingungen. Im Vergleich zum simulierten trockenen Rauchgas ergibt sich für reales Rauchgas ein sehr hoher Abscheidegrad nah am Gleichgewichtsabscheidegrad über den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Eine interessante Feststellung ist, dass gerade im niedrigen Temperaturbereich eine deutliche Verbesserung der Abscheidung realisiert werden kann. Dies bedeutet, dass eine Verbesserung der Reaktionskinetik durch reales Rauchgas vor allem in diesem Bereich zum Tragen kommt, während die Kombination aus guter Kinetik und ausreichend aktivem CaO im hohen Temperaturbereich bereits ohne Feuchte ausreichend ist.

Hieraus lässt sich ableiten, dass zum Erreichen einer hohen Abscheidung im Temperaturzielbereich um 650-660 °C ein verringerter Aufwand möglich ist. Dies kann entweder zu einer geringeren spezifischen Zirkulationsrate, geringerer Frischkalkzufuhr oder auch eines reduzierten spezifischen Karbonatorinventars führen, was in jedem Szenario ener-

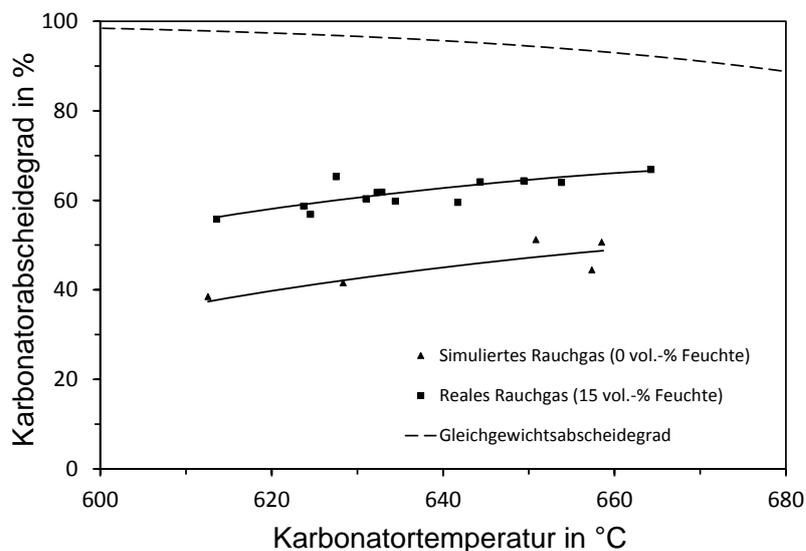


Abb. 5.5.: CO_2 -Abscheidegrad für Rauchgas mit 15 Vol.-% Feuchtegehalt im Vergleich mit simuliertem trockenem Rauchgas. Spezifisches Karbonatorinventar 20-35 min, spezifische Zirkulationsrate $4\text{-}8 \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$, spezifische Frischkalkzufuhr $0,09 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$.

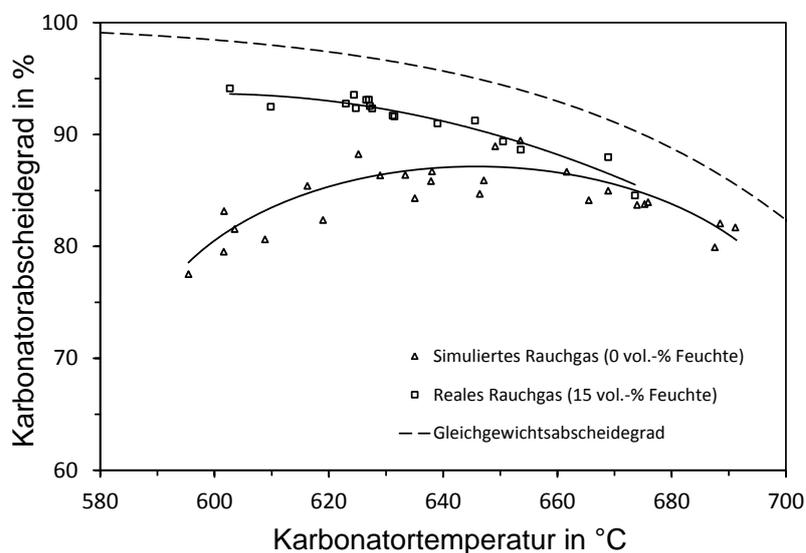


Abb. 5.6.: CO_2 -Abscheidegrad für Rauchgas mit 15 Vol.-% Feuchtegehalt im Vergleich mit simuliertem trockenem Rauchgas. Parameter reales Rauchgas: spezifisches Karbonatorinventar 50-70 min, spezifische Zirkulationsrate $5\text{-}10 \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$, spezifische Frischkalkzufuhr $0,35 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$.

getisches Verbesserungspotenzial für das Gesamtverfahren verspricht. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen [75], [74], wurden auch im Technikumsmaßstab weitere Untersuchungen durchgeführt welche die Mechanismen des Effekts weitergehend untersuchten [89], [88]. In Kapitel 5.5.2 werden darüber hinaus weitergehende Laboruntersuchungen mittels TGA zum Karbonatisierungsverhalten unter Wasserdampfatmosfera gezeigt.

5.3.3. Einfluss der spezifischen Sorbenszirkulationsrate

Die Zirkulation von Sorbens zwischen Karbonator und Regenerator ist für das Calcium-Looping-Verfahren von zentraler Wichtigkeit, da sie den Transport des für die CO_2 -Abscheidung benötigten frischen CaO in den Karbonator realisiert. Mit steigender spezifischer Zirkulationsrate erhöht sich, vollständige Kalzinierung vorausgesetzt, der Anteil an frisch kalziniertem CaO im Karbonatorbett. Die steigende Verfügbarkeit von CaO im Karbonator wirkt sich damit positiv auf die CO_2 -Abscheidung aus.

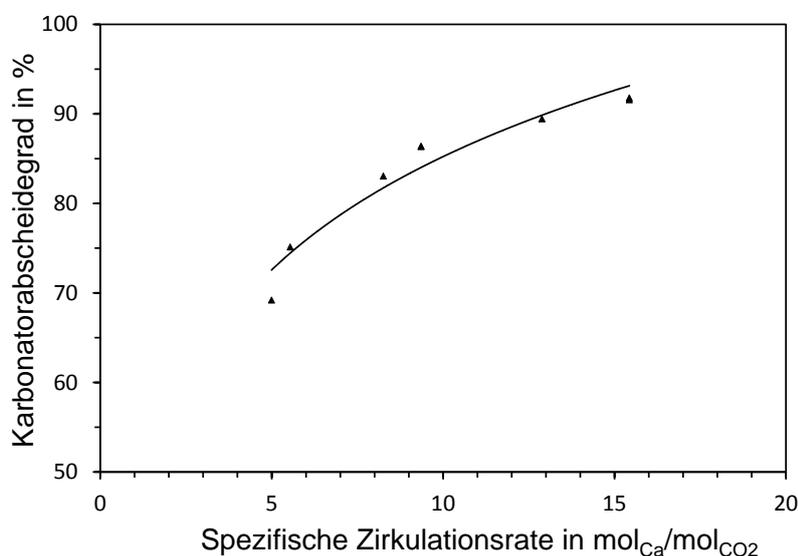


Abb. 5.7.: Verlauf der Abscheiderate in Abhängigkeit von der spezifischen Zirkulationsrate mit simuliertem, trockenem Rauchgas (15 Vol.-% CO_2). Karbonator-temperatur 620-660 °C, spezifisches Karbonatorinventar 40-60 min, spezifische Frischkalkzufuhr $0,35 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$.

Abbildung 5.7 zeigt diesen Zusammenhang deutlich bei einer Variation der spezifischen Zirkulationsrate zwischen 5 und 15 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$, ermittelt in einem vergleichsweise engen Temperaturfenster, mit simuliertem trockenem Rauchgas. Ziel der Untersuchungen im Pilotmaßstab war jedoch Betriebsbereiche zu realisieren, welche im industriellen Maßstab machbar und energetisch sinnvoll sind. Daraus leitet sich die Anforderung nach möglichst geringen spezifischen Zirkulationsraten mit Werten geringer als 10 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ ab. Dieser Betriebsbereich konnte mit realem Rauchgas erreicht werden, da der hierfür erforderliche höhere Karbonatisierungsgrad dank der verbesserten Reaktionskinetik erreicht werden konnte.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Es zeigt sich ein auf den ersten Blick widersprüchlicher Zusammenhang. Entgegen einem zu erwartenden Anstieg des Abscheidegrads mit der Zirkulationsrate, sinkt dieser mit zunehmender

Zirkulation. Bei näherer Betrachtung kann bei dieser Versuchsreihe jedoch aufgrund des bereits hohen Abscheideniveaus eine Limitierung durch das chemische Gleichgewicht erkannt werden, welche auf die Kopplung von Temperatur und Zirkulationsrate zurück geht.

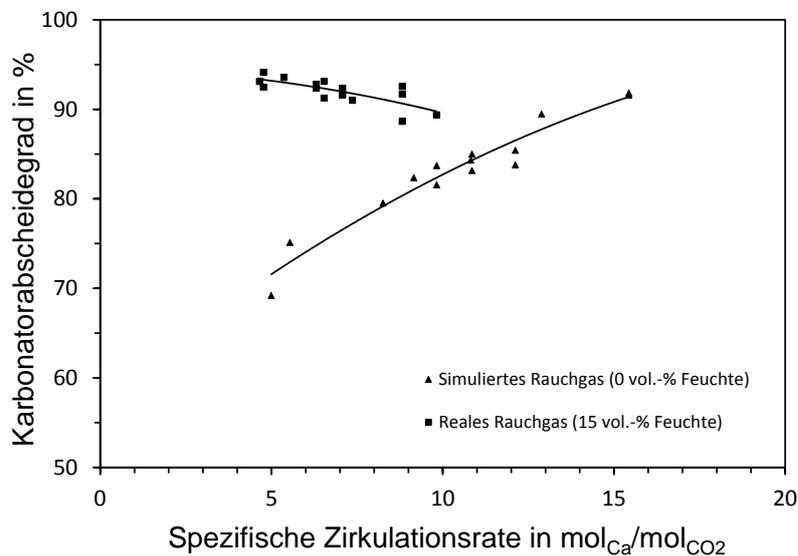


Abb. 5.8.: Einfluss der Rauchgasfeuchte (15 Vol.-%) auf die CO_2 -Abscheidung, aufgetragen über die spezifische Sorbenszirkulationsrate. Karbonator Temperatur $620\text{-}680\text{ }^\circ\text{C}$, spezifisches Karbonatorinventar 40-60 min, spezifische Frischkalkzufuhr $0,35\text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$.

Dieser Zusammenhang zeigt, dass bei ausreichender Verfügbarkeit von CaO im Karbonatorbett, guten Abscheidebedingungen im Reaktor, hoher Reaktionskinetik und einem damit verbundenen hohen Karbonatisierungsgrad des Sorbens die Zirkulationsrate an Einfluss verliert. Diese liegt im vorliegenden Fall bei weniger als $5\text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ was einen aus energetischer Sicht sehr effizienten Prozessbetrieb darstellt.

Mit Blick auf die gewählte Frischkalkzufuhr wird jedoch deutlich, dass in diesem Bereich noch eine Optimierung des Betriebs erforderlich ist. Die spezifische Frischkalkzufuhr wird deshalb in Kapitel 5.3.5 detailliert betrachtet. Angemerkt werden kann hier jedoch, dass ein solcher Betriebspunkt für den Einsatz im Zementbereich sehr gut geeignet wäre, da das verbrauchte Sorbens unmittelbar als Ausgangsprodukt für die Zementherstellung eingesetzt werden kann.

5.3.4. Einfluss des spezifischen Karbonatorinventars

Das spezifische Karbonatorinventar, als Verhältnis aus molarem Sorbensinventar des Karbonators n_{Ca}^{K} und dem molaren CO_2 -Strom zum Karbonator $\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{RG}}^{\text{K, ein}}$, wird in Minuten angegeben und kann anschaulich auch als CO_2 -Verweilzeit im Reaktorbett interpretiert werden.

Der Einfluss des spezifischen Karbonatorinventars ist in Abbildung 5.9 für alle gemessenen Versuchspunkte mit realem Rauchgas dargestellt. Es zeigt sich darin eine breite Streuung des Abscheidegrads, was auf die Freiheitsgrade aller übrigen Prozessparameter zurückzuführen ist. Die dargestellte Wolke an Versuchspunkten zeigt dennoch

einen klaren, mit dem Reaktorinventar ansteigenden, Trend für die CO_2 -Abscheidung auf. Ab einem spezifischen Karbonatorinventar von ca. 50 min konnte zuverlässig ein Karbonatorwirkungsgrad von 90 % erreicht werden. Unterhalb von 40 min sinkt die Abscheidung zunehmend ab. Im Bereich von 40-50 min existiert nur eine geringe Anzahl Versuchspunkte. Ausgehend von einem kontinuierlich ansteigenden Verlauf wird ein ausreichender Abscheidegrad ab einem Inventar von ca. 40 min angenommen. Für die Auslegung zukünftiger Calcium-Looping-Anlagen wird jedoch aufgrund der geringen Datenverfügbarkeit in diesem Fenster ein spezifisches Reaktorinventar von ca. 50 min, ab dem zuverlässig CO_2 -Abscheidegrade von 90 % erreicht wurden, als sicherer Mindestwert empfohlen.

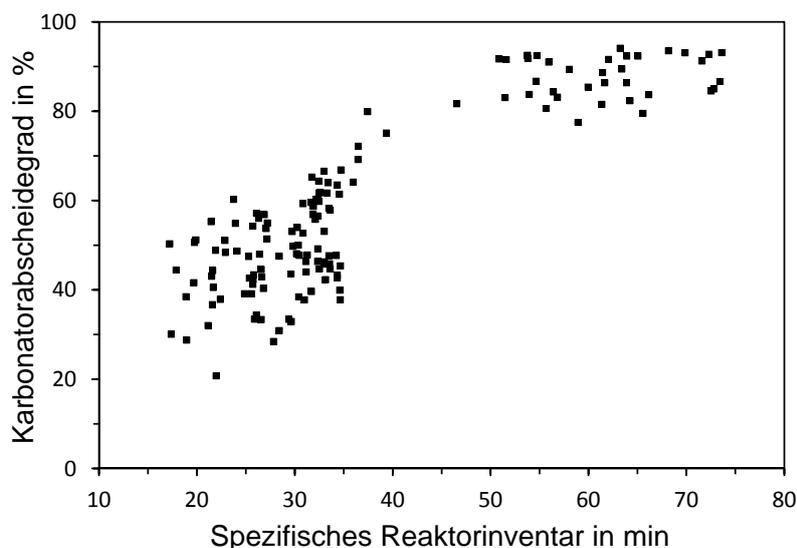


Abb. 5.9.: Abhängigkeit der CO_2 -Abscheidung vom spezifischen Reaktorinventar.

Eine detailliertere Auswertung des Prozessverhaltens ist in Abbildung 5.10 dargestellt, welche den CO_2 -Abscheidegrad als Funktion der spezifischen Zirkulationsrate für verschiedene spezifische Karbonatorinventare herausarbeitet. Trotz verschiedenartiger Karbonortypen mit unterschiedlichen Fluidisierungsregimen zeigen die jeweiligen Kurven zueinander einen, nach der Theorie erwarteten, parallelen Verlauf. Der Abscheidegrad steigt jeweils mit der spezifischen Zirkulationsrate an. Gleichzeitig ergibt sich ein gestufter Verlauf der Einzelkurven, welche sich mit steigendem spezifischen Karbonatorinventar hin zu höheren Abscheidegraden und geringeren spezifischen Zirkulationsraten verschieben. Diese Ergebnisse stellen einen wichtigen Baustein für die Verfahrensoptimierung dar. Ziel von Optimierungsbestrebungen ist es hohe Abscheideraten bei möglichst geringen Zirkulationsraten und Reaktorinventar zu erreichen.

Dass die Ergebnisse trotz erreichter hoher Abscheidegrade auch Verbesserungspotential aufzeigen, zeigt ein Blick auf die erreichten Abscheidegrade im CFB-Reaktor (ebenfalls Abbildung 5.10). Zwar ist aufgrund des im CFB geringen spezifischen Reaktorinventars eine geringere CO_2 -Abscheidung zu erwarten, jedoch konnten mit dem CFB-Karbonator auch in weiteren Versuchen lediglich CO_2 -Abscheidegrade von etwas über 80 % erreicht werden. Dieses Ergebnis entsprach nicht den Erwartungen, die an den CFB-Reaktor gestellt wurden. Offensichtlich konnte in den durchgeführten Versuchen

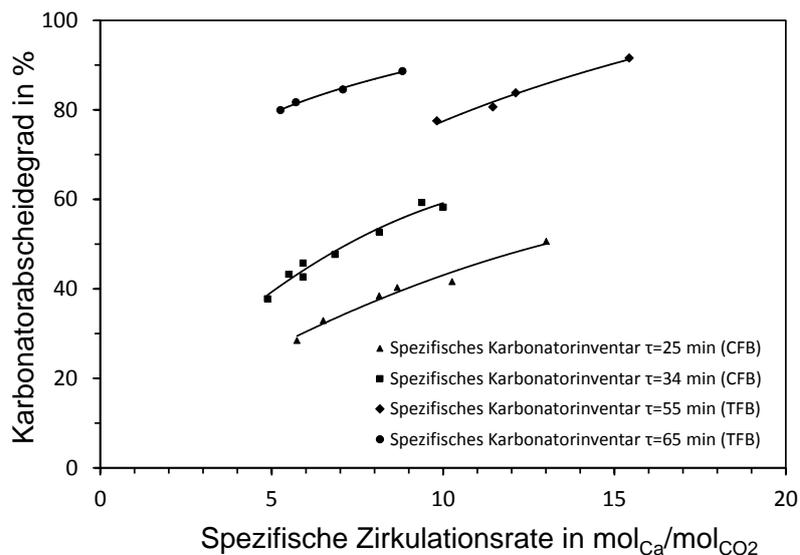


Abb. 5.10.: CO₂-Abscheidegrad aufgetragen über die spezifische Zirkulationsrate für verschiedene spezifische Karbonatorinventare. Karbonatortemperatur 620-680 °C.

kein guter Gas-Feststoff-Kontakt, wie er in CFB-Reaktoren eigentlich typisch ist, hergestellt werden. Eine Analyse der Ursachen erbrachte hierzu einige aufschlussreiche Ergebnisse zu den Defiziten im Betrieb des zirkulierenden Reaktors.

Schon die Auswertung des hydrodynamischen Verhaltens in Abbildung 4.1 zeigte für den CFB-Reaktor eine untypische Expansion des Reaktorbettes über die Reaktorhöhe. Als Grund hierfür wurde die zur Bindung von Sorbens im Karbonator gedachte Erweiterung im unteren Reaktorsegment erkannt. Dieser Effekt wurde durch die Maßnahme zwar erreicht, es wurde jedoch auch aufgrund dieser Maßnahme zu wenig Sorbens in den oberen Teil des Reaktors transportiert, wodurch letztlich gerade im Riser ein zu geringer Anteil an CO₂-Abscheidung vermutet wird. Vergleichsweise hohe Druckschwankungen, speziell im unteren Segment des Karbonators, deuten zugleich auf ein stark blasenbildendes Fluidisierungsverhalten hin, welches gleichzeitig als Erklärung für eine geringe Abscheidung im dichten Bett dient.

Eine weiterführende Untersuchung von Bettproben aus dem Bodenbereich des Karbonators ließ darüber hinaus einen hohen Anteil grober Sorbens- und Aschepartikel erkennen. Die Querschnittserweiterung am Reaktorboden trug somit aufgrund der dort vorherrschenden reduzierten Fluidisierungsgeschwindigkeit zu einer Klassierung und Anreicherung schwerer, teils inerte grober Aschepartikel bei. Es wird deshalb rückblickend davon ausgegangen, dass das tatsächliche spezifische Sorbensinventar, welches aktiv an der Abscheidung teilnimmt, um bis zu 20 % geringer war als das anhand von Fluidisierungsdruckverlusten berechnete Inventar. Dieser Anteil an Inertmaterial konnte anhand von zusätzlichen Proben bestimmt werden, die am Kampagnenende genommenen wurden. Innerhalb des Versuchsbetriebs wurden Karbonatorproben nur am jeweiligen Siphon genommen, welcher durch den Reaktorausstrag gespeist wird.

Grobe Sorbenspartikel nehmen aufgrund ihrer hydrodynamischen Trägheit ebenfalls nur zu einem reduzierten Anteil an der Gesamtzirkulation teil. Auch hierdurch reduziert

sich die Abscheidefähigkeit des Bettmaterials im dichten Bett, da grobe Partikel weniger effektiv abscheiden und bei geringerem Zirkulationsanteil höher karbonatisiert sind. Diese Vermutung konnte jedoch von Analysen nicht belegt werden. Auch ein Umbau des Karbonators für verbesserte Fluidisierungsbedingungen war innerhalb dieser Arbeit nicht möglich.

An dieser Stelle sollen einige Möglichkeiten aufgezeigt werden die Effektivität der Abscheidung mit dem vorhandenen zirkulierenden Karbonator in zukünftigen Versuchskampagnen zu verbessern:

- (i) Die Verwendung von Sorbens mit einem engen Partikelgrößenspektrum kann eine Klassierung der Sorbenspartikel im Karbonatorboden reduzieren.
- (ii) Ein kontinuierlicher Abzug von Sorbens am Karbonatorboden kann die Anreicherung von groben Aschepartikeln minimieren.
- (iii) Eine Verringerung der verwendeten Sorbenspartikelgröße auf ein Partikelgrößenspektrum von 150-300 μm erleichtert die Bettexpansion und sollte Blasenbildung im Bodenbereich reduzieren. Wird eine ausreichend hohe Fluidisierungsgeschwindigkeit verwendet, sollte sich eine Klassierung der Partikel vermeiden lassen. Gleichzeitig erhöht sich die aktive spezifische Oberfläche, was sich ebenfalls positiv auf das Abscheideverhalten auswirkt.
- (iv) Bei Nichterfolg beider Maßnahmen sollte die Querschnittserweiterung rückgebaut und die negativen Effekte damit beseitigt werden.

5.3.5. Einfluss der spezifischen Frischkalkzufuhr

Die in einem schnellen, kinetisch limitierten Reaktionsbereich verfügbare Sorbenskapazität spielt für die Güte der CO_2 -Abscheidung eine zentrale Rolle. Die Degradation des Sorbens über die Zeit und Zyklenzahl wirkt sich im Prozessbetrieb kapazitätsmindernd auf das Reaktorinventar aus (siehe Kapitel 5.5.2). Aus diesem Grund wird dem Prozess kontinuierlich frischer Kalkstein zugegeben, um das Kapazitätsniveau des Sorbens auf einem ausreichend hohen Niveau zu halten. Die detaillierte Untersuchung der Sorbenskapazität und deren Einfluss auf die CO_2 -Abscheidung stellte eine sehr aufwendige und zeitintensive Herausforderung im Prozessbetrieb dar, da sich ein stationärer Sorbenszustand sehr langsam ausbildet. Es wird im Allgemeinen angenommen, dass das Reaktorbett mindestens einmal komplett ausgetauscht werden sollte, um einen stationären Bettzustand zu erreichen. Abhängig von der Frischkalkzufuhr ergeben sich für die Pilotanlage Betaaustauschzeiten von Stunden bis zu Tagen. Aus diesem Grund konnte die Frischkalkzufuhr als Parameter innerhalb dieser Arbeit nicht speziell untersucht werden.

Anhand der Gesamtzahl an Versuchspunkten können dennoch Aussagen über die Auswirkung der Frischkalkzufuhr auf den Versuchsbetrieb getroffen werden. Abbildung 5.11 zeigt den gemessenen Abscheidegrad in Abhängigkeit der spezifischen Frischkalkzufuhr für alle verfügbaren stationären Versuchspunkte. Als stationär wird hierbei der Zustand konstanter Betriebsparameter wie Temperaturen, Gaszusammensetzungen, Bettinventar und Zirkulation bezeichnet, aufgrund seines trägen Verhaltens jedoch nicht

der Zustand des Sorbens selbst. Da der Parameter Frischkalkzufuhr im Versuchsbetrieb über lange Zeiträume konstant gehalten wurde kann aber davon ausgegangen werden, dass ein Hauptteil der Versuchspunkte bei konstanten Sorbensbedingungen statt gefunden hat und die Ergebnisse eine gute Indikation darstellen. Als wesentliche Erkenntnis zeigt sich, dass hohe Abscheidegrade sowohl bei hoher als auch bei geringer spezifischer Frischkalkzufuhr erreicht werden können. Dies ist vor allem für Versuchspunkte mit realem Rauchgas im turbulent betriebenen Karbonator der Fall. Beide Faktoren beeinflussten die Abscheidung positiv.

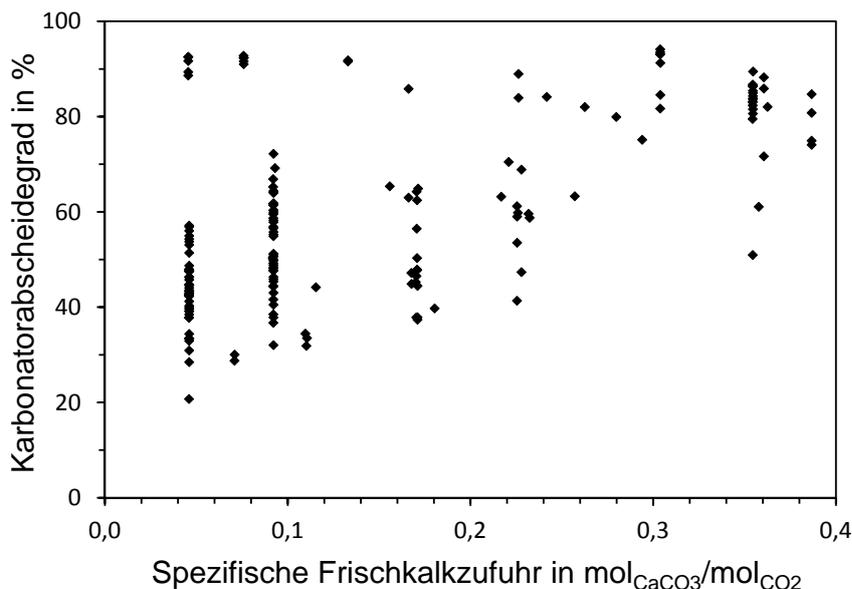


Abb. 5.11.: Abhängigkeit des CO_2 -Abscheidegrads von der spezifischen Frischkalkzufuhr aller stationären Versuchspunkte.

Im Weiteren ist zu erkennen, dass die jeweils minimalen Abscheidegrade mit steigender Frischkalkmenge steigen und die CO_2 -Abscheidung damit verbessern. Schlussfolgernd kann aus dieser einfachen Untersuchung die Erkenntnis abgeleitet werden, dass zum Erreichen einer hohen CO_2 -Abscheidung auch geringe spezifische Frischkalkraten möglich sind. Es soll an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen werden, dass für die verwendeten Versuchspunkte zum Teil kein stationärer Sorbenszustand erreicht war. Speziell gilt dies für Punkte unmittelbar nach der Umstellung der Frischkalkrate oder unmittelbar nach Befüllen der Anlage. Aufgrund dieser Unsicherheiten wird angeraten das Langzeitsorbensverhalten zukünftig noch detaillierter zu untersuchen.

5.3.6. Auswirkung von Schwefel aus Brennstoff und Rauchgas

Analog zur thermischen Deaktivierung über die Zyklenzahl erfolgt durch die Einbindung von Schwefel in das Sorbens eine irreversible Deaktivierung durch Calciumsulfatbildung (siehe Kapitel 2). Untersuchungen von Arias konnten zeigen, dass diese Art der Deaktivierung zum Teil in Sorbensschichten erfolgt, welche nicht zur schnellen Reaktion mit CO_2 beitragen [14]. Hierdurch erfährt das Sorbens zwar eine zusätzliche Deaktivierung, die CO_2 -Kapazität sinkt jedoch nicht unter ein residuales Minimum. Welchen

Wert die Sorbenskapazität im stationären Betrieb annimmt, hängt von den Betriebsbedingungen ab. Wesentliche Einflussparameter sind die spezifische Frischkalkmenge sowie die durch Rauchgas zugeführte oder prozessintern durch Kohleverbrennung freigesetzte Schwefelmenge.

In dieser Versuchsreihe wurde davon ausgegangen, dass ein Rauchgas zuvor bereits eine Rauchgasentschwefelung (REA) durchlaufen hat. Diese Annahme erscheint nach derzeitigem Kenntnisstand auch aus Betreibersicht sinnvoll, da Entschwefelungsanlagen an Bestandskraftwerken bereits existieren. Damit kann in diesen Versuchen die Deaktivierung des Sorbens durch Schwefel ausschließlich anhand der zur Kalzinierung verbrannten Kohle bilanziert werden. Innerhalb der Pilotversuche wurde die kolumbianische Kohle „El Cerrejon“ mit einem Schwefelgehalt von 0,5 Gew.-% verwendet.

Aufgrund der langsamen Anreicherung von Schwefel als CaSO_4 im gesamten Anlageninventar ist dieser Versuch auf mehrere Stunden ausgelegt. Abbildung 5.12 zeigt eine ca. 6-stündige Versuchsphase mit dem zirkulierenden Karbonator, in welcher die Zufuhr von frischem Kalkstein vorübergehend unterbrochen wurde. Getrieben durch die zunehmende Einbindung von SO_2 sinkt der Abscheidegrad von Werten zwischen 65 und 70 % über die Versuchszeit um ca. 15 % auf Werte zwischen 50 und 55 %. Schwankungen im Versuchsverlauf sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf betriebliche Aspekte mit dem gekoppelten Wirbelschichtsystem zurückzuführen und können z.B. durch Fluktuationen der Zirkulationsrate entstehen.

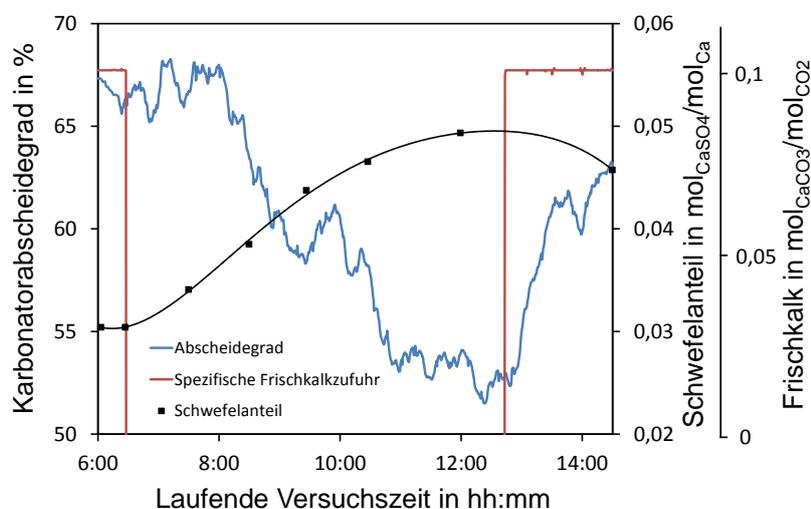


Abb. 5.12.: Einfluss von Schwefel auf die CO_2 -Abscheidung durch Sorbensdeaktivierung aufgrund von CaSO_4 -Bildung bei zwischenzeitlicher Abschaltung der Frischkalkzugabe. Gemessener Schwefelanteil in Sorbensproben und CO_2 -Abscheiderate dargestellt über 6 Stunden Versuchszeit.

Auffällig am Verlauf des CO_2 -Abscheidegrads ist der um ca. 1,5 Stunden verzögerte Abfall des Abscheidegrads. Dies lässt auf eine entsprechende Trägheit schließen, welche dann gegeben wäre, wenn genügend freies aktives CaO zur Aufrechterhaltung des vorliegenden Abscheideniveaus zur Verfügung steht. Die Untersuchung von Sorbensproben, welche regelmäßig aus dem Bett entnommen und später im Labor analysiert wurden, zeigen eine kontinuierliche Zunahme des CaSO_4 -Anteils im Bett. Zum En-

de der 6-stündigen Versuchsperiode verlangsamt sich die Zunahme des CaSO_4 -Anteils geringfügig. Hieraus ergeben sich zwei Fragen. (i) Wird aufgrund einer zunehmenden Sättigung weniger SO_2 vom Sorbens eingebunden? Diese Frage lässt sich durch Auswertung der gasseitigen SO_2 -Konzentrationen ausschließen, welche über den gesamten Versuchsverlauf unterhalb der Nachweisgrenze des Gasanalysators lagen. (ii) Wird aufgrund von Abrieb CaSO_4 über die Feststoffphase aus dem Reaktorsystem ausgetragen? Diese Vermutung setzt voraus, dass SO_2 sich überwiegend an der Oberfläche der Sorbenspartikel einbindet und somit im Partikelabrieb ein erhöhter CaSO_4 Anteil enthalten ist. Die Analyse von Flugstaub aus den Filtern des Abgasstrangs zeigt, dass die Konzentrationen von Schwefel im Flugstaub tatsächlich erhöht ist, ca. um einen Faktor von 2,5 gegenüber dem Reaktorinventar. Ob dieser Effekt jedoch einen signifikanten positiven Einfluss auf die CO_2 -Abscheidung hat, bleibt eine Frage für spätere Erprobungen, z.B. im Rahmen eines kommerziellen Pilotanlagenbetriebs.

5.3.7. Prozesstechnischer Vergleich zwischen Technikums- und Pilotmaßstab

Zur Einordnung und Bewertung der Ergebnisse soll an dieser Stelle ein Vergleich zur Arbeit von Charitos gezogen werden. Charitos legte mit seinen Untersuchungen am elektrisch beheizten, dual zirkulierenden Wirbelschichtsystem mit einem simulierten Rauchgasäquivalent von 10 kW_{th} entscheidende Grundlagen für die Entwicklung von Calcium-Looping [52]. Zur Bewertung der Ergebnisse und Berechnung der Abscheideeffizienz schlug Charitos ein Modell vor, welches den Abscheidegrad anhand des aktiven spezifischen Karbonatorinventars berechnet. Das aktive spezifische Karbonatorinventar definiert sich entsprechend Gleichung 2.19 durch den Anteil aktiver Sorbenspartikel, die im kinetisch limitierten Reaktionsbereich reagieren f_{act} , dem spezifischen Karbonatorinventar τ sowie der mittleren Sorbenskapazität \bar{X}_{Max} (siehe Kapitel 2.6).

Die Darstellung des Karbonatorabscheidegrads als Funktion des aktiven spezifischen Karbonatorinventars wurde von Charitos als Bewertungsmethode des Abscheidegrads herangezogen, da sie eine Vielzahl an Parametern vereint. Dabei verhält sich der normierte Karbonatorabscheidegrad mit der aktiven Raumzeit zuerst stark ansteigend und flacht im Bereich hoher Abscheidegrade ab, was anschaulich den prozesstechnischen Aufwand zum Erreichen einer hohen Abscheidung im Bereich 80-95 % widerspiegelt.

Abbildung 5.13 zeigt die modellierten Ergebnisse aus dem Technikumsmaßstab für einen zirkulierenden und für einen stationären Wirbelschichtreaktor, sowie die realen und modellierten Ergebnisse der Abscheidung aus dem Pilotanlagenbetrieb. Die normierten Abscheidegrade der Pilotanlage liegen dabei oberhalb der Technikumsanlage. Zurückgeführt wird dies hauptsächlich auf verbesserte Reaktionsbedingungen im Reaktorbett mit intensiverem Kontakt von Sorbens und CO_2 aufgrund geringerer Dominanz von Wandeffekten, wie sie im Technikumsmaßstab vorherrschen [52].

Die Modellierung nach Charitos (Gleichung 2.16) liefert gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Abscheidegraden beider Karbonatortypen. Die Spreizung der experimentellen Werte um die Modellkurve zeigt jedoch auch Grenzen des Modells auf. Während im Technikumsmaßstab eine Karbonatisierung des Sorbens über den kinetisch limitierten Bereich (X_{Max}) hinaus überwiegend nicht auftrat, ist dies an der

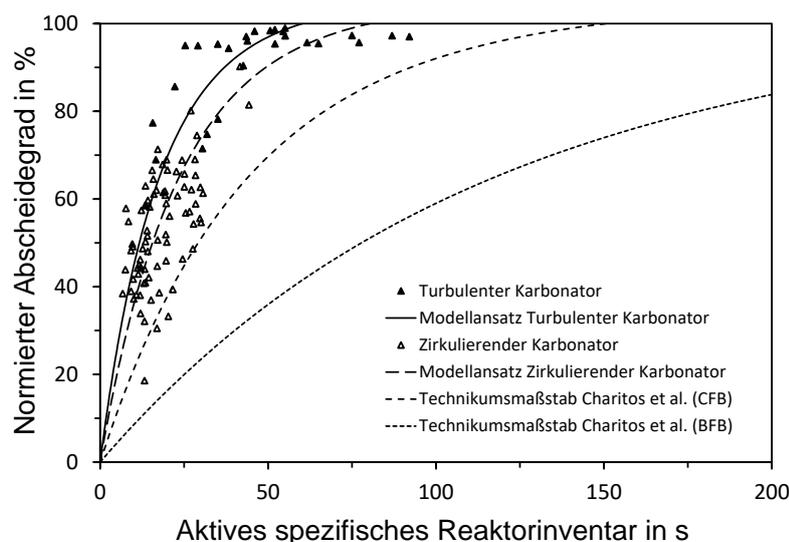


Abb. 5.13.: Normierter Abscheidegrad als Funktion des aktiven spezifischen Reaktorinventars. Vergleich der stationären Versuchspunkte des turbulenten Karbonators mit dem zirkulierenden Karbonator sowie mit den Ergebnissen aus dem Technikumsmaßstab von Charitos [52].

Pilotanlage bei hohem Reaktorinventar und geringen Zirkulationsraten der Fall. Es wird angenommen, dass eine verbesserte Gasdiffusion aufgrund des Wasserdampfanteils im Rauchgas eine schnellere Karbonatisierung ermöglicht, wodurch eine anteilige Karbonatisierung auch im diffusionslimitierten Regime ablaufen kann (siehe Kapitel 5.5.2). Diese Reaktionsanteile berücksichtigt das Modell nach Charitos nicht, wodurch Messpunkte deutlich oberhalb der Modellkurve auftreten können.

Überraschend scheint, dass mit dem turbulenten Karbonator eine geringfügig bessere Abscheidung erzielt wird als im zirkulierenden Reaktor. Dies muss jedoch auf die bereits früher thematisierte Auslegungscharakteristik des zirkulierenden Karbonators zurück geführt werden, welcher aufgrund der Durchmessererweiterung im unteren Reaktorbereich keinen optimalen Gas-/Feststoffkontakt aufweist, gleichzeitig aber einen großen Anteil des Gesamtreaktorinventars bindet. Deshalb kommt der eigentliche Vorteil einer größeren Reaktorhöhe mit erhöhter Gas-/Feststoffkontaktzeit nicht so zum Tragen wie dies bei zirkulierenden Wirbelschichten im allgemeinen zutrifft. Zudem fördert diese Auslegung die Klassierung des Systeminventars mit Anreicherung grober Sorbens- und Aschepartikel, die nicht an der Reaktion teilnehmen.

Im turbulenten Reaktor hingegen wird aufgrund einer vorteilhaften Düsenkonstruktion eine sehr gute Durchmischung von Gas und Feststoff angenommen. Seine theoretischen Nachteile aufgrund von geringerem Gas-/Feststoffkontakt gleicht der turbulente Reaktor, wie innerhalb der Versuche gezeigt, insbesondere auch durch seine erhöhte Flexibilität hinsichtlich Reaktorinventar und Rauchgasvolumenstrom aus. Steht also der flexible Betrieb eines Kraftwerks im Vordergrund ist die CO_2 -Abscheidung mit turbulentem Regenerator dem zirkulierenden System sogar vorzuziehen.

5.4. Untersuchung des Regenerators

Der Regenerationsreaktor erfüllt für das Calcium-Looping-Verfahren eine grundlegende Aufgabe, indem er für die Kalzinierung und Bereitstellung von frisch kalziniertem Sorbens für den Karbonator sorgt. Verläuft die Kalzinierung unvollständig, sinkt in der Konsequenz der Anteil an aktivem Sorbens im Karbonatorbett und verschlechtert die CO_2 -Abscheidung. Abbildung 5.14 zeigt in einer Übersicht alle Versuchspunkte und verbindet dabei den CO_2 -Abscheidegrad mit dem Sorbenskalzinierungsgrad. Es zeigt sich deutlich, dass ein hoher Abscheidegrad nur bei hohem Kalzinierungsgrad, dem Verhältnis aus Karbonatisierung vor und nach der Kalzinierung, erreicht wird.

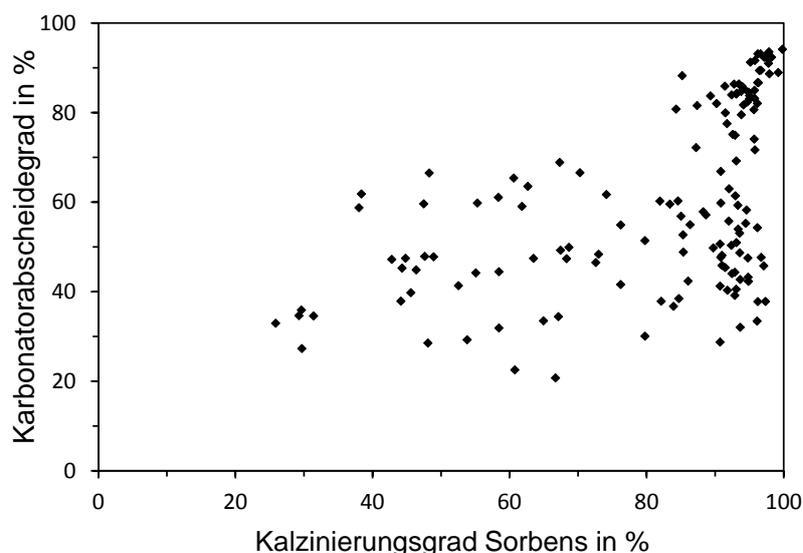


Abb. 5.14.: Zusammenhang zwischen dem CO_2 -Abscheidegrad und dem Kalzinierungsgrad des Sorbens nach der Regeneration im Oxy-Fuel-Betrieb.

Ausgehend von dieser Erkenntnis wurde der Regenerationsprozess, speziell für die Oxy-Fuel-Regeneration, detailliert untersucht. Gegenstand der Untersuchungen war es grundlegende Daten zur Regeneratorauslegung zu erarbeiten. Die Hauptziele waren zum einen eine vollständige Kalzinierung ohne Limitierung für den Gesamtprozess zu ermöglichen und zum anderen einen hochkonzentrierten CO_2 -Strom durch Sauerstoffverbrennung mit geringem nachfolgenden Aufbereitungsaufwand zu erreichen.

5.4.1. Oxy-Fuel-Verbrennung mit Rauchgasrezirkulation

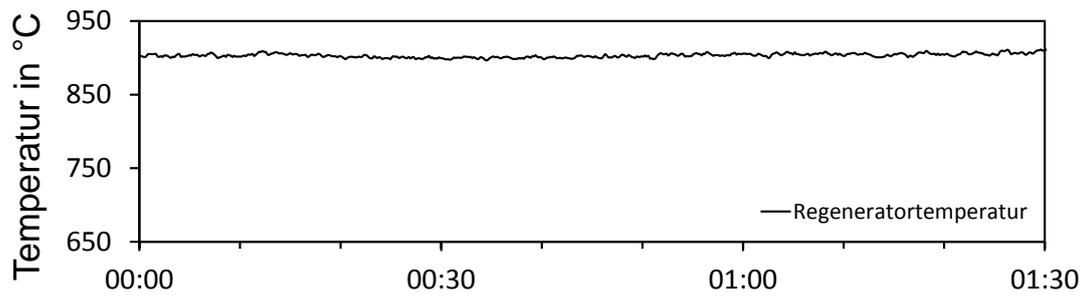
Im Calcium-Looping-Betrieb konnte eine sehr gute Betriebsstabilität des Regenerators erreicht werden, welcher im Oxy-Fuel-Betrieb mit teilweiser Rezirkulation des CO_2 -Stroms betrieben wird. Mit dieser Funktion ist die Pilotanlage des IFK die weltweit einzige Anlage die im Regenerator Verbrennungsbedingungen abbildet, wie sie auch im industriellen Maßstab dargestellt werden. Die Stabilität der Verbrennung kann anschaulich in Abbildung 5.15 (a) durch einen sehr stabilen Temperaturverlauf aufgezeigt werden. In Kombination mit einem homogenen Temperaturprofil ohne Temperaturspitzen über die Reaktorhöhe, wie in Kapitel 4.2.4 in Abbildung 4.5 gezeigt, kann eine sehr schonende Kalzinierung des Sorbens erreicht werden.

Sehr homogene Konzentrationsverläufe des Regeneratorgases weisen darüber hinaus ebenfalls auf einen sehr stabilen Verbrennungsbetrieb hin. Von besonderer Bedeutung für die Kalzinierung ist dabei der Wasserdampfanteil von ca. 20-30 Vol.-%, welcher sich durch die Rezirkulation des CO₂-Stroms ergibt (siehe Abbildung 5.15, b). Dieser senkt den CO₂-Partialdruck im Reaktorsystem auf ca. 70-80 mbar bei atmosphärischer Betriebsweise und wirkt sich damit positiv auf die Kalzinierung des Sorbens aus. Desweiteren sind die übrigen Gaszusammensetzungen im Reaktoraustrittsbereich gegeben. Der Stickstoff- bzw. Argonanteil liegt aufgrund der geringen Stickstoffanteile im Brennstoff und der geringen Stickstoff/Argon Anteile im technischen Sauerstoff (Reinheitsklasse 2.5) bei ca. 1,6 Vol.-%. Anhand der Kohlenmonoxidkonzentration kann auf einen guten Ausbrand des Brennstoffs geschlossen werden. Der Restsauerstoffgehalt im CO₂ mit 5,1 Vol.-% kann zukünftig noch verringert werden, um die CO₂-Qualität sowie den Aufwand für die Konditionierung weiter zu verringern. Da der Restsauerstoffgehalt jedoch den Ausbrand und damit die Kohlenmonoxidbildung direkt beeinflusst stellt dies eine Optimierungsaufgabe dar.

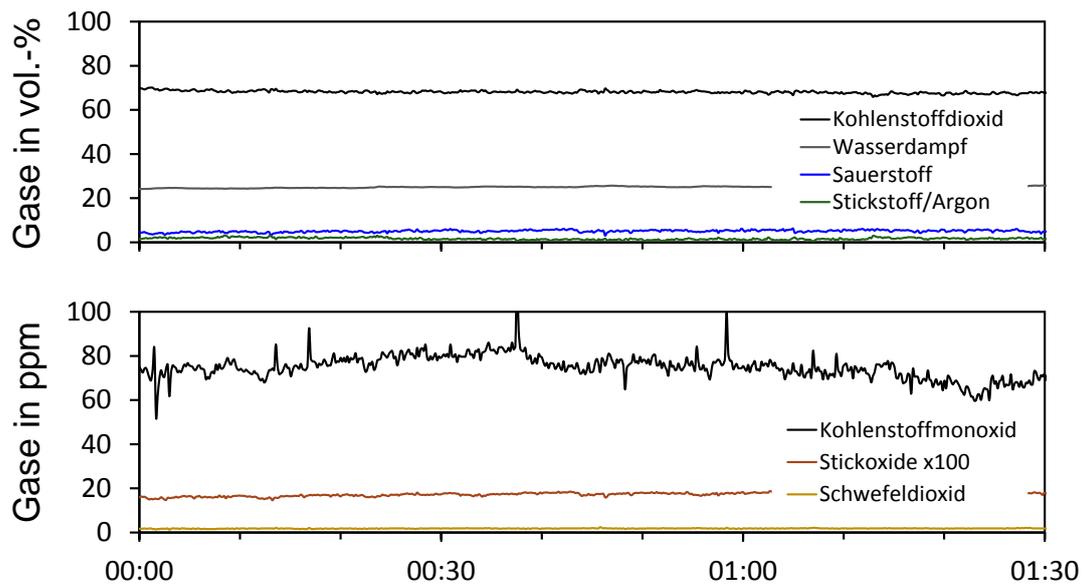
Für die Speicherung wird der Wasserdampfanteil im Abgas nachfolgend kondensiert und das CO₂ getrocknet. Darüber hinaus müssen korrosive Komponenten wie SO₂ und NO_x aber auch der Sauerstoff- und Kohlenmonoxidgehalt reduziert werden, um Korrosion in der Transportinfrastruktur zu vermeiden. Unter Abbildung 5.15 (c) sind die trockenen Gasaustrittskonzentrationen des Karbonators dargestellt, welche besonders für die weitere Verwendung des CO₂-Stroms relevant sind. SO₂ im CO₂-Strom stellt für das Calcium-Looping-Verfahren kein Problem dar. Durch die Präsenz großer Mengen an CaO im Kalzinierer kann davon ausgegangen werden, dass SO₂ zumindest bis zur Nachweisgrenze der Messtechnik abgeschieden wird. Der im System erfasste SO₂-Anteil von 2,4 ppm liegt dabei unter der Detektionsgrenze des Messgeräts, weshalb nicht genau gesagt werden kann, ob es sich hierbei um einen real gemessene Wert oder um einen Offset in der Datenerfassung handelt.

Anders verhält sich die Konzentration von NO_x, welche im Oxy-Fuel-Betrieb im Mittel bei 2360 ppm lag. Die NO_x-Bildung wird durch die katalytische Wirkung von Calciumoxid gefördert. Zur Bildung hoher Konzentrationen reicht dabei die Präsenz von Brennstoffstickstoff sowie im Sauerstoff enthaltener Stickstoff aus. Im realen Betrieb ist zudem davon auszugehen, dass durch die Luftzerlegungsanlage aus energetischen Gründen kein Sauerstoff der Reinheitsklasse 2.5 bereit gestellt wird, sodass ausreichend Stickstoff für die Bildung hoher Stickoxidkonzentrationen im Prozessgas enthalten ist. Möglichkeiten die Bildung von NO_x durch verbrennungstechnische Maßnahmen wie z.B. Oxidantstufung zu erreichen werden aufgrund der allseitigen Präsenz von CaO als begrenzt angesehen. Daher kommt der Nachbehandlung von NO_x zur Erzeugung eines speicherfähigen CO₂-Stroms durch geeignete Abscheide- oder Katalysatorverfahren eine hohe Bedeutung zu. Technische Lösungen zur NO_x Nachbehandlung existieren, weshalb diese Thematik nicht als Flaschenhals für die Umsetzung von Calcium-Looping gesehen wird.

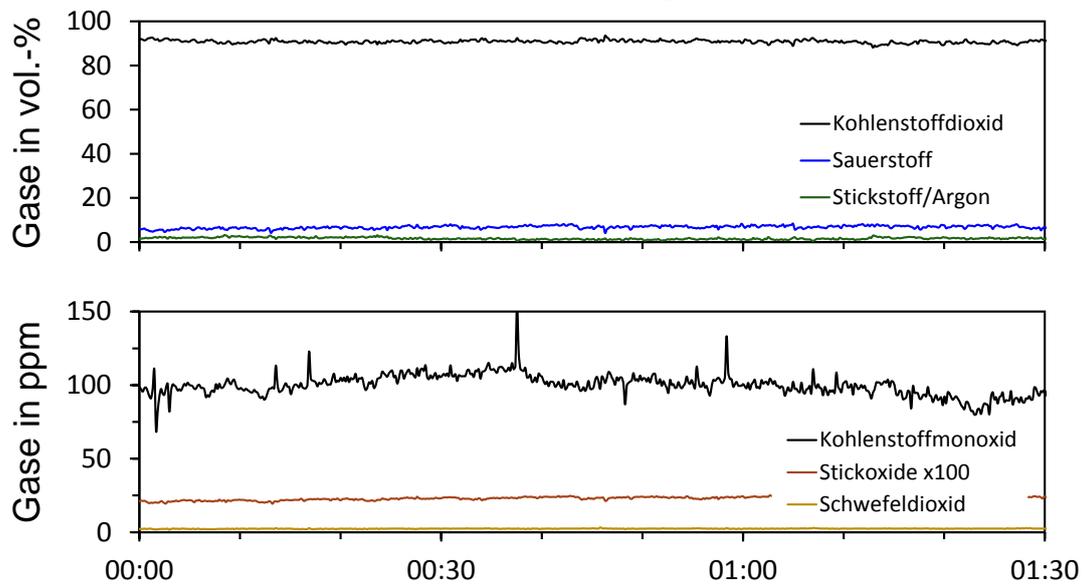
Da die Oxy-Fuel-Verbrennung zur Kalzinierung des Sorbens nicht in reiner Sauerstoffatmosphäre durchgeführt werden kann, wird CO₂-reiches Abgas rezirkuliert und mit Sauerstoff angereichert. Der Sauerstoffanteil im Verbrennungsgas stellt sowohl für die Verbrennung und Kalzinierung als auch für die energetische Effizienz des Calcium-



(a) Verlauf der Regeneratortemperatur im Prozessbetrieb



(b) Gasaustrittskonzentrationen am Regenerator (feucht)



(c) Gasaustrittskonzentrationen am Regenerator (trocken)

Abb. 5.15.: Stabiler Pilotbetrieb am Regenerator mit Temperaturprofil (a) und Gas-konzentrationen des CO_2 -Stroms feucht (b) und trocken (c).

Looping-Verfahrens eine wichtige Größe dar. Je größer der Sauerstoffanteil gewählt wird, desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit für Temperaturspitzen, welche die Sorbensdegradation beschleunigen. Darüber hinaus steigen Risiken einer Beschädigung der Anlagentechnik aufgrund von lokalen Übertemperaturen. Geringe Sauerstoffanteile erfordern jedoch hohe Abgas-Rezirkulationsraten, was einen hohen Gesamtabgasvolumenstrom im Rauchgasstrang bewirkt, der zur Rezirkulation gekühlt, gefiltert und nach Rezirkulation im Regenerator erneut auf Prozesstemperatur aufgeheizt werden muss. Dies bewirkt nicht nur einen hohen Brennstoffverbrauch, sondern erfordert auch eine Größerdimensionierung des Regenerators sowie der Komponenten im Abgasstrang wie z.B. Dampferzeuger, Filter und Rezirkulationsgebläse und der Turbine mit Generator. Für eine industrielle Calcium-Looping-Anlage sollte deshalb ein Auslegungspunkt nahe an der maximal möglichen Sauerstoffeintrittskonzentration gewählt werden.

Dieses Ziel wurde in den Calcium-Looping-Pilotversuchen aufgenommen und eine Maximierung der Sauerstoffeintrittskonzentration angestrebt. Dabei wurden bis dato reale Eintrittskonzentrationen bis zu 48 Vol.-%_f ohne Auftreten von Temperaturspitzen über die gesamte Regeneratorlänge gefahren. Das zeigt einerseits die sehr guten Betriebseigenschaften von Wirbelschichtreaktoren mit einer sehr guten Wärmeverteilung durch das Bettmaterial auf. Andererseits trägt die endotherme Kalzinierungsreaktion als Temperatursenke ebenfalls zu einer Homogenisierung der Temperaturen im Regenerator bei. Es wird angenommen, dass sich die Reaktionszone von Kalzinierung und Verbrennung aufgrund des schnellen Kalzinierungsprozesses örtlich überlagern und sich somit gegenseitig positiv beeinflussen.

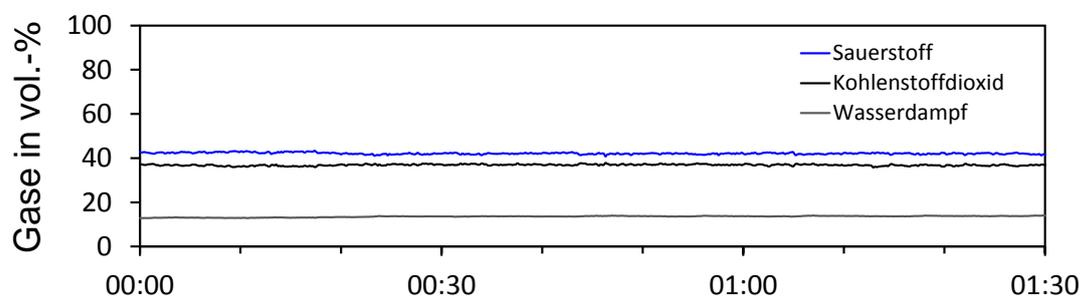


Abb. 5.16.: Typische Gaseintrittskonzentrationen von Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf am Regenerator (feucht).

Beispielhaft sind in Abbildung 5.16 die Eintrittsgaskonzentrationsverläufe im Regenerator in einem stationären Versuchsbereich dargestellt. In diesem Fall wurde ein Sauerstoffanteil am Eintritt von 43 Vol.-% sowie durch Rezirkulation ein CO_2 -Anteil von 37 Vol.-% bei einem Wasserdampfanteil von 14 Vol.-% messtechnisch bestimmt. Mit diesen Versuchen konnte somit gezeigt werden, dass ein effizienter Betrieb des Regenerators mit hohen Sauerstoffanteilen möglich ist.

Aufgrund der bisherigen sehr guten Erfahrungen mit der Oxy-Fuel-Kalzinierung mit hohen Sauerstoffanteilen wird davon ausgegangen, dass auch eine weitere Steigerung der Sauerstoffanteile ohne Auswirkung auf die Temperaturhomogenität noch möglich ist. Dies kann an der bestehenden Calcium-Looping-Pilotanlage durch Versuche mit sehr hoher erforderlicher Feuerungsleistung in bestimmten Grenzen noch realisiert werden.

Eine Steigerung hin zu deutlich höheren Sauerstoffanteilen von 70 Vol.-% ist jedoch anlagentechnisch nicht möglich, da keine ausreichende Wärmesenke für die proportional zum Sauerstoffstrom steigende Verbrennungsleistung des Regenerators vorhanden ist. Regeneratoren für extrem hohe Sauerstoffanteile im Verbrennungsgas, falls dies aus verbrennungstechnischer Sicht überhaupt möglich ist, müssten im Querschnitt kleiner dimensioniert werden, damit die erforderliche Verbrennungsleistung zu den übrigen Prozessparametern passt.

5.4.2. Kalzinierungsverhalten unter Luft- und Oxy-Fuel-Atmosphäre

Ein hoher Kalzinierungsgrad ist, wie in Abbildung 5.14 gezeigt, von zentraler Bedeutung für hohe Abscheidegrade im Gesamtprozessbetrieb. Um den Karbonator unabhängig vom Regenerator untersuchen zu können, wurde die Kalzinierung im experimentellen Versuchsbetrieb zuerst unter Luftatmosphäre durchgeführt. Dies ermöglichte eine sichere Kalzinierung bei vergleichsweise geringen Temperaturen. Abbildung 5.17 zeigt die Ergebnisse der Sorbensanalysen des Regenerators. Darin ist der CaCO_3 -Anteil im Sorbens nach der Regeneration über die Temperatur sowie unterteilt nach Luft- und Oxy-Fuel-Regeneration dargestellt.

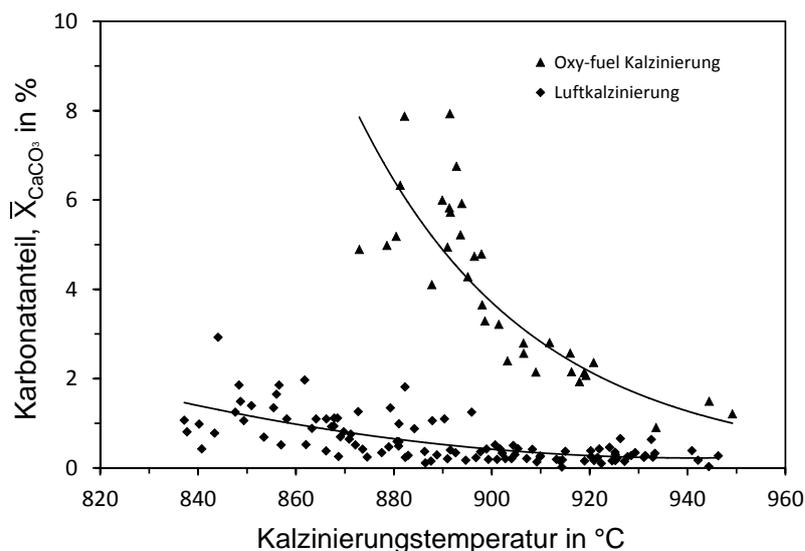


Abb. 5.17.: Karbonatanteil des kalzinierten Sorbens aus dem Regenerator in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur bei Luft- und Oxy-Fuel-Kalzinierung.

Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Kalzinierungsverhalten zwischen Luft- und Oxy-Fuel-Atmosphäre. Verantwortlich für den Effekt sind die verschiedenen CO_2 -Konzentrationen im Regenerator, wovon die reaktionsbestimmenden CO_2 -Partialdrücke maßgeblich abhängen. Schon unter 900°C werden bei der Luftkalzinierung mit ca. 30 Vol.-% CO_2 in der Reaktionszone sehr geringe Restkarbonatgehalte erreicht. Im Oxy-Fuel-Regenerationsfall, welcher den realen Prozessbetrieb darstellt, liegt die CO_2 -Konzentration zwischen 70 und 80 Vol.-%, wodurch sich der Betriebsbereich vom zu überwindenden chemische Gleichgewicht entfernt. Es werden zur Kalzinierung höhere

Temperaturen erforderlich. Die gemessenen Restkarbonatgehalte der Oxy-Fuel-Versuchspunkte liegen deutlich über denen der Luftkalzinierung. Gleichzeitig zeigt die Steilheit der Kurven eine weitaus größere Temperaturabhängigkeit der Reaktion auf. In Oxy-Fuel-Atmosphäre betragen die Restkarbonatgehalte bei 920 °C ca. 2%. Aufgrund der Bestrebung eine möglichst schonende Kalzinierung zu erzielen, wurden nur wenige Versuchspunkte bei Temperaturen über 920 °C gefahren. Die wenigen Versuchspunkte zwischen 930 °C und 950 °C deuten auf mögliche Restkarbonatgehalte von unter einem Prozent im Bereich von 930 °C hin. Eine Temperatur von maximal 930-940 °C wird deshalb als Zieltemperatur für eine nahezu vollständige Kalzinierung identifiziert. Gleichwohl ist dies ein für die Kalzinierung sensibler Temperaturbereich welcher einen optimalen Regeneratorbetrieb erfordert. Temperaturen über 940 °C sollten vermieden werden da zu erwartende Sinterungs- und Agglomerationsprozesse negative Auswirkungen auf die Abscheidefähigkeit des Sorbens haben.

Der Kalzinierungsgrad, welcher neben dem Restkarbonatgehalt auch den Karbonatgehalt vor der Kalzinierung beinhaltet, ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Mit dieser Auswertung sollte überprüft werden, ob der Karbonatgehalt vor der Kalzinierung und die spezifische Kalzinierungszeit ($t_{Reg}/X_{CaCO_3}^K$) im Regenerator einen Einfluss auf die Kalzinierung haben. Wie vermutet zeigte sich, dass ein Einfluss der Verweilzeit, also die Kalzinierungsdauer, keinen nachweisbaren Einfluss auf den Kalzinierungsgrad hat.

Im Luftregenerationsfall zeigt sich erneut ein sehr guter Kalzinierungsgrad ab Temperaturen oberhalb von 870 °C, ohne Einfluss der Kalzinierungszeit. Gleichzeitig tritt im Bereich geringer Temperaturen eine breitere Streuung des Kalzinierungsgrads auf, welche auf die Nähe zum chemischen Gleichgewicht und ggf. variierende CO₂-Konzentrationen im Regenerationsbetrieb, z.B. aufgrund verschiedener Feuerungsleistungen, zurückgeführt wird.

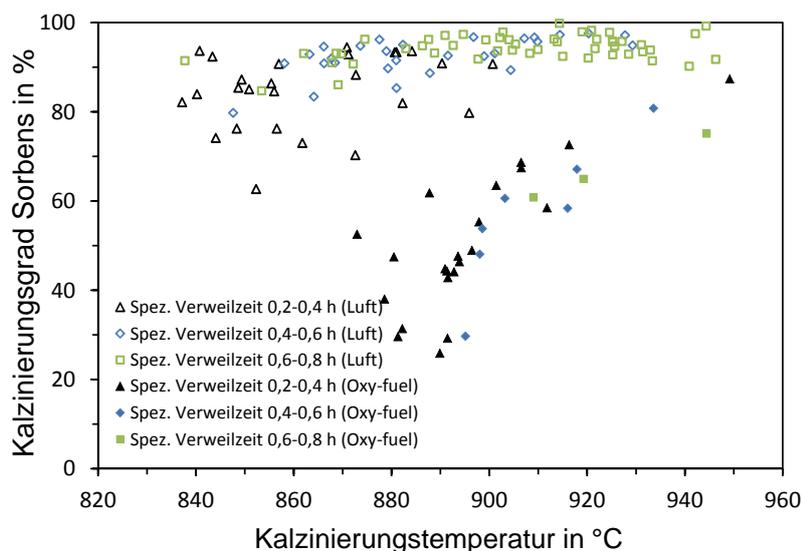


Abb. 5.18.: Kalzinierungsgrad des Sorbens aus dem Regenerator in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur bei Luft- und Oxy-Fuel-Kalzinierung sowie verschiedene spezifische Verweilzeiten ($t_{Reg}/X_{CaCO_3}^K$) des Sorbens im Regenerator.

Ein ähnliches Verhalten wird bei der Oxy-Fuel-Kalzinierung beobachtet, welche aufgrund höherer CO_2 -Partialdrücke erneut deutlich temperatursensitiver ist. Ein Einfluss der Kalzinierungszeit kann für diesen Fall nicht erkannt werden. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Kalzinierung bei spezifischen Kalzinierungszeiten oberhalb von 10 min, wie in Abbildung 5.18 dargestellt, rein temperaturgetrieben ist und reaktionskinetische Einflüsse nur bei deutlich kürzeren Reaktorverweilzeiten einen Einfluss haben. Für die anlagentechnische Auslegung des Regenerators bedeutet dies, dass Reaktorverweilzeiten entsprechend der Ergebnisse so kurz wie möglich gehalten werden sollten um gleichzeitig die thermische Alterung des Sorbens während der Verweildauer minimal zu halten.

5.4.3. Sorbensverhalten unter realen Kalzinierungsbedingungen

Die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel zeigen, dass das Erreichen hoher CO_2 -Abscheidegrade eine vollständige Kalzinierung des Sorbens erfordert und im Oxy-Fuel-Betrieb erhöhte Temperaturen notwendig sind. Gleichzeitig ist bekannt, dass hohe Kalzinierungstemperaturen eine beschleunigte Abnahme der Sorbenskapazität zur Folge haben, die auf ein beschleunigtes Porengrößenwachstum und eine damit verbundene Abnahme der spezifischen Oberfläche des Sorbens zurückgeführt werden kann (siehe Kapitel 2).

Eine Untersuchung des Sorbensverhaltens im realen Verbrennungsbetrieb soll weitere Auskünfte über die Auswirkung der Kalzinierung aus Sorbensperspektive geben. Abbildung 5.19 zeigt die mittlere Sorbenskapazität¹ im kinetisch limitierten Reaktionsbereich \bar{X}_{max} aller Sorbensproben aus stationären Versuchspunkten. Dies gibt Aufschluss über die Temperaturabhängigkeit der Sorbenskapazität bei realer Kalzinierung in der Verbrennungswirbelschicht. Wie erwartet sinkt die maximal gemessene Sorbenskapazität durch temperaturbedingt beschleunigte Degradation. Im Temperaturbereich von 930 °C liegt die maximal gemessene mittlere Sorbenskapazität noch bei 7-8 %, bei 950 °C werden nur noch 6 % erreicht. Die minimal gemessene Sorbenskapazität liegt unabhängig von der Temperatur bei ca. 5 %.

Ziel der Regeneratorbetriebsstrategie sollte der Erhalt einer maximalen Sorbenskapazität sein, damit eine bestmögliche Abscheidung erreicht wird. Gleichzeitig muss das Sorbens jedoch durch die Wahl einer ausreichenden Kalzinierungstemperatur vollständig kalziniert sein. Innerhalb dieses Spannungsfelds eine optimale Betriebsstrategie zu finden, stellt aufgrund des sehr engen Temperaturfensters eine besondere Herausforderung dar. Über die Temperaturwahl hinausgehende Möglichkeiten zur Maximierung der Kalzinierung und CO_2 -Abscheidung sowie die Minimierung der Degradation wurden im Rahmen des Versuchsbetriebs erkannt: (i) Eine Minimierung der zur vollständigen Kalzinierung benötigten Verweilzeit des Sorbens im Regenerator durch die entsprechende Dimensionierung des Regenerators stellt eine Möglichkeit dar, da hierdurch das temperaturinduzierte Korngrößenwachstum verzögert werden kann. (ii) kann eine schonende Regeneration mit möglichst homogenen Temperaturen im Kalzinierer ohne lokale Temperaturspitzen die Sorbenskapazität erhalten. Beide Strategien stellen jedoch lediglich

¹Die Sorbenskapazität wurde in Laboranalysen mittels TGA bei trockener Atmosphäre und Partikelgrößenklasse 300-600 μm gemessen.

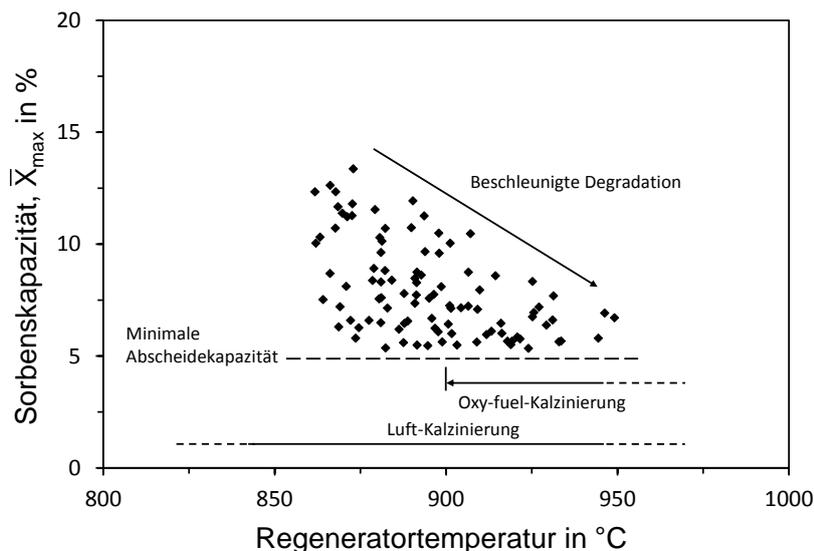


Abb. 5.19.: Mittlere Sorbenskapazität im kinetisch limitierten Reaktionsbereich \bar{X}_{max} aller Sorbensproben aus stationären Versuchspunkten in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.

Optimierungsmöglichkeiten dar und vermögen nicht die physikalischen Grenzen zu verschieben.

Eine weitere Möglichkeit, die mittlere Sorbenskapazität zu verbessern, ist die erhöhte Zugabe von frischem Kalkstein. Hierzu wurde bei der Auswertung der einzelnen Sorbensproben zwischen den Parametern Frischkalkzufuhr und Temperatur differenziert. Abbildung 5.20 zeigt diese Auswertung und offenbart einen deutlichen Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Sorbenskapazität. Bei geringen Kalzinierungstemperaturen ist der Effekt der Frischkalkzugabe stärker ausgeprägt und wird mit höherer Reaktortemperatur geringer. Somit ist diese Maßnahme bei der Oxy-Fuel-Kalzinierung als alleiniges Mittel zur Sorbensoptimierung ebenfalls nicht geeignet und kann nur zu einem begrenzten Umfang eine Verbesserung der CO_2 -Abscheidung herbei führen. Darüber hinaus muss bei der Anwendung von Calcium-Looping in Kraftwerken stets der Verbrauch von Kalkstein berücksichtigt werden, da bei hoher spezifischer Frischkalkzufuhr ein erheblicher zusätzlicher logistischer Aufwand am Kraftwerk entsteht. Dass ein hoher Abscheidegrad auch bei geringen mittleren Sorbenskapazitäten möglich ist, konnte in verschiedenen Versuchspunkten nachgewiesen werden. Ein wichtiger Aspekt ist die verbesserte Abscheidung von CO_2 durch Wasserdampfpräsenz welche insbesondere im diffusionslimitierten Reaktionsbereich verbesserte Abscheidung ermöglicht. Da die mittlere Verweilzeit im Karbonator generell über der Reaktionszeit t^* bis zum Erreichen von X_{Max} liegt, kann die Sorbenskapazität in einer realen Anlage auch über den Wert X_{Max} hinaus genutzt werden. Je größer die Karbonatorverweilzeiten, entweder durch geringe spezifische Sorbenszirkulationsraten oder aufgrund eines hohen spezifischen Karbonatorinventars, desto relevanter wird der Anteil an Reaktion welcher im diffusionslimitierten Bereich abläuft. Welche Potentiale darüber hinaus bestehen die mittlere Kapazität auch trotz limitierender Bedingungen im Regenerator zu erreichen, wird in den nachfolgenden Kapiteln 5.5.2 und 6.4 noch behandelt.

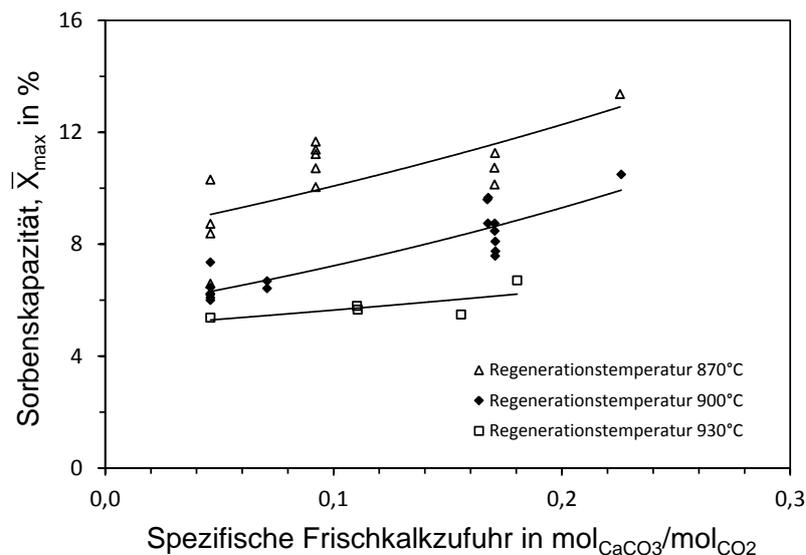


Abb. 5.20.: Verlauf der Sorbenskapazität verschiedener Proben in Abhängigkeit der spezifischen Frischkalkzufuhr sowie der Kalzinierungstemperatur.

5.5. Untersuchung der Sorbenseigenschaften

Kalkstein ist aufgrund seiner geringen Härte und hohen Porosität anfällig für Abrasion, vor allem im kalzinierten Zustand. Darüber hinaus weisen Kalksteine abhängig von ihrer Herkunft und Bearbeitung unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich Härte, Größenverteilung, Sorbenskapazität oder Umsatzgeschwindigkeit bei der Reaktion auf, die für den Betrieb des Calcium-Looping-Verfahrens eine zentrale Rolle spielen. Diese Aspekte werden nachfolgend durch Analysen von Sorbensproben aus dem Prozessbetrieb sowie Untersuchungen durch thermogravimetrische Analyse untersucht.

5.5.1. Charakterisierung von Abrieb

Sorbensabrieb wurde im Pilotanlagenbetrieb als sensibler Parameter zur Darstellung eines stabilen Verfahrensbetriebs erkannt und wird deshalb in dieser Arbeit vertieft untersucht. Abbildung 5.21 links zeigt exemplarisch die Partikelgrößenverteilungen der in 5 verschiedenen Versuchskampagnen verwendeten Kalksteine. Es zeigt sich, dass trotz identischer Herkunft und Größenklasse des Kalksteins C58 eine deutliche Abweichung der Partikelgröße auftritt. Der Grund hierfür kann am Schichtenaufbau eines Steinbruchs liegen, welche sich in Alter und Härtegrad unterscheiden. Darüber hinaus spielen triviale Aspekte wie das Wetter am Tag der Sprengung eine Rolle. So erhöht sich z.B. der Feinanteil bei regennassem Kalkstein durch anhaftende Staubpartikel trotz identischer Siebmaschenweite. Dass geringe Mengen Staubpartikel aus dem Herstellungsprozess im Rohmaterial vorhanden sind, zeigt Abbildung 5.22 (a). Betrachtet wird ein Rohkalksteinpartikel, welchem feine Staubpartikel mit der Größe weniger μm anhaften. Diese werden, wie in (b) dargestellt, im Betrieb vom Korn abgetrennt und können bei Ablagerung in kritischen Reaktorbereichen, wie dem Zyklon, zu Betriebsproblemen führen. Zusätzlich erzeugt ein Wirbelschichtreaktor selbst Abrieb, welcher auf vergleichsweise hohe mechanische und thermische Belastung zurückzuführen ist. Ziel

der Verfahrensentwicklung war deshalb, sowohl Abrieb als auch die Auswirkung von Abrieb zu minimieren.

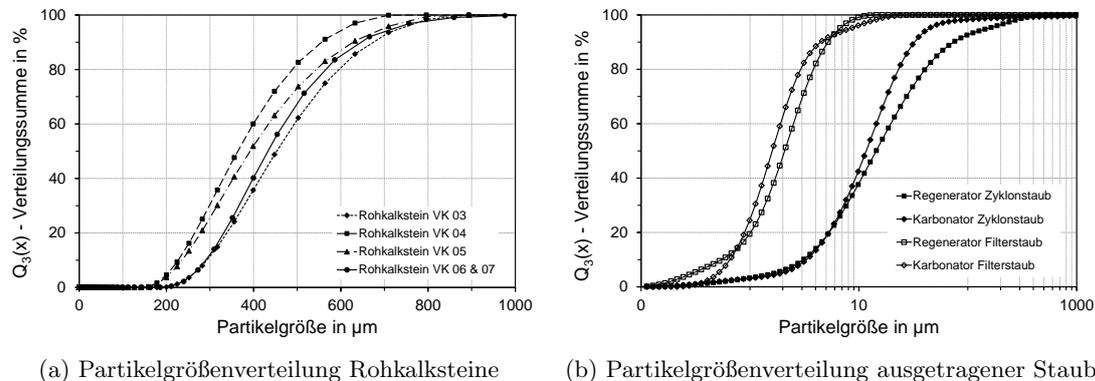
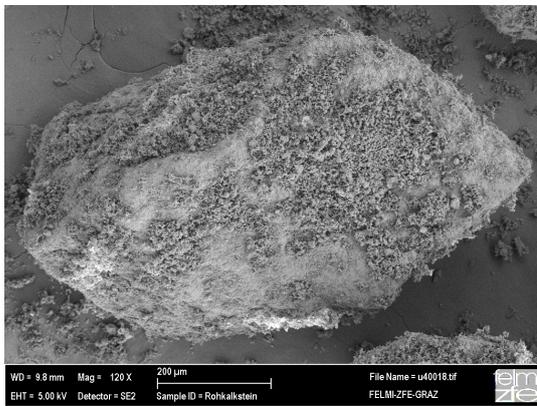


Abb. 5.21.: Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Rohkalksteine (a) und von ausgetragenen Kalksteinstaub aus den Reaktoren (b).

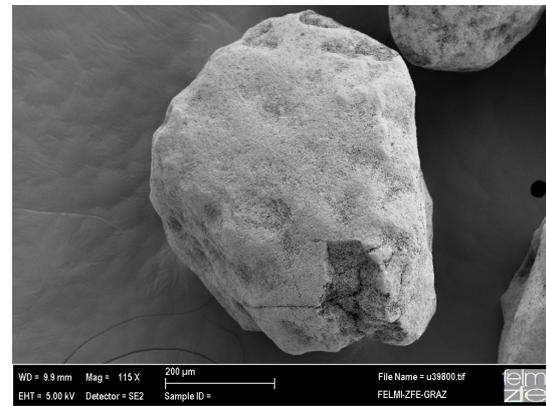
Ursachen für Abrieb sind ständige Kollisionen zwischen einzelnen Partikeln, aber auch Reibung mit den Reaktorwänden, insbesondere die in den Zyklonen verursachte Abrasion und Fragmentierung. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop konnten die Existenz beider Mechanismen zeigen (siehe Abbildung 5.22), wie aus Aufnahme (b) hervorgeht. Dieses zeigt ein an den Korngrenzen durch Abrieb weitgehend glatt geschliffenes Einzelpartikel, welches an der unteren Ecke eine frische Absprengung aufweist. Aufgrund der Aufnahmen des Rohkalksteins (c) wird vermutet, dass sich bereits im Rohkalkstein existente Mikrorisse durch Betriebsbelastungen fortpflanzen und über die Betriebsdauer zu Abplatzungen führen. Abrieb an der Partikeloberfläche wird hingegen aufgrund einer Schwächung der Partikelstruktur vermutet. Wie der Vergleich zweier Partikelschnitte zeigt, weist Rohkalkstein im Schnitt (e) eine kompakte und wenig poröse Gesteinsstruktur auf. Im Vergleich sind im Schnitt (f) eines kalzinierten Partikels deutlich filigranere Porenstrukturen zu erkennen. Kalziniertes Sorbens ist aufgrund dieser geschwächten Partikelstruktur weniger abriebsresistent als Rohkalkstein bzw. karbonatisiertes Sorbens.

Abrieb bzw. Fragmente von Sorbenspartikeln werden abhängig von der Partikelgröße entweder im System gehalten oder mit dem Rauchgas über die Zyclone ausgetragen. Der ausgetragene Abrieb wurde in Abbildung 5.21 (rechts) ebenfalls auf seine Partikelgrößenverteilung untersucht und liegt abhängig vom Auffangort (Sekundärzyklon oder Filter) im Bereich von $2\text{-}20\ \mu\text{m}$. Sofern Partikel dieser Größe im System verbleiben, können diese, unterstützt von interpartikulären Haftkräften, zu Ablagerungen führen. Im Pilotbetrieb wurden Ablagerungen verstärkt im Primärzyklon des Regenerators aufgrund ungünstig gewählter Betriebsbedingungen, z. B. bei zu schneller Kalzinierung bei hohen Temperaturen, und in Verbindung mit einer hohen spezifischen Frischkalkzufuhr beobachtet. Ein erhöhter Anteil größerer Staubpartikel im Regenerator weist zudem darauf hin, dass schnelle Kalzinierung zu einer Fragmentierung bzw. einem Zerplatzen von Sorbenspartikeln beiträgt.

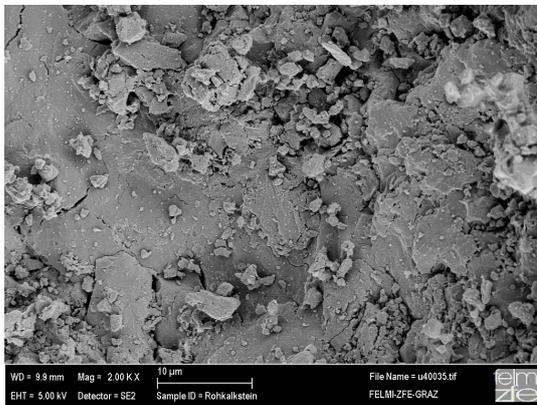
Arbeiten von Mikulcic weisen zudem darauf hin, dass bereits bei Temperaturen von $900\text{-}930\ \text{°C}$ der Erweichungspunkt von CaO beginnt [158], [159]. Speziell feine Partikel,



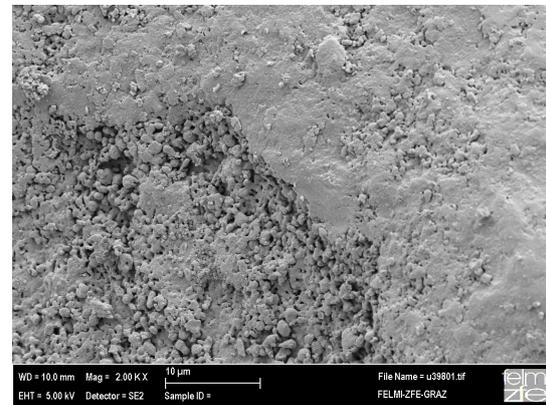
(a) Einzelpartikel Rohkalkstein



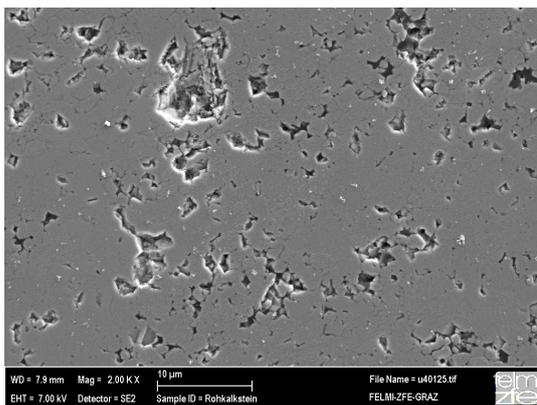
(b) Einzelpartikel Karbonator



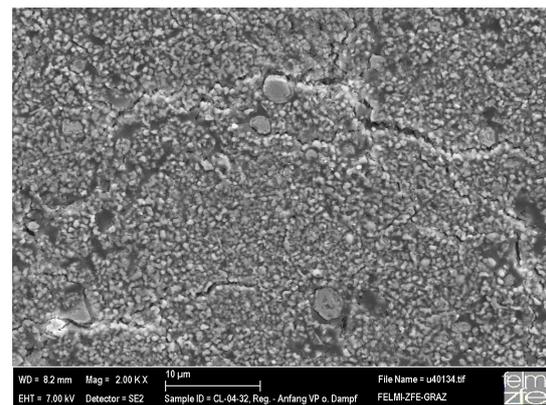
(c) Oberfläche Rohkalkstein



(d) Oberfläche Karbonator



(e) Schnitt Rohkalkstein



(f) Schnitt Regeneratorpartikel

Abb. 5.22.: Oberflächenbeschaffenheit des Rohkalksteins (a), Partikel aus stationärem Betrieb in karbonatisiertem Zustand bei realem Rauchgas (b), Oberflächenansicht beider Partikel in Vergrößerung (c) und (d), Schnitte durch Rohkalkstein (e) sowie voll kalzinierten Sorbenspartikel (f).

welche im System verbleiben, neigen deshalb zum Anhaften im Zyklon. Unterstützt wird dies durch hohe Gasgeschwindigkeiten im System welche die Energie für Partikel-/Wandkollisionen liefern und dadurch zusätzlich zur Kompaktierung der Anhaftungen beitragen. Bilden sich größere Anbackungen an den Zyklonwänden, kann dieser beim Abfallen von Schollen verstopfen. Im Extremfall wachsen die Wände oder das Tauchrohr durch Anbackungen zu und führen so zum Ausfall. Aufgrund dessen, ist ein hinsichtlich Temperatur aber auch Gasgeschwindigkeiten präzise betriebener Regenerator ein Schlüsselaspekt für reibungsfreien Prozessbetrieb.

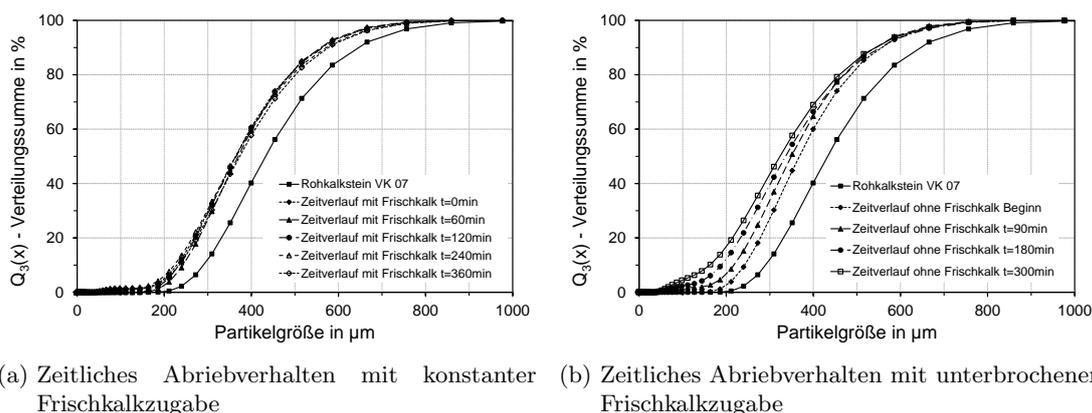


Abb. 5.23.: Partikelgrößenverteilungen im zeitlichen Verlauf für verschiedene Betriebsbedingungen: (a) Prozessbetrieb mit konstanter Frischkalkzugabe; (b) die zeitliche Partikelgrößenabnahme bei ausgesetzter Zugabe von Frischkalk.

Auftretender Abrieb lässt sich anhand von Abbildung 5.23 analysieren. Dargestellt ist die Partikelgrößenverteilung des Rohkalksteins aus Versuchskampagne 7 sowie des Bettmaterials in einem stationären Zustand bei konstanter Frischkalkzugabe (links) sowie bei unterbrochener Frischkalkzugabe (rechts) jeweils im zeitlichen Verlauf über mehrere Stunden.

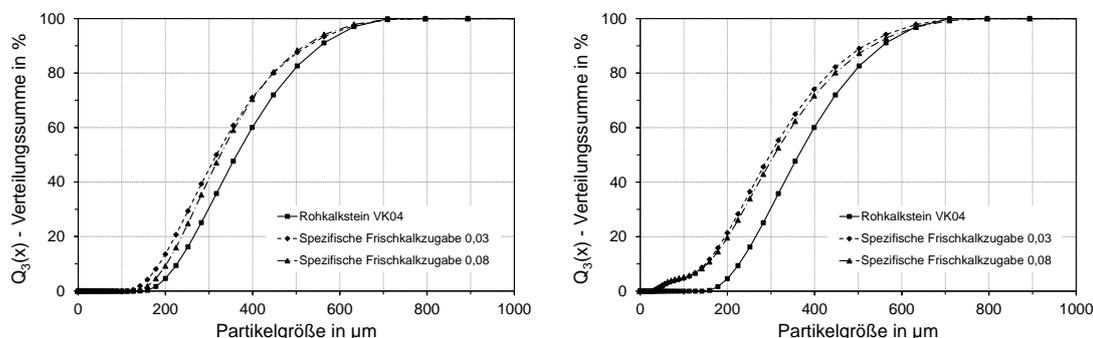
Bei konstanter Frischkalkzugabe zeigt sich eine gleichbleibende Partikelgrößenverteilung im zeitlichen Verlauf. Das Bett befindet sich in einem stationären Zustand, in dem sich eine repräsentative Mischung an Partikeln mit unterschiedlicher Verweildauer und Abrieb einstellt. Die Verminderung des mittleren Partikeldurchmessers durch Abrieb liegt damit bei ca. $60\text{-}70\ \mu\text{m}$. Da in der Partikelgrößenverteilung keine signifikanten Feinanteile erkennbar sind, kann von einem Austrag dieser Fraktion ausgegangen werden. Die Auslegung des Zyklons ist mit einer unteren Trenngrenze von ca. $100\text{-}150\ \mu\text{m}$ demnach ein guter Kompromiss zwischen ausreichender Rückhaltung von Bettinventar und Austrag von Feinstpartikeln als potentielle Verursacher von Betriebsproblemen.

Abbildung 5.23 (b) zeigt Partikelgrößenanalysen von Proben im zeitlichen Abstand von 1,5 h bei unterbrochener Frischkalkzufuhr. Hieraus lässt sich der Abrieb der Sorbenspartikel über die Zeit verfolgen. Es zeigt sich, dass die Abnahme des mittleren Partikeldurchmessers mit zunehmender Dauer geringer wird, d.h. die Partikel mechanisch zunehmend stabil sind. Dies lässt die Vermutung zu, dass eine Partikelfragmentierung vor allem in der Phase unmittelbar nach Zugabe des Kalksteins in das Reaktorsystem, d.h. während der ersten Aufheizung bzw. den ersten Kalzinierungszyklen auftritt. Es

wird vermutet, dass ein Teil der Partikel aufgrund der schnellen ersten Aufheizung im Regenerator und der spontan ablaufenden Kalzinierung fragmentiert. Gleichzeitig wird interpretiert, dass nach der ersten Kalzinierung ein mechanisch geschwächter Partikel vorliegt, dessen hochporöse Struktur nach der ersten Kalzinierung verstärkt zu Abrieb neigt und sich erst mit zunehmender Versinterung stabilisiert. Dieses Erkenntnis deckt sich damit auch mit einer Vielzahl an Laborversuchen (vgl. [154], [29], [59], [140], [190], [189]).

Abhängigkeit des Abriebverhaltens von der spezifischen Frischkalkzugabe

Im Pilotbetrieb wurde erkannt, dass die Menge an Staubbildung stark von der zugeführten Frischkalkmenge abhängt. Mit steigender Frischkalkmenge oder unmittelbar nach dem ersten Befüllen der Anlage, konnte überdurchschnittlich viel Staubaustrag am Regenerator erkannt werden. Um zu überprüfen ob sich Staub bei hohen Frischkalkmengen im System akkumuliert, wurden erneut Partikelgrößenverteilungen von Proben verschiedener Versuchspunkte ermittelt. Der auftretende Abrieb lässt sich anhand von Abbildung 5.24 aufzeigen. Dargestellt ist die Partikelgrößenverteilung des Rohkalksteins sowie des Bettmaterials bei einer spezifischen Frischkalkzugabe von $0,03 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ und $0,08 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ von Karbonator- (a) sowie Regeneratorproben (b). Der Rohkalkstein dient in dieser Betrachtung als Referenz. Er weist einen mittleren Partikeldurchmesser von $360 \mu\text{m}$ und einen minimalen Partikeldurchmesser von $140 \mu\text{m}$ auf. Die Partikelprobe, entnommen bei hoher Frischkalkzugabe, weist einen mittleren Partikeldurchmesser von $320 \mu\text{m}$ im Karbonator sowie $310 \mu\text{m}$ im Regenerator auf, was einen Abrieb von ca. $40\text{-}50 \mu\text{m}$ bezogen auf den Rohkalkstein bedeutet. Die Reduzierung der Frischkalkzugabe auf $0,03 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ ergab im Vergleich nur geringe Unterschiede. Die mittleren Partikelgrößen bei geringer spezifischer Frischkalkzugabe sind im Vergleich ca. $10\text{-}15 \mu\text{m}$ kleiner. Dies lässt sich auf die daraus resultierende größere Verweilzeit im Reaktorsystem zurückführen und bestätigt damit indirekt die zuvor dargestellten Erkenntnisse zum Abriebverhalten im Zeitverlauf.



(a) Partikelgrößenverteilung Karbonatorproben (b) Partikelgrößenverteilung Regeneratorproben

Abb. 5.24.: Partikelgrößenverteilungen verschiedener Feststoffproben aus stationären Betriebszuständen mit unterschiedlicher spezifischer Frischkalkzugabe.

Im Bereich der kleineren Partikelgrößen, welcher hinsichtlich Staubbildung und deren Akkumulation im System relevant ist, lässt sich ebenso wie bei größeren Partikelgrößen kein großer Unterschied feststellen. Speziell im Karbonator, in dem die Sorbensproben am Siphon des turbulent betriebenen Reaktors entnommen werden, kann kein signifikanter Staubanteil festgestellt werden. In der Regeneratorprobe ist zu erkennen, dass ca. 9 % der Partikelmasse des benutzten Kalksteins kleiner als der ursprüngliche minimale Partikeldurchmesser des Rohkalksteins von $141 \mu\text{m}$ ist. Dieser Anteil an Feinpartikeln und der kleinere mittlere Partikeldurchmesser zeigen anschaulich die Existenz von Abrieb, welcher bis zu einer Partikelgröße von ca. $25 \mu\text{m}$ im System gehalten wird. Allerdings unterscheiden sich sowohl Abrieb als auch Feinanteile im System zwischen hoher und geringer Frischkalkzugabe nicht signifikant. Es wird daher auf eine moderate Auswirkung der Frischkalkzugabe auf den Verfahrensbetrieb geschlossen.

Auswirkung der Rauchgasfeuchte auf das Abriebverhalten

In Kapitel 2.2.2 wird der Einfluss der Rauchgasatmosphäre auf die Eigenschaften von Kalkstein hinsichtlich seiner Reaktionskinetik beschrieben. Reales Rauchgas, welches abhängig vom Brennstoff und der Art der Rauchgasbehandlung zwischen 10-30 Vol.-% Wasserdampf enthält, verbessert die Einbindung von CO_2 in das Sorbens signifikant. Ein weiterer Effekt von Wasserdampf im Rauchgas wurde im Rahmen der Pilotversuche erkannt und untersucht. Es wurde beobachtet, dass der Feinanteil im Karbonator sowie die zugehörige Menge an Staubaustrag bei feuchter Rauchgasatmosphäre deutlich ansteigt. Zur weiteren Untersuchung wurden Partikelgrößenanalysen des Karbonators und Regenerators bei verschiedenen Rauchgasfeuchtegehalten (trocken und 15 Vol.-%) untersucht (siehe Abbildung 5.25). Am Karbonator zeigt sich, dass die mittlere Partikelgröße zwischen trockenem und realem Rauchgas nur geringfügig abweicht. Allerdings tritt im kleinen Partikelgrößenbereich zwischen $20\text{-}140 \mu\text{m}$ ein deutlich erhöhter Staubanteil bei realer Rauchgasatmosphäre auf, während bei trockenem Rauchgas nur geringe Mengen Feinanteil festgestellt wurden.

Warum dieser Effekt auftritt, scheint auf den ersten Blick nicht nachvollziehbar, da das Sorbens im normalen Betriebsbereich des Karbonators oberhalb von 600°C entweder als CaO oder bereits karbonatisiert als CaCO_3 vorliegt. Für eine Schwächung des Partikels durch Wasserdampf müssten im Reaktorsystem Temperaturen von unter 500°C vorliegen, welche aufgrund der Messungen theoretisch ausgeschlossen sind. Genauer betrachtet kann Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) jedoch lokal, in messtechnisch nicht erfassten Bereichen, auftreten. In Betracht kommt hierfür der Bereich der Fluidisierungsdüsen, durch die das Rauchgas mit ca. 150°C eingeblasen wird. Es ist daher denkbar, dass eine Partikelschwächung durch Hydroxidbildung unmittelbar und sehr schnell im Bereich der Düsen abläuft und in Verbindung mit den Abrasionskräften in der Wirbelschicht Abrieb verursacht.

Laboranalysen konnten zeigen, dass in den Karbonatorproben ein Calciumhydroxidanteil von 4,4 mol.-% enthalten war. Daher wird die Theorie lokaler Hydroxidbildung als plausibel bewertet. Aus den Partikelgrößenverteilungen wird zudem geschlossen, dass der Hydroxidanteil sich an der äußeren Partikelschale bildet, welche dann zwar ein erhöhtes Abriebpotential aufweist, jedoch nicht bis in die Tiefe der Partikel durchdringt.

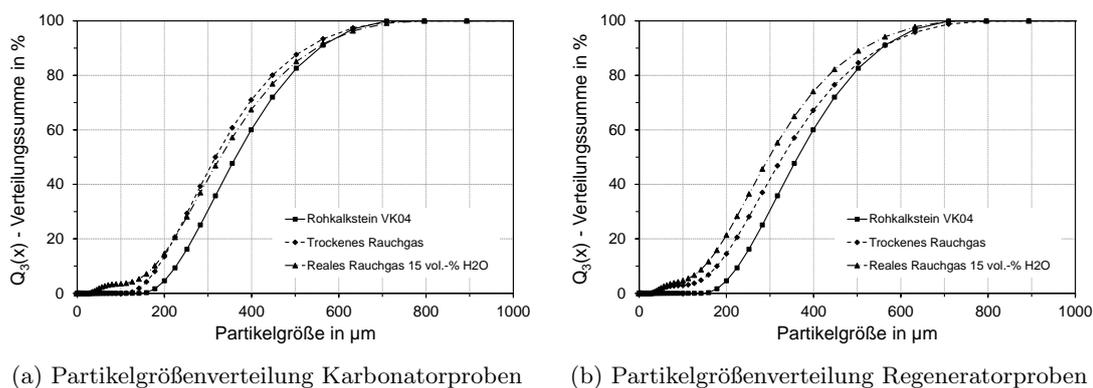


Abb. 5.25.: Partikelgrößenverteilungen verschiedener Feststoffproben aus stationären Betriebszuständen mit simuliertem trockenem Rauchgas sowie realistischem Rauchgas mit 15 Vol.-% H_2O .

Spätestens im Regenerator wird der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Anteil dann vollständig kalziniert und aufgrund thermischer und mechanischer Beanspruchungen vermutlich überwiegend abgerieben. Dies kann im folgenden auch im Regenerator zu einem erhöhten Staubanteil führen und somit die Partikelgrößenverteilung des Bettmaterials verschieben. Anhand von Abbildung 5.25 (b) wird deutlich, dass der mittlere Partikeldurchmesser im Regenerator bei realem Rauchgas um ca. $30\ \mu\text{m}$ absinkt. Auch der Staubanteil im Bett steigt von etwa 7 auf 11,5 Gew.-% an.

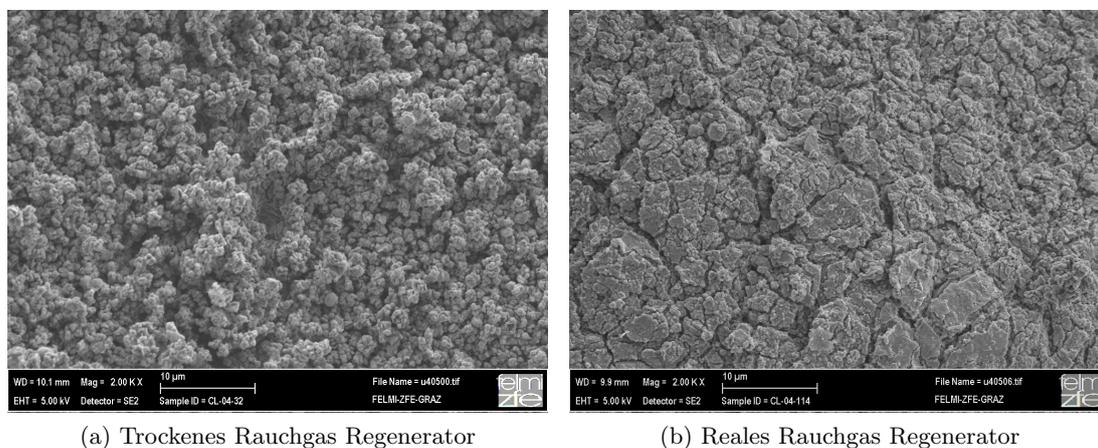


Abb. 5.26.: Oberflächenbeschaffenheit der Partikel aus stationärem Betrieb bei trockenem simuliertem Rauchgas (a) sowie bei realem Rauchgas mit 14 Vol.-% H_2O im voll kalzinierten Zustand (b).

Weitere Bestätigung findet die angestellte Vermutung durch ergänzende Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Sorbensoberfläche mit 2000-facher Vergrößerung. Während das mit trockenem Rauchgas beaufschlagte Sorbens eine poröse aber homogene Oberflächenstruktur aufweist, ist die Oberfläche des mit realem Rauchgas betriebenen Sorbens durchzogen von Rissen und Schollen, wie sie aufgrund des Kornvolumenwachstums bei der Calciumhydroxidbildung entstehen. Aufgrund dieser Schwächung der Par-

tikelstabilität, ist ein erhöhter Abrieb bei realem Rauchgas erklärbar. Die abschließende Beantwortung der Frage nach der Beeinflussung des Verfahrensbetriebs durch erhöhten Abrieb in Verbindung mit partieller Hydroxidbildung erfolgt nachfolgend durch Bilanzierung des Abriebs im Pilotanlagenbetrieb.

Gezielte Prozessoptimierung durch Hydroxidbildung und Abrieb

Die Erkenntnis der vorangegangenen Untersuchung wirft die Frage auf, ob sich über eine gezielte Verfahrensstrategie von partieller Hydroxidbildung der Partikelschale in Verbindung mit kontrollierbarem Abrieb eine Deaktivierung des Sorbens vermeiden oder verlangsamen lässt. In der Theorie startet Versinterung an der Oberfläche des Partikels und pflanzt sich ins Innere des Partikels fort [109]. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Abbildung 5.27) belegt genau dieses Verhalten anhand von drei Beispielpartikeln aus dem Pilotanlagenbetrieb mit simuliertem trockenem Rauchgas.

Ausgehend von der Partikeloberfläche formt sich eine Schale, welche bei den drei dargestellten Partikeln (links) unterschiedlich ausgeprägt ist. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Partikel unterschiedlichen Alters bzw. unterschiedlicher Zyklenzahl im Prozess handelt. Gemein ist den Partikeln eine ähnliche Struktur im Kern, welche auf den Zustand der ursprünglichen Porosität hindeutet. An der Schale befindet sich, insbesondere an den Partikeln rechts unten und oben eine Schicht, welche eine deutlich verringerte Porosität aufweist, was auch von der Detailansicht (b) bestätigt wird. Diese Art Versinterungseffekt an der Partikelschale, welcher die Diffusion von CO_2 ins Partikelinnere hemmt, wird als eine Ursache für die mit zunehmender Zyklenzahl abnehmende CO_2 -Kapazität X_{Max} gesehen.

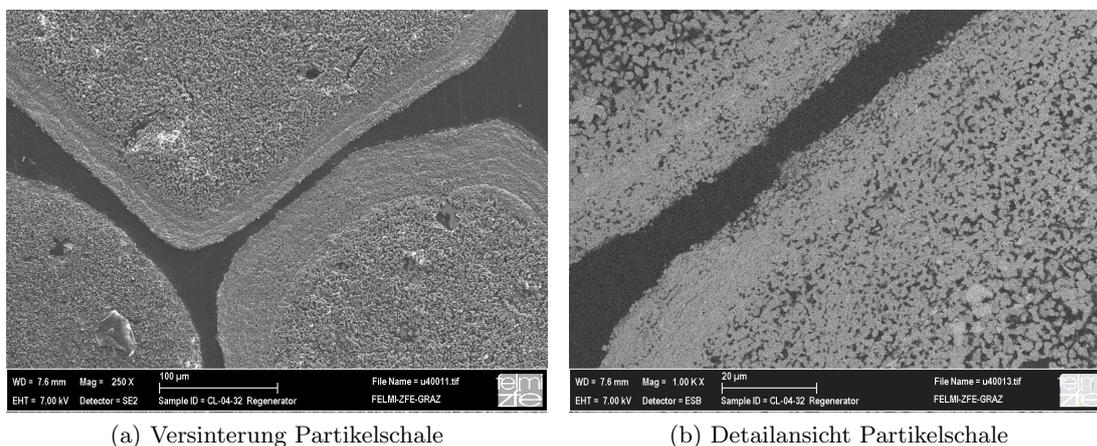


Abb. 5.27.: Partikel mit unterschiedlichem Versinterungsgrad in der äußeren Partikelschale (a) mit Detailansicht der Partikelschale (b).

Ein Lösungsweg oberflächlich versinterte Partikel in zwei einfachen Schritten wieder zu reaktivieren soll an dieser Stelle aufgezeigt werden:

- (i) Eine partielle Reaktion der diffusionshemmenden äußeren Partikelschale mit kaltem und feuchtem Rauchgas zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kann diese gezielt schwächen.

- (ii) Nachfolgender Abtrag der versinterten Partikelschale durch mechanische Beanspruchung setzt aktivere poröse Schichten an der Partikeloberfläche frei.

Dabei wird angenommen, dass Wirbelschichtsysteme, wie sie beim Calcium-Looping-Verfahren zum Einsatz kommen, genau diese benötigten Bedingungen bereits erfüllen. Zum Nachweis dieser Theorie werden in der Zukunft tiefergehende Untersuchungen notwendig sein. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der vorgeschlagene Reaktivierungsprozess nicht erprobt werden.

Quantifizierung des Abriebs im Reaktorbetrieb

Ein weiterer Baustein zur Bewertung von Abrieb ist, neben der Analyse von Partikelgrößenverteilungen und Rasterelektronenmikroskopaufnahmen, die direkte Quantifizierung im Prozessbetrieb. Für eine erfolgreiche Prozessdemonstration sowie die weitere Entwicklung des Verfahrens in den Großmaßstab, musste als Mindestanforderung gezeigt werden, dass der Inventarverlust durch Abrieb quantitativ unterhalb der im Verfahren minimal benötigten Frischkalkzufuhr liegt. Dies wurde anhand von Inventarverlust an Sekundärzyklonen sowie Filtern dokumentiert und über die entsprechenden Prozessbetriebszeiträume ausgewertet. Eine Quantifizierung des mittleren Abriebs über einen Versuchszeitraum von 39 Stunden ist in Tabelle 5.1 gegeben. Im Versuchszeitraum ergab sich ein Inventarverlust am Gesamtbett von ca. 3,1 % pro Stunde, was einem Austausch von ca. 75 % des Bettinventars pro Betriebstag gleich kommt.

Tabelle 5.1.: Inventarverlust durch Staubaustrag als Maß für Partikelabrieb mit realem Rauchgas.

| | | Karbonator | Regenerator | Gesamt |
|-------------------------------|--|-------------------|--------------------|---------------|
| Zeitl. Inventarverlust | Gew.-%/h | 1,5 | 6,3 | 3,1 |
| Spez. Inventarverlust | $\text{mol}_{\text{CaO}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ | 0,007 | 0,029 | 0,036 |
| Verlustanteil | mol.-% | 21 | 79 | 100 |

Definiert man den Staubaustrag in $\text{mol}_{\text{CaO}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ analog zur spezifischen Frischkalkzufuhr, ergibt sich ein Gesamtverlust von 0,036 Mol Sorbens pro abgeschiedener Molmenge an CO_2 im Karbonator. Damit liegt der Verlust an Sorbens ca. 40 % unterhalb der im Prozessbetrieb minimal zugeführten Menge an Frischkalk von $0,05 \text{ mol}_{\text{CaO}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$.

Weiterhin konnte anhand einer Massenbilanzierung über beide Reaktorabgasstränge bestätigt werden, dass der Regenerator die Hauptquelle für Partikelabrieb darstellt. Bezogen auf den Einzelreaktor gehen im Regenerator 6,3 % pro Stunde an Inventar durch Abrieb und Staubaustrag verloren. Dies entspricht einem Anteil von ca. 79 % des Gesamtsystemverlusts, während dem Karbonator trotz höherem Reaktorinventar nur die restlichen 21 % zuzuordnen sind. Dies unterstreicht die Erkenntnisse der vorangegangenen Untersuchungen einer überproportionalen Schwächung der Sorbenspartikel im Regenerator durch Kalzinierung bei hohen Temperaturen und ggf. vorangegangener partieller Hydroxidbildung.

Als Ergebnis der Untersuchung der Prozessführung ergibt sich, dass ein stabiler Anlagenbetrieb mit der verwendeten Sorbensgrößenklasse von 300-600 μm unter den gegebenen Verhältnissen mit realem Kraftwerksabgas uneingeschränkt möglich ist. Die

Erkenntnisse zeigen zudem die Möglichkeit auf, das Verfahren auch mit reduzierter Partikelgrößenklasse von 150-300 μm zu betreiben. Dies würde Potential für eine verbesserte Reaktionskinetik bieten (siehe 5.5.2).

5.5.2. Charakterisierung der Sorbenseigenschaften im Labor

Die stofflichen Eigenschaften des Sorbens können im Prozessbetrieb nur teilweise untersucht werden (siehe Kapitel 5.4.3), da stets Laboruntersuchungen zur Analyse der Sorbenskapazität notwendig sind. Auch zur grundlegenden Charakterisierung des Sorbens und einen Vergleich verschiedener Sorbentien kommen nur Untersuchungen durch Thermogravimetrie in Betracht. Dieses Kapitel geht auf die Ergebnisse von TGA-Analysen zur Sorbenscharakterisierung ein und gibt grundlegende Aufschlüsse zu den für das Verfahren wichtigsten Eigenschaften (Degradationsverhalten, Sorbenskapazität, Umsatzgeschwindigkeit und den Effekt von Wasserdampf während der Karbonatisierung) des Sorbens.

Sorbensdegradation über Zyklenzahl

Die Degradation des Sorbens durch temperaturinduziertes Porenwachstum vermindert die spezifische Sorbensoberfläche und einhergehend die zur Abscheidung im kinetisch limitierten Reaktionsregime verfügbare Kapazität. Im TGA kann die Abnahme der Sorbenskapazität X_{Max} durch zyklische Karbonatisierung und Kalzinierung untersucht werden. Ein Vergleich von TGA-Zyklen mit der mittleren Zyklenzahl im Calcium-Looping-System kann nur eingeschränkt erfolgen, da das TGA keine realen Bedingungen in der Wirbelschicht abbildet. Dies liegt an einer annähernd idealen Durchmischung von Partikeln mit unterschiedlicher Verweilzeit im System. Deshalb lassen sich dem Sorbens keine exakten Zyklen zuordnen, sondern lediglich eine theoretische Zyklenzahl basierend auf der Zirkulationsrate und Frischkalkzufuhr (siehe Kapitel 2). Dennoch sind Untersuchungen im TGA eine wichtige Untersuchungsmethode von Sorbensproben aus dem Prozessbetrieb, um verschiedene Kalksteine zu vergleichen und eine Vorauswahl des Kalksteins zu treffen.

Zusätzlich zur Charakterisierung einer bestimmten Kalksteinart lässt sich im TGA der Einfluss der Partikelgröße anschaulich darstellen. Mit geringerer Partikelgröße steigt im Allgemeinen die für CO_2 -Abscheidung verfügbare Kapazität an, was im Wesentlichen an einem höheren verfügbaren Oberflächenanteil liegt. In Abbildung 5.28 wurde das Degradationsverhalten des im Projekt verwendeten Kalksteins C58 für zwei in der Wirbelschicht mögliche Partikelgrößenklassen (150-300 μm und 300-600 μm) untersucht. Es zeigt sich das typische Degradationsprofil des Parameters X_{Max} mit einem vergleichsweise steilen Abnahme der Sorbenskapazität innerhalb der ersten 5 Zyklen und einem residualen Verlauf für höhere Zyklenzahlen.

Die Degradation des C58 Kalksteins von der Schwäbischen Alb verhält sich ähnlich zu anderen Kalksteinen, die von verschiedenen Gruppen untersucht wurden. Mittels Gleichung 2.12 wurde die Degradation mathematisch beschrieben und so die residuale Sorbenskapazität X_R ermittelt, was in der Pilotanlage einem Betrieb ohne Frischkalkzufuhr nahe kommt. Für die in den Pilotversuchen verwendete Sorbensklasse 300-600 μm ergibt sich eine residuale Kapazität von 7,5%. Sorbens mit kleinerer Partikelgröße von

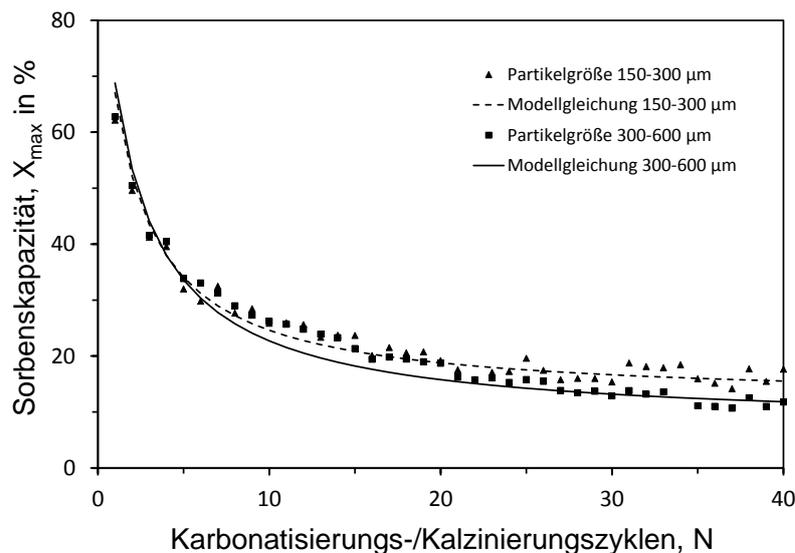


Abb. 5.28.: Abnahme der Sorbenskapazität über die Zahl von Karbonatisierungs-/Kalzinierungszyklen im TGA für verschiedene Partikelgrößenklassen.

150-300 μm weist eine höhere residuale Kapazität von 12% auf. Dies bedeutet, dass die Sorbenspartikelgröße vor allem bei sehr geringer Frischkalkzufuhr (gleichbedeutend mit hohen Zyklenzahlen) einen signifikanten Einfluss auf die Abscheidekapazität und letztlich auch auf die reale Abscheidung im Karbonator haben kann. Die theoretisch berechnete Zyklenzahl im Calcium-Looping-System bei realen Zirkulationsraten und Frischkalkzugabemengen liegen mit 50-150 Zyklen noch entfernt von der residuellen Sorbenskapazität. Der Einfluss auf die CO_2 -Abscheidung durch kleinere Partikelgrößenklassen sollte in zukünftigen Untersuchungen jedoch nicht außer Acht gelassen werden, da hierin ein erhebliches Verbesserungspotential gesehen wird.

Eine detailliertere Darstellung des Zusammenhangs von Partikelgröße und Sorbenskapazitätsabnahme ist in Abbildung 5.29 für Partikelgrößenklassen von 90-150 μm , 150-300 μm , 300-600 μm und 600-1000 μm gegeben und nach der TGA-Zyklenzahl unterschieden. Deutliche Unterschiede sind vor allem zwischen den Größenklassen 150-300 μm , 300-600 μm und 600-1000 μm zu erkennen.

Bei sehr kleinen Korngrößen war keine signifikante Verbesserung der Sorbenskapazität zu verzeichnen, was auf die Bildung von Agglomeraten und entsprechend verschlechterten Gas-Feststoffkontakt im TGA-Probentiegel zurück geführt werden muss. Sehr feine Partikelgrößenklassen werden auch deshalb für den Wirbelschichtbetrieb nicht verwendet, da Agglomerationseffekte zur Beeinflussung der Fluidisierung führen. Solche kohäsive Schüttungen im Geldart B-Bereich liegen außerhalb des in Wirbelschichten favorisierten Partikelgrößenbereichs. Aus anlagenbetrieblicher Sicht sollte daher die Verwendung der nächstgrößeren Partikelklasse zwischen 100-300 μm angestrebt werden. Dies haben Voruntersuchungen zum Partikelabrieb und Betriebsverhalten bestätigt.

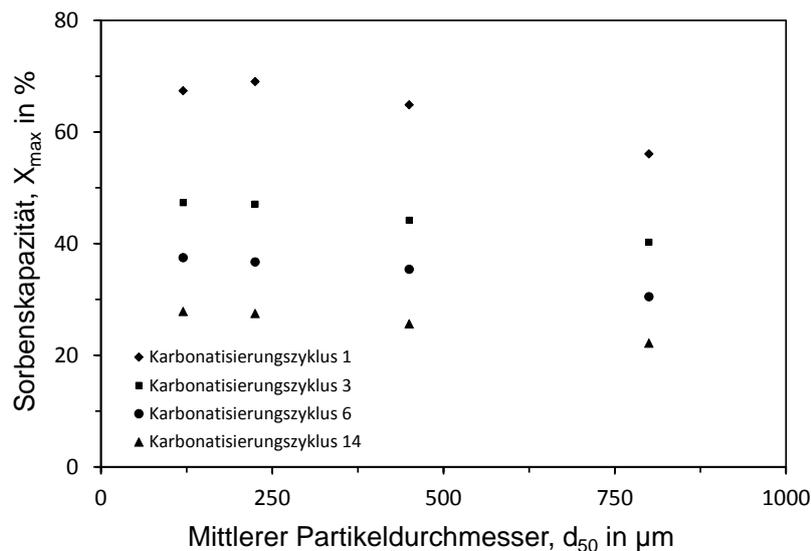


Abb. 5.29.: Zusammenhang von Sorbenskapazität, Zyklenzahl und Partikelgröße aus TGA-Untersuchungen.

Untersuchung der Umsatzgeschwindigkeit im kinetisch limitierten Bereich

Das Calcium-Looping-Verfahren wird überwiegend im prozesstechnisch relevanten, kinetisch limitierten Reaktionsbereich betrieben, da die mittlere Partikelverweilzeit im Karbonator und die Dauer der Karbonatisierung bis zum Übergang in den diffusionslimitierten Reaktionsbereich in ähnlichen Größenordnungen liegt. Dieser Übergang ist wie in Abbildung 5.30 dargestellt abhängig von der durchlaufenen Zyklenzahl sowie der Partikelgrößenklasse des Sorbens. Partikel mit größeren Zyklenzahlen weisen geringere Karbonatisierungszeiten auf als frischer Kalkstein. Wie zu erwarten ist der Übergang zum diffusionslimitierten Reaktionsbereich bei kleinen Partikeln schneller erreicht, obwohl wie in Abbildung 5.29 dargestellt eine höhere X_{max} -Karbonatisierung erreicht werden kann.

Dieser Zusammenhang zeigt, dass für die Karbonatisierung neben der Sorbenskapazität X_{Max} auch entscheidend ist, wie schnell die Reaktion abläuft. Mittels TGA-Analysen wurde deshalb die Umsatzgeschwindigkeit des C58 Kalksteins ebenfalls für verschiedenen Zyklen sowie für die schon zuvor genannten Partikelgrößenklassen bestimmt. Abbildung 5.31 zeigt eine deutliche Verbesserung der Umsatzgeschwindigkeit vor allem bei sehr kleinen Partikelgrößen und geringer Zyklenzahl. Im technisch relevanten Partikelgrößenbereich nimmt der Einfluss ab. Ebenso ist die Abnahme der Umsatzgeschwindigkeit im Vergleich zur Abnahme der Partikelkapazität über die Zyklenzahl gering.

Auf den Prozessbetrieb übertragen, können aus den TGA-Untersuchungen damit einige Schlussfolgerungen gezogen werden. Zum einen ist, falls betriebstechnisch möglich, eine feinere Partikelgrößenklasse von minimal $100 \mu\text{m}$ zu bevorzugen. Hierdurch kann die Sorbenskapazität X_{Max} maximiert werden. Gleichzeitig sinkt die Karbonatisierungszeit bis zum Erreichen der maximalen Karbonatisierung, was vor allem auf die steigende Umsatzgeschwindigkeit der Karbonatisierungsreaktion zurückzuführen ist. Als

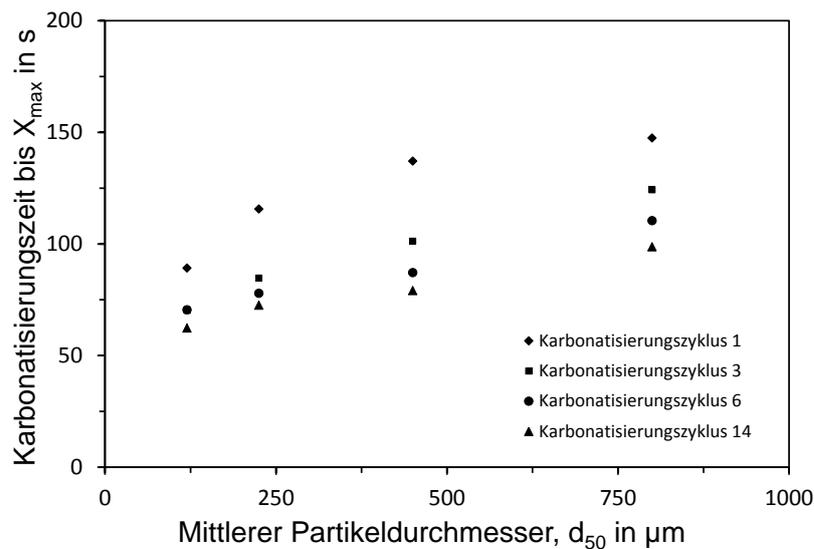


Abb. 5.30.: Zeit bis zur maximalen Karbonatisierung im schnellen Reaktionsbereich für unterschiedliche Partikelgrößenklassen und Karbonatisierungszyklen.

Konsequenz lässt sich im Prozessbetrieb eine Verbesserung der CO_2 -Abscheidung absehen. Alternativ eröffnet sich Potential zur Verringerung des erforderlichen spezifischen Karbonatorinventars und Verwendung von kleineren Karbonatoren bei gleichbleibender Abscheidung.

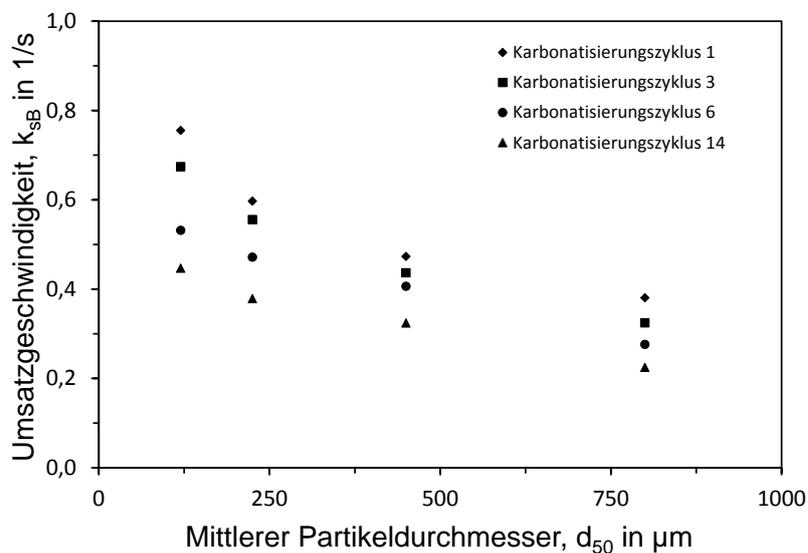


Abb. 5.31.: TGA-Analyse des Zusammenhangs zwischen Umsatzgeschwindigkeit, Zyklenzahl und Partikelgröße.

Einfluss von Rauchgasfeuchte auf die Sorbenskapazität

Im Rahmen der Pilotanlagenversuche konnte bereits gezeigt werden, dass Wasserdampf im Rauchgas eine deutlich verbesserte CO_2 -Abscheidung ermöglicht (siehe Kapitel 5.3.2). Anhand von TGA-Versuchen wird in diesem Kapitel untersucht, wor-

auf die Verbesserung der Abscheidung zurückzuführen ist. Dabei stellte sich die Frage, ob eine verbesserte Abscheidung vor allem durch eine verbesserte Reaktionskinetik oder durch verbesserte Diffusion von CO_2 in das Sorbenspartikel zurückzuführen ist. Abbildung 5.32 zeigt die TGA-Ergebnisse zweier Versuchsreihen mit jeweils frischem Kalkstein und identischem Versuchsablauf über insgesamt 16 Karbonatisierungs-/Kalzinierungszyklen. Es wird deutlich, dass sich zu Beginn der Versuche keine Abweichung des Karbonatisierungsgrads zwischen feuchtem und simuliertem trockenem Rauchgas ergibt. Erst mit zunehmender Zyklenzahl stellt sich ein Unterschied zwischen beiden Versuchskurven ein.

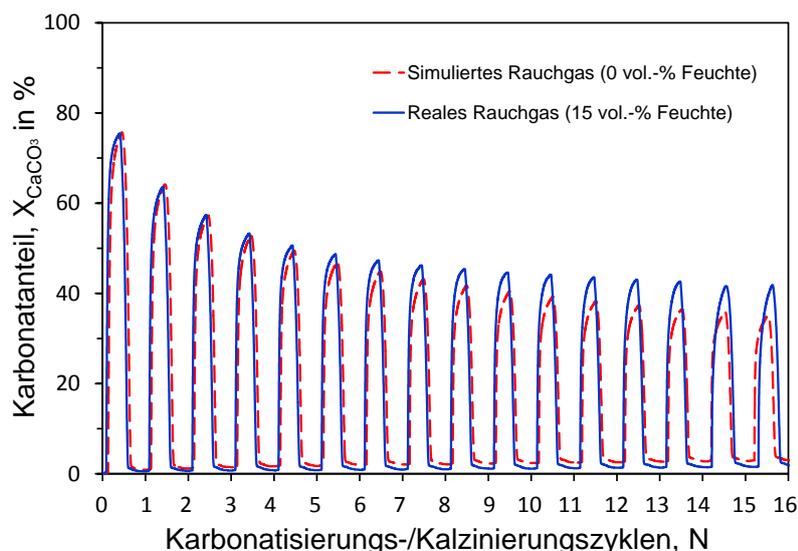


Abb. 5.32.: Thermogravimetrische Untersuchungen zur Abnahme der CO_2 -Kapazität des Sorbens über zyklische Karbonatisierung und Kalzinierung mit und ohne Feuchtigkeit im Rauchgas.

Dabei wird deutlich, dass sich die Steigung beider Karbonatisierungskurven, d.h. die Umsatzgeschwindigkeit zu Beginn der Karbonatisierung nicht signifikant unterscheidet, was auch Arias et al. bestätigen [16]. Erst am Übergang zum diffusionslimitierten Reaktionsbereich werden höhere Karbonatgehalte erreicht, was auf eine Verbesserung der Diffusion von CO_2 in das Sorbenspartikel hindeutet. Da sich dieses Verhalten im ersten Zyklus nicht einstellt wird folgende Erklärung herangezogen: Aufgrund der nach der ersten Kalzinierung stark porösen Partikel kann CO_2 oberflächlich sehr gut mit CaO reagieren. Nach zunehmender thermischer Belastung und damit einhergehendem Poren- sowie Porenwandstärkenwachstum verringert sich die Oberfläche der Sorbenspartikel so stark, dass CO_2 nach vollständiger CaCO_3 -Belegung der Oberflächen in tiefere Schichten der Porenwände vordringen muss. Die Diffusion durch bereits karbonatisierte Schichten läuft laut Literatur bis zu einer Schichtdicke von 50 nm schnell ab, danach setzt die langsamere diffusionslimitierte Reaktion ein [8].

Warum die Diffusion von CO_2 durch eine Karbonatschicht in Gegenwart von Wasserdampf schneller abläuft, wurde von von Manovic und Anthony [147] aufgrund der Theorie von Bhatia und Perlmutter [35] durch eine sequentiell ablaufende Zersetzung von Karbonationen in der Karbonatschicht erklärt. Eine präzisere Erklärung konnte von

Sun et al. [209] durch die Verwendung der „Inert Marker“-Methode gefunden werden. Er beschreibt die Diffusion von CO_2 in der Karbonatschicht als ionische Feststoffphasendiffusion in Form einer Gegendiffusion von CO_3^{2-} und O^{2-} Ionen. CO_2 reagiert dabei an der Karbonatoberfläche mit O^{2-} Ionen zu CO_3^{2-} , welches die Karbonatschicht durchdringt und an der CaCO_3/CaO -Grenzschicht zu Karbonat reagiert. Bei Zugabe von Wasserdampf reagieren O^{2-} und H^+ -Ionen zu OH^- welches eine deutlich höhere Diffusionsgeschwindigkeit als O^{2-} besitzt und hierdurch auch den Transport von CO_2 zur CaCO_3/CaO -Grenzschicht insgesamt erhöht.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TGA-Untersuchungen stützen diese Erklärung, da ein positiver Effekt von Wasserdampf erst bei entsprechendem Porengrößenwachstum nach dem 5. Zyklus auftritt und die Reaktionsgeschwindigkeit beider Gasatmosphären im schnellen kinetisch limitierten Reaktionsbereich mit vorwiegender Oberflächenreaktion keine Unterschiede aufweist. Anhand der TGA-Untersuchungen konnte damit auch gezeigt werden, dass der positive Effekt von Wasserdampf im Rauchgas die Karbonatisierungsreaktion genau im prozesstechnisch relevanten Bereich bei mittlerer bis hoher Zyklenzahl unterstützt.

5.6. Bewertung des Gesamtprozessbetriebs

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Calcium-Looping-Verfahren weltweit erstmals in einem prozesstechnisch relevanten Maßstab unter realen Betriebsbedingungen demonstriert werden. Die Untersuchungen der Abschnitte 5.3 bis 5.5 zeigte deutlich, dass zum Betrieb des Calcium-Looping-Verfahrens mit hoher CO_2 -Abscheidung mehrere Prozessbausteine erfüllt sein müssen. Diese sind neben den beiden Hauptprozessschritten (i) Karbonatorprozessführung und (ii) Regenerationsbetrieb das vielschichtige Thema des (iii) physikalisch-/chemischen Verhaltens des Sorbens.

Ein Hauptziel der experimentellen Arbeit, die vollständige Charakterisierung und Optimierung des Anlagen- und Prozessbetriebs, konnte in weiten Bereichen erreicht werden. So konnten die Prozessparameter Karbonatortemperatur, spezifische Zirkulationsrate, spezifisches Karbonatorinventar, Rauchgasfeuchte und Sorbenskalzinierungsgrad detailliert untersucht und deren Auswirkung auf den Karbonatorabscheidegrad evaluiert werden. Darüber hinaus konnten wichtige Erkenntnisse zum Regeneratorbetrieb wie die Temperaturführung, die Auswirkung von echter Oxy-Fuel-Verbrennung mit Rauchgasrezirkulation und die damit verbundenen Auswirkungen auf das Sorbens durch die Regeneratoratmosphäre sowie durch Schwefeleinbindung erzielt werden. Darauf aufbauend wurde ein grundlegendes Verständnis zur spezifischen Frischkalkzufuhr und Verweilzeiten zur Kalzinierung in Zusammenhang mit der Kalzinierungstemperatur gewonnen. Sorbensdegradation und -abrieb spielen für die thermische und hydrodynamische Auslegung von zukünftigen kommerziellen Demonstrationsanlagen eine wichtige Rolle.

Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist, dass ein hoher Karbonatorabscheidegrad innerhalb bestimmter Prozessgrenzen durch Variation verschiedener Parameter erreicht werden kann. Die begrenzenden Parameter sind: (i) ein ausreichend hohes, spezifisches Karbonatorinventar, welches größer 50 Minuten liegen sollte. (ii) Es sollte ein hoher Kalzinierungsgrad des Sorbens von mehr als 80 % vorliegen, um einen Karbonatorab-

scheidegrad von 90 % zu erreichen. Dieser ist dabei stark temperaturgetrieben und erfordert in Oxy-Fuel-Atmosphäre Temperaturen von mindestens 920 °C für eine gute Kalzinierung.

Unter diesen Gegebenheiten kann durch die entsprechende Kombination der spezifischen Prozessparameter Zirkulationsrate und Frischkalkzufuhr die Abscheiderate eingestellt werden, da beide Parameter die Verfügbarkeit von reaktionsfähigem Sorbens im Karbonator beeinflussen. Darüber hinaus lässt sich durch die Wahl der Karbonatortemperatur die Reaktionskinetik der Karbonatisierung bzw. der Abstand zum limitierenden Gleichgewicht wählen. Grundsätzlich wirkt sich eine möglichst hohe Karbonatortemperatur energetisch günstig aus, da sich hierdurch der Brennstoffbedarf zur Aufheizung des Sorbens im Regenerator reduziert. Ein Feuchteanteil, wie im realen Rauchgas ohnehin enthalten bewirkt unabhängig vom Temperaturbereich eine verbesserte Abscheidung, wie erstmals im kontinuierlichen Calcium-Looping-Prozessbetrieb gezeigt werden konnte.

Die chemisch-/physikalischen Eigenschaften des Sorbens sind weitere bestimmende Parameter für das Verfahren und durch die Wahl des Kalksteins gegeben. Neben der Sorbenskapazität und den reaktionskinetischen Eigenschaften sind Degradationsgeschwindigkeit und Abrieb von zentraler Bedeutung. Zur Verlangsamung der Degradation kann als prozesstechnische Maßnahme im Wesentlichen eine möglichst gezielte Auslegung des Regenerators zur schonenden Kalzinierung genannt werden. Möglichkeiten zur Reaktivierung von Sorbenskapazität wurden darüber hinaus erkannt, benötigen jedoch weiteren Forschungsbedarf zur Machbarkeit.

Die aufgezeigten Zusammenhänge und Parametercharakterisierungen stellen im Überblick betrachtet eine sehr gute Grundlage für die zukünftige Verfahrensauslegung und den Scale-up in den kommerziellen Demonstrationsmaßstab dar, da ein hoher Abscheidegrad in einem vergleichsweise breiten Betriebsfenster demonstriert werden konnte. In welchem Betriebspunkt sich für die Anwendung im Kraftwerksbereich ein wirtschaftlich optimaler Betrieb ergibt wird im nachfolgenden Kapitel auf simulativer Basis berechnet.

6. Energetische Bewertung durch Prozesssimulation

Das Instrument der Prozesssimulation besitzt für die Prozessauslegung und Optimierung einen hohen Stellenwert. Mittels Simulation können Prozesse ohne Verfälschungen (wie sie z.B. an experimentellen Versuchsanlagen durch überproportionalen Brennstoffverbrauch auftreten können) energetisch und stofflich bilanziert werden. Die Prozesssimulation lässt sich deshalb hervorragend als Scale-Up-Instrument und zur Bestimmung experimentell nicht ermittelbarer Parameter verwenden.

Zur Bewertung der Verfahrenseffizienz werden in diesem Kapitel folgende über die experimentellen Untersuchungen hinaus gehenden Punkte bearbeitet:

- Berechnung einer vollständigen Energie- und Stoffbilanz anhand eines experimentell ermittelten Basispunkts
- Simulation fehlender und über die experimentellen Untersuchungen hinaus gehender Betriebspunkte
- Identifikation von energetisch günstigen Betriebspunkten als Scale-Up-Grundlage
- Quantifizierung zusätzlicher Effizienzpotentiale hinsichtlich Gesamtenergieeffizienz und Wirkungsgradverlust.

6.1. Das Simulationsmodell

Für diesen Teil der Arbeit wurde mit dem Simulationsprogramm Aspen Plus[®] gearbeitet, welches die Berechnung aller Energie- und Stoffströme für das Calcium-Looping-Verfahren ermöglicht. Innerhalb der Arbeit wurde ein Simulationsmodell von Hawthorne et al. [115] aufgegriffen und weiter entwickelt [131], [72]. Die vereinfachenden Annahmen einer CO₂-Abscheiderate von 80 % als Zielwert, eine konstante spezifische Sorbenszirkulationsrate von $7 \text{ mol}_{\text{CaO}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$, ein fixer Anteil von aktivem CaO im Bett sowie die Regeneration mit 100 %-igem Sauerstoffanteil im Oxidant wurden durch die Implementierung einer CO₂-Rezirkulationsstrecke sowie eines Reaktionsmodells zur CO₂-Abscheidung präzisiert. Eine CO₂-Rezirkulation wird in einer realen Calcium-Looping-Anlage benötigt, um den Sauerstoffanteil im Oxidant zu begrenzen, was Temperaturspitzen abmildert, die bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff auftreten. Die CO₂-Rezirkulation wirkt sich im Realfall negativ auf den Brennstoffverbrauch aus, da der CO₂-Abgasstrom vor der Rezirkulation abgekühlt, gefiltert und nachfolgend wieder auf Verbrennungstemperatur aufgeheizt werden muss.

Der Aufbau des Simulationsmodells in Aspen Plus®

Im Grundaufbau ist das verwendete Simulationsmodell, bezogen auf den Prozessfluss, identisch mit einer realen Calcium-Looping-Anlage. Sämtliche Anlagenkomponenten wurden so abgebildet, dass eine realitätsnahe Bilanzierung von Energie- und Stoffströmen möglich ist. Als Randbedingung für die Dimensionierung der simulierten Calcium-Looping-Anlage wird ein $819 \text{ MW}_{el,brut}$ Steinkohleblock als Referenzkraftwerk mit einer CO_2 -Fracht von $612,1 \text{ t/h}$ aus der European Benchmarking Task Force (EBTF) heran gezogen [6].

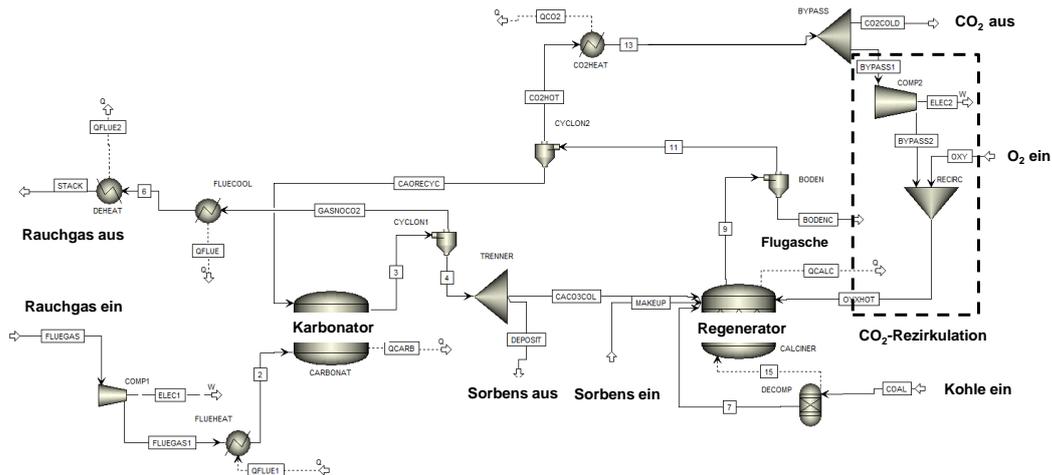


Abb. 6.1.: Grafische Darstellung des ASPEN Plus® Simulationsmodells.

Die Hauptkomponenten des Modells sind der Karbonator mit Wärmeauskopplung für einen Dampfprozess und der adiabate Regenerator. Der im Zustrom zum Karbonator relevante Energiestrom ist die elektrische Verdichterenergie des Fluidisierungsgebläses der Wirbelschicht. Nachfolgend wird das Rauchgas durch Nutzung von Restwärme des abgereinigten Rauchgases vorgewärmt. Das CO_2 -arme Rauchgas wird weiter unter Annahme eines Druckverlusts im Zyklon vom Sorbensstrom getrennt, nachfolgend abgekühlt und weitere Wärme für den Dampfprozess ausgekoppelt.

Dem Regenerator werden Kohle und Kalkstein in Feststoffform zugegeben sowie ein Gasstrom für die Verbrennung, welcher eine Mischung aus rezirkuliertem CO_2 -Strom und Sauerstoff ist. Die zugegebenen Feststoffströme werden nicht vorgeheizt. Der Gasstrom wird analog zum Karbonator durch interne Wärmerückgewinnung aus dem CO_2 -Strom vorgewärmt. Für den Regenerator wird ebenfalls ein Gesamtdruckverlust angenommen, welcher die Druckverluste durch Düsenboden, Fluidisierung, Zyklon und Abgasstrang beinhaltet und eine entsprechende elektrische Verdichterleistung im Rezirkulationsstrom benötigt. Der Regenerator selbst ist als adiabater Reaktor definiert, dessen Brennstoffbedarf sich durch die erforderliche Kalzinierungsleistung für das Sorbens und den Wärmebedarf zur Aufheizung von Gas- und Feststoffströmen ergibt. Als weitere Wärmequelle zur Dampferzeugung dient der heiße CO_2 -Strom, welcher aufgrund seiner hohen Temperatur im Dampfprozess vorzugsweise zur Überhitzung eingesetzt wird.

Auf der Feststoffseite wird eine konstante, zwischen den Reaktoren zirkulierende Molmenge CaCO_3/CaO definiert. Der Karbonatisierungsgrad spiegelt sich aufgrund der

exothermen Karbonatisierungsreaktion in der Wärmebilanz wieder. Eine interne Zirkulation über einen Siphon, wie er an einer realen Anlage für jeden Reaktor existiert, wurde in der Simulation nicht berücksichtigt, da in den internen Zirkulationsströmen keine Wärmeübertragung stattfindet. Die Zugabe von Frischkalkstein erfolgt am Regenerator. Der Verlust von Staubpartikel und Flugasche über die Zyklone ist an beiden Reaktoren definiert. Darüber hinaus gehender Abzug von Sorbens und Asche erfolgt am Karbonator um die entsprechenden Massenbilanzen zu schließen.

Weitere Randbedingungen für die Simulation sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1.: Randbedingungen für die Simulation des Calcium-Looping-Verfahrens.

| | |
|--|----------|
| Karbonatortemperatur | 650 °C |
| Regeneratortemperatur | 900 °C |
| Rauchgastemperatur nach Referenzkraftwerk | 85 °C |
| Rauchgastemperatur nach Vorwärmung | 340 °C |
| Verbrennungsgastemperatur vor dem Regenerator | 340 °C |
| Temperatur Kalkstein und Kohle | 25 °C |
| Rauchgastemperatur und CO ₂ -Temperatur nach Dampferzeuger | 370 °C |
| Rauchgastemperatur und CO ₂ -Temperatur nach Wärmeintegration | 140 °C |
| CO ₂ -Temperatur im Rezirkulationsstrang | 140 °C |
| Gesamtdruckverlust in den Reaktorsträngen | 200 mbar |
| Wirkungsgrad des CaL Dampfprozesses ohne LZA und Kompression [211] | 45,3 % |

Auf eine detaillierte Betrachtung des Dampfprozesses wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Trossmann hat diesen im Rahmen ihrer Arbeit für den Calcium-Looping-Prozess bereits entworfen und simuliert [211]. Ebenfalls nicht betrachtet werden in dieser Simulation die Luftzerlegungsanlage zur Sauerstofferzeugung und die CO₂-Konditionierung welche ebenfalls vom Trossmann definiert wurden. Weiterführende Berechnungen in dieser Arbeit, wie zum Beispiel des Wirkungsgradverlusts, wurden unter Annahme eines von Trossmann bestimmten elektrischen Wirkungsgrads für den Calcium-Looping-Dampfprozess durchgeführt. Mit dieser Annahme bleibt eine Vergleichbarkeit der prozessspezifischen Bewertungsgrößen bestmöglich gegeben.

Implementierung des Calcium-Looping-Reaktionsmodells

Verfahren, bei denen kein Reaktionsvollumsatz in den entsprechenden Verfahrensstufen erreicht wird, sind in Aspen Plus® auf die Vorgabe von Parametern wie Umsatzverhalten, Reaktionsgeschwindigkeit, usw. angewiesen. Eine wesentliche Erweiterung des bestehenden Simulationsmodells von Hawthorne et al. [115] stellt die Implementierung eines Reaktionsmodells zur CO₂-Abscheidung dar. Diese hat zum Ziel die CO₂-Abscheiderate $\eta_{CO_2}^{Karb}$ anhand von spezifischen Prozessparametern und Sorbenseigenschaften zu simulieren. Hierdurch kann eine direkte Verknüpfung energetischer und stofflicher Werte mit der Abscheidereaktion erreicht werden. Für die Berechnung energetischer Verfahrenskenngrößen stellt diese Erweiterung eine wichtige Verbesserung dar, da der CO₂-Abscheidegrad einen erheblichen Einfluss auf die Gesamtprozessbilanz hat.

Abbildung 6.2 zeigt die Methodik der Implementierung des CO₂-Abscheidemodells nach Charitos in Aspen Plus® [52]. Da sich die Berechnung der CO₂-Abscheidung und

die Lösung der Energie- und Stoffbilanzen in Aspen Plus[®] gegenseitig bedingen, muss die Berechnung iterativ gelöst werden. Ausgehend von einem flexiblen Startwert für den CO₂-Abscheidegrad wird die CO₂-Austrittskonzentration am Karbonator $y_{CO_2, RG}^{K, aus}$ berechnet. Anhand des logarithmischen Mittelwerts $\bar{y}_{CO_2}^K$ der CO₂-Ein- und Austrittskonzentration wird ein vereinfachter Konzentrationsgradient über die Höhe des Karbonators abgebildet. Im Weiteren wird die Reaktionszeit t^* aus den sorbensspezifischen Parametern \bar{X}_{Max} und k_{sB} , den prozessspezifischen Parametern $X_{CaCO_3}^R$, k_{sB} , φ und $\bar{y}_{CO_2}^K$ sowie der Gleichgewichtskonzentration $y_{CO_2}^{GG}$ berechnet. Hieraus sowie aus der Zirkulationsrate $\dot{n}_{Ca}^{K, ein}$ und dem Sorbensinventar n_{Ca}^K errechnet sich der aktive Anteil am Sorbens f_{act} , welcher das spezifische aktive Sorbensinventar τ_{act} im System maßgeblich beeinflusst. Die Berechnung des stofflichen Parameters \bar{X}_{Max} , welcher zyklen- und verweilzeitabhängig einer Degradation unterliegt, wird ebenfalls im Simulationsmodell durch die Gleichungen 2.12, 2.13 und 2.14 ermittelt.

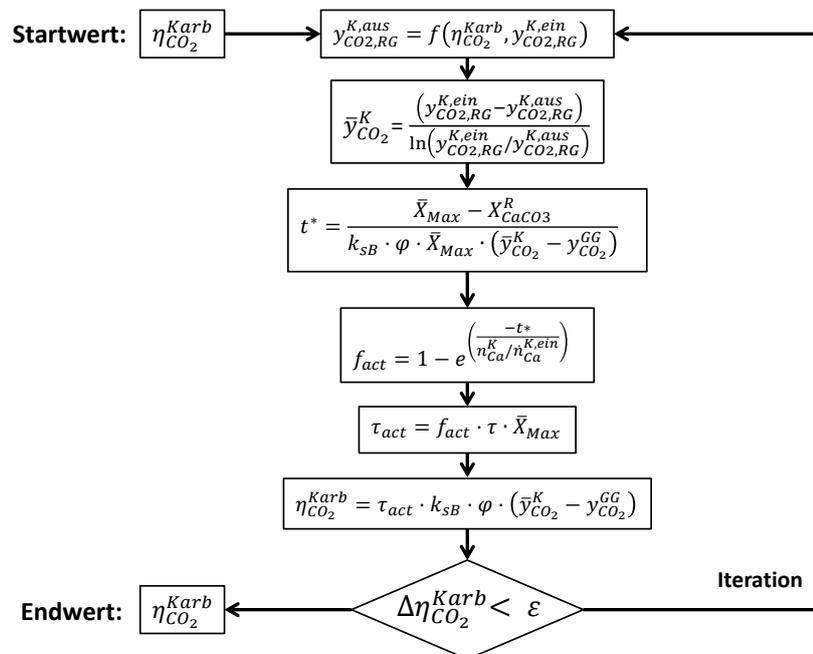


Abb. 6.2.: Implementierung des CO₂-Abscheidemodells nach Charitos [52] im Aspen Plus[®] Simulationsmodell.

Im letzten Schritt lässt sich der neu errechnete CO₂-Abscheidegrad anhand der vorliegenden stofflichen und prozesstechnischen Parameter bestimmen. Weicht der berechnete CO₂-Abscheidegrad vom Startwert ab, wird die Berechnung iterativ so lange wiederholt bis ein Abbruchkriterium ϵ erfüllt ist. Der residuale Abscheidegrad geht nachfolgend in die Lösung der Energie- und Stoffbilanzen ein und ermöglicht so eine vollständige Bestimmung aller Prozessgrößen.

6.2. Basissimulation mit experimentellem Vergleichspunkt

Das Ziel der Verfahrensmodellierung ist eine möglichst realistische Abbildung einer Calcium-Looping-Anlage durch Simulation. Um eine bestmögliche Übereinstimmung mit den Versuchen zu erreichen, wird das Simulationsmodell anhand einer Basissimulation mit den experimentellen Daten aus dem Pilotbetrieb abgeglichen.

Randbedingungen für die Simulation sind stoffliche Größen wie die Zusammensetzung der Kohle, Zusammensetzung des Kalksteins, die Degradation des Sorbens über die Zyklenzahl und der Schwefelgehalt des Brennstoffs (siehe Tabelle A.1). Die Leistungsgröße der simulierten Calcium-Looping-Anlage wird definiert durch den Rauchgasstrom des Referenzkraftwerks (siehe Tabelle 6.2) in Anlehnung an die European Benchmarking Task Force (EBTF) [6].

Tabelle 6.2.: Vergleich von Simulationsergebnissen und experimentell ermittelten Daten aus dem Pilotbetrieb.

| | Simulation | Pilotanlage |
|---|---------------|--------------------------|
| Prozessparameter | | |
| Spezifische Zirkulationsrate | 8,36 mol/mol | 8,82 mol/mol |
| Spezifische Frischkalkzugabe | 0,033 mol/mol | 0,05 mol/mol |
| Spezifisches Karbonatorinventar | 50 min | 51,6 min |
| Karbonatorabscheidegrad | 91,5 % | 91,7 % |
| Gesamtabscheidegrad vor CO ₂ -Verflüssigung | 96,0 % | <i>n.a.</i> ¹ |
| Gesamtabscheidegrad nach CO ₂ -Verflüssigung | 87,8 % | <i>n.a.</i> ¹ |
| Vent-Verluste CO ₂ -Kompression [130] | 8,5 % | - |
| Stoffströme Referenzkraftwerk | | |
| Rauchgasstrom | 2814,4 t/h | 0,1218 t/h |
| CO ₂ -Strom | 612,1 t/h | 0,0259 t/h |
| Stoffströme Calcium-Looping-Anlage | | |
| Brennstoffverbrauch | 253,1 t/h | 0,0236 t/h |
| Sauerstoffverbrauch | 547,5 t/h | 0,0586 t/h |

Als Eingangsparameter für die Basissimulation werden die Hauptprozessgrößen spezifische Zirkulationsrate, die spezifische Frischkalkzugabe und das spezifische Sorbensinventar des Karbonators vorgegeben. Sie sind variable Designgrößen für die spätere Optimierung und Auslegung einer Calcium-Looping-Demonstrationsanlage (siehe Kapitel 6.3).

Tabelle 6.2 zeigt die Ergebnisse der Basissimulation sowie zugehörige experimentell ermittelte Prozessparameter aus dem Pilotbetrieb: Das implementierte Reaktionsmodell nach Charitos [52] zeigt eine gute Übereinstimmung für die CO₂-Abscheidung bei der Verwendung ähnlicher Prozessparameter. Eine gute Prädiktion des CO₂-Karbonatorabscheidegrads ist aufgrund des Zusammenhangs von CO₂-Abscheidung und Energieverbrauch für die Kalzinierung von Bedeutung.

Über den Karbonatorabscheidegrad hinaus spielt für die Bewertung des Gesamtprozesses der Gesamtabscheidegrad eine wichtige Rolle. Dieser beinhaltet die weiteren prozessinternen CO₂-Quellen aus Regeneratorbrennstoff und Frischkalkzufuhr, welche als

¹Aufgrund des überproportionalen Brennstoffverbrauchs in der Pilotanlage ist keine sinnvolle Anwendbarkeit des Gesamtabscheidegrads gegeben

Teil des konzentrierten CO₂-Stroms am Regenerator bilanziert werden (vgl. Gleichung 2.4). Vor der CO₂-Kompression und Verflüssigung beläuft sich der Gesamtabscheidegrad auf 96,0 %, was auf die zusätzliche CO₂-Freisetzung im Prozess zurückzuführen ist. Jedoch treten in der nachgelagerten CO₂-Verflüssigung prozessbedingt sogenannte Vent-Verluste auf, welche auf die nicht ideale Trennung von CO₂ und Spurengasen wie Stickstoff oder Argon zurückzuführen sind [130]. Unter Berücksichtigung dieser Verluste ergibt sich aus Gleichung 2.5 ein etwas reduzierter Gesamtabscheidegrad von 87,8 %.

Für die weitere energetische Bewertung des Verfahrens stellen der Brennstoffverbrauch sowie die für Dampferzeugung nutzbare Wärmemenge wichtige Berechnungsgrößen dar. Diese werden nachfolgend entsprechend der definierten Temperaturniveaus aus Tabelle 6.1 als separate Teilwärmeströme aufgeführt. Tabelle 6.3 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Bezogen auf das Gesamtkraftwerk entfallen 52 % der thermischen Leistung auf die Calcium-Looping-Anlage und nur 48 % auf das Referenzkraftwerk. Calcium-Looping ist somit eine CO₂-Abscheidetechnologie, die eine signifikante Erhöhung der gesamten thermischen Leistung eines Kraftwerks mit sich bringt. Gründe und Maßnahmen den Leistungsanteil zu reduzieren werden in den nachfolgenden Abschnitten 6.3 und 6.4 aufgezeigt.

Tabelle 6.3.: Ergebnisse der Wirkungsgradberechnung für ein Gesamtkraftwerk mit Calcium-Looping-CO₂-Abscheidung - Basisfall.

| | Calcium-Looping-Gesamtkraftwerk |
|--|---------------------------------|
| Wärmeströme für Dampferzeugung | |
| Karbonator \dot{Q}_R^K | 706,2 MW _{th} |
| Karbonator Abgas \dot{Q}_{RG}^K | 212,0 MW _{th} |
| Regenerator Abgas \dot{Q}_{RG}^R | 522,8 MW _{th} |
| Gesamtwärmemenge \dot{Q}_{CL}^{Ges} | 1441,0 MW _{th} |
| Spezifische Kraftbedarfe [115], [211] | |
| Luftzerlegungsanlage | 0,221 kWh/kgO ₂ |
| CO ₂ -Kompression | 0,089 kWh/kgRG |
| Energieverbrauch Calcium-Looping | |
| Luftzerlegungsanlage | 120,9 MW _{el} |
| CO ₂ -Kompression | 117,8 MW _{el} |
| Verdichter Gasströme | 29,1 MW _{el} |
| Eigenverbrauch Dampfprozess | 45,0 MW _{el} |
| Gesamteigenverbrauch | 312,8 MW _{el} |
| Elektrische Leistung | |
| $P_{Net,RKW}$ | 754,0 MW _{el} |
| $P_{Net,CL}$ | 544,3 MW _{el} |
| Wirkungsgrade | |
| $\eta_{Net,RKW}$ | 45,5 % |
| $\eta_{Net,CL}$ | 30,7 % |
| $\eta_{Net,Ges}$ | 37,9 % |
| Wirkungsgradverlust durch CO ₂ -Abscheidung | 7,6 % |

Der Wirkungsgradverlust durch CO₂-Abscheidung mittels Calcium-Looping wurde anhand der Simulation auf 7,6 % ermittelt. Damit konnten die Ergebnisse früherer Machbarkeitsstudien jetzt auf Basis realer Prozess Erfahrung bestätigt werden. Aus-

gehend von einem Wirkungsgrad des Referenzkraftwerks von 45,5 % und einem Wirkungsgrad des alleinstehenden Calcium-Looping-Kraftwerks von 30,7 % ergibt sich ein Gesamtwirkungsgrad inklusive CO₂-Abscheidung von 37,9 %.

Der dampfseitige Wirkungsgrad, welcher den Berechnungen zu Grunde liegt, wurde in dieser Arbeit als gegeben und konstant angenommen, ebenso wie die spezifischen Kraftbedarfe zur Sauerstofferzeugung und CO₂-Kompression. Diese basieren auf der Arbeit von Trossmann zur Simulation des Dampfkreislaufwirkungsgrads in Ebsilon® Professional [211]. Hierzu wird die in Aspen Plus® simulierte Gesamtwärmemenge für Dampferzeugung zur Berechnung eines separaten Calcium-Looping-Dampfprozesses genutzt.

Tabelle 6.3 gibt zusätzlich eine Übersicht der einzelnen Werte zum Energieverbrauch und der benötigten elektrischen Leistung. Dies zeigt auf, dass ein Hauptanteil des Wirkungsgradverlusts auf den Aufwand für CO₂-Kompression und Sauerstofferzeugung zurück geht.

Mit 7,6 % liegt der Wirkungsgradverlust für den berechneten Basisfall 1,3 %-Punkte höher als von Poboss et al. [174] in der Machbarkeitsstudie von 2008 veröffentlicht. Die Ursachen hierfür sollen an dieser Stelle kurz begründet werden: (i) Hauptanteil hat die Vorgabe von nur 80 % als Randbedingung für den Karbonatorabscheidegrad anstatt 90 % wie später als Ziel definiert. (ii) Frühere Simulationen betrachteten die Regeneration vereinfacht als 100 %-ige Sauerstoffverbrennung. Eine reale Anlage erfordert eine Rezirkulation von CO₂, was den Aufwand von Brennstoff und Sauerstoff und damit den Wirkungsgradverlust im Vergleich signifikant erhöht. Anhand der Pilotversuche konnten zu diesem Zusammenhang Erkenntnisse gewonnen werden, die es erlauben den Anteil von Rezirkulationsgas im Regeneratorbetrieb zu minimieren. Die damit verbundenen Effizienzpotentiale werden in Kapitel 6.4 aufgezeigt. (iii) Im weiteren zeigte sich, dass bei zurückliegenden Simulationen aufgrund nicht vorhandener Validierungsdaten teils optimistischere Annahmen zu Prozessbetriebsparametern verwendet wurden als bei dieser validierten Basissimulation.

6.3. Simulative Optimierung des Verfahrensbetriebs

Trotz breitem Auslegungsbereich der Pilotanlage wurden im experimentellen Betrieb Limitierungen in verschiedener Hinsicht erreicht. Für diese Arbeit bot das Mittel der Simulation die Möglichkeit diese begrenzenden Rahmenbedingungen der Pilotanlage zu überwinden und folgende weiterführenden Ziele zu erreichen:

- (i) das Schließen experimenteller Lücken, welche im Versuchsbetrieb nicht ermittelt werden konnten
- (ii) Abbildung eines breiteren Spektrums an Betriebspunkten für ein weiter verbessertes Verständnis der prozesstechnischen Zusammenhänge
- (iii) Entkopplung von betriebsbedingt zusammenhängenden Prozess- und Betriebsgrößen
- (iv) Minimierung von zeitlichem und wirtschaftlichem Aufwand für die Verfahrensoptimierung.

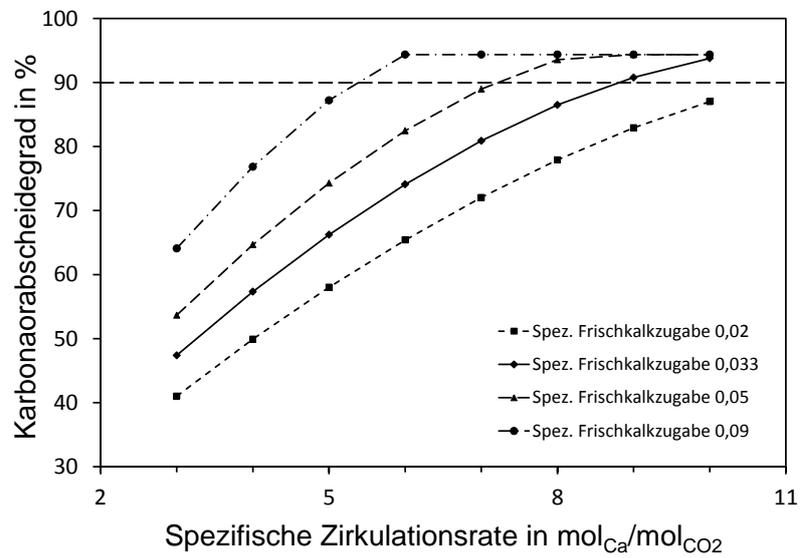
6.3.1. Simulative Variation der Hauptverfahrensparameter zur Identifikation zweckangepasster optimaler Prozessbetriebspunkte

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war die Schaffung fundierter Erkenntnisse zur Auslegung von Calcium-Looping und für den Anlagen Scale-Up. Durch detaillierte Pilotversuche konnte hierfür eine breite Datengrundlage geschaffen werden. Durch Simulation sollen die Ergebnisse nun systematisch aufbereitet werden, sodass im Ergebnis eine vereinfachte Auslegung zukünftiger Anlagen für den kommerziellen Demonstrationsbetrieb möglich ist (siehe Kapitel 6.3.2).

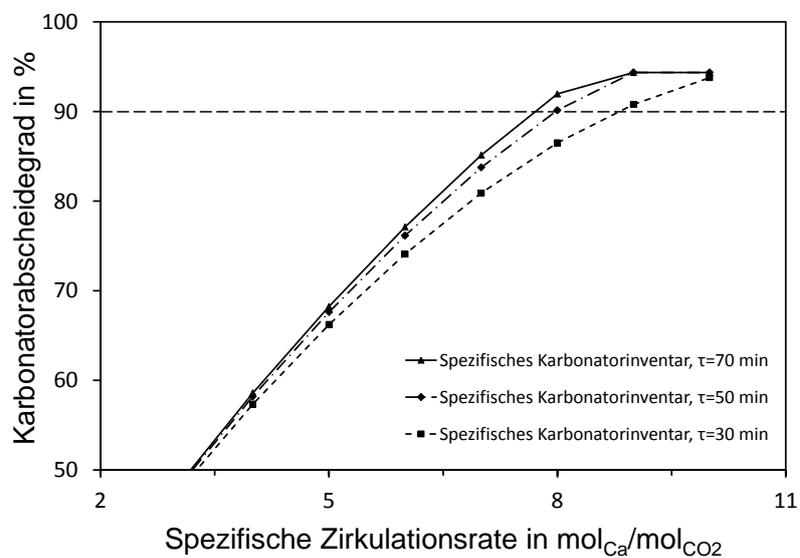
Für die Auslegung von Calcium-Looping-Anlagen stellt sich grundsätzlich die Frage nach dem Einsatzbereich des Verfahrens. Technologisch ist Calcium-Looping-CO₂-Abscheidung für den Einsatz in einer Vielzahl von Industriesektoren geeignet. So wurden im Rahmen dieser Arbeit unter anderem Überlegungen zum Einsatz in der Zementindustrie, in der Düngemittelherstellung sowie in der Stahlerzeugung voran getrieben, woraus sich teils weitere Forschungsprojekte entwickelten [200], [138], [161]. In der Zement- und Stahlindustrie wo Kalkstein als Grundstoff verbreitet ist und in erheblichen Mengen verarbeitet wird, kann Calcium-Looping mit deutlich erhöhter Frischkalkzugabe, d.h. zugunsten reduzierter Zirkulationsraten und höherer Verfahrenseffizienz ausgelegt werden.

Im Kraftwerksbereich hingegen sind am Standort im Regelfall keine Lieferanten und Abnehmer für Kalkstein vorhanden. Zur Minimierung von Kalkstein- und Logistikkosten müssen alternative Auslegungspunkte gewählt werden. Um dennoch eine hohe Verfahrenseffizienz zu erreichen, kann mittels der simulationsbasierten Parametervariation auf vereinfachte Weise ein optimiertes Betriebsfenster gefunden werden. Am Beispiel von Abbildung 6.3 lässt sich der Zusammenhang der Verfahrensparameter anschaulich verdeutlichen und der wesentliche Einfluss auf die CO₂-Abscheidung herausarbeiten. Für die Optimierung wurde die methodische Reihenfolge folgendermaßen gewählt: **Schritt 1** - Simulation des CO₂-Abscheidegrads durch Variation der spezifischen Zirkulationsrate (Abbildung 6.3 (a)) bei konstanter residualer Bettkapazität X_R von 7,5 % was einer konservativen Annahme entspricht und Raum für weitere Prozessoptimierung im Sorbensbereich bietet (siehe auch Kapitel 6.4). Zusätzlich wurde in dieser Darstellung eine weitere Variation der spezifischen Frischkalkmenge aufgetragen und somit eine Übersicht über die möglichen Betriebspunkte geschaffen. In **Schritt 2** der Parameteranalyse wurde das spezifische Reaktorinventar als weitere Variable hinzugenommen. Abbildung 6.3 (b) zeigt die Variation exemplarisch bei konstanter spezifischer Frischkalkzugabe von $0,033 \frac{\text{mol}_{\text{Ca}}}{\text{mol}_{\text{CO}_2}}$ für unterschiedliche spezifische Karbonatorinventare.

Die Möglichkeit entsprechend breite Parameterbereiche durch Simulation darzustellen hat sich als probates Mittel erwiesen eine detaillierte Vorstellung möglicher optimaler Betriebsbereiche zu schaffen. Die genauere Analyse der Betriebsbereiche ergibt einen deutlichen Einfluss der spezifischen Zirkulationsrate auf die CO₂-Abscheidung. Diese bewirkt bei Erhöhung eine zunehmende Menge an verfügbarem frisch kalzinierem Sorbens, wodurch sich der mittlere Anteil an schnell reaktionsfähigem CaO erhöht. Ebenfalls deutlich sichtbar ist der Einfluss der spezifischen Frischkalkrate, welche den kontinuierlichen Austausch von bereits deaktiviertem Sorbens im System widerspiegelt und ebenfalls den aktiven Anteil CaO im Bett positiv beeinflusst. So kann bei ho-



(a) Betriebsfenster aus Parametervariation von spezifischer Frischkalkzugabe und spezifischer Zirkulationsrate



(b) Betriebsfenster aus Parametervariation von spezifischem Karbonatorinventar und spezifischer Zirkulationsrate

Abb. 6.3.: Exemplarische Darstellung der simulativen Parametervariation zur Identifikation zielbezogener optimaler Betriebspunkte.

her Frischkalkzufuhr eine Abscheidung von 90 % bereits bei geringer Zirkulationsrate erreicht werden, da die Kapazität des Sorbens auf einem höheren Niveau liegt. Energetisch betrachtet reduziert sich damit einhergehend der Brennstoff- und Sauerstoffbedarf des Verfahrens, da ein geringerer Sorbensstrom die beiden Temperaturniveaus zwischen Karbonator und Regenerator durchläuft.

Welcher Betriebspunkt für welche Anwendung sinnvollerweise gewählt wird, hängt meist von weiteren Rahmenbedingungen wie Verwendungspfade für das Sorbens, logistischen Voraussetzungen oder Wirkungsgradzielen ab. Eine hohe Frischkalkzufuhr kann beispielsweise nur in Verbindung mit geeigneten Verwendungspfaden für das verbrauchte CaO realisiert werden. Dementsprechend stellt dies einen bevorzugten Auslegungspunkt für z.B. Zementwerke dar, da verbrauchter Kalkstein im Zementprozess als Rohmaterial direkte Verwendung findet. Für die Anwendung im Kraftwerk ist diese direkte Verwertungsmöglichkeit nicht gegeben, weswegen eine geringere Frischkalkzufuhr gewählt werden muss. Ein Wert von 0,033 stellt in dieser Hinsicht und nach aktuellen Erfahrungen einen Kompromiss aus minimiertem Kalksteinverbrauch und akzeptabler Zirkulationsrate dar. Unter diesen Rahmenbedingungen wird für einen Karbonatorabscheidegrad von 90 % bei niedrigem Reaktorinventar allerdings eine vergleichsweise hohe spezifische Zirkulationsrate von fast $9 \frac{\text{mol}_{\text{Ca}}}{\text{mol}_{\text{CO}_2}}$ benötigt, weswegen zur effizienztechnischen Optimierung die Erhöhung des spezifischen Sorbensinventars des Karbonators empfohlen wird. Durch diese Maßnahme lässt sich die benötigte spezifische Zirkulationsrate auf unter $8 \frac{\text{mol}_{\text{Ca}}}{\text{mol}_{\text{CO}_2}}$ senken. Auch die experimentellen Ergebnisse bestätigen grundsätzlich die Möglichkeit einer Erhöhung des spezifischen Reaktorinventars. Im Pilotbetrieb wurden Werte von bis zu 70 min realisiert, wobei oberhalb von ca. 50 min das turbulente Reaktorsystem zum Einsatz kam.

Abbildung 6.3 (b) zeigt die Auswirkung des spezifischen Reaktorinventars im Detail. Es wird deutlich, dass ein erhöhtes Sorbensinventar die Abscheidung vor allem im Bereich hoher Abscheideraten signifikant verbessert. Dabei erweist sich die Erhöhung des spezifischen Inventars von 30 auf 50 min als besonders effektiv, verglichen mit der weiteren Erhöhung auf 70 min. Der Abgleich mit den Ergebnissen des Pilotbetriebs legt die Verwendung eines Mindestkarbonatorinventars von 50 min nahe.

Die vorgestellte Methodik der Prozesscharakterisierung durch Simulation stellt ein praktikables Mittel zur Prozessauslegung dar, da der Einfluss verschiedener Prozessgrößen über breite Parameterbereiche einfach und anschaulich dargestellt werden kann. Die innerhalb der Simulationen ebenfalls bestimmten weiteren Verfahrensparameter, wie der Brennstoff- und Sauerstoffverbrauch sowie die erzeugte Wärmemenge für Dampferzeugung, kann im weiteren zur energetischen Bewertung des Verfahrens und des Wirkungsgradpotentials genutzt werden (siehe Kapitel 6.4).

6.3.2. Simulative Auslegung und Scale-Up Strategie

Nachfolgend wird eine einfache zur Auslegung und Skalierung von Calcium-Looping-Anlagen entwickelte Verfahrensweise aufgezeigt, die auf den prozessbestimmenden Parametern spezifisches Karbonatorinventar, spezifische Frischkalkzufuhr und Zirkulationsrate sowie den Temperaturen beider Reaktoren aufbaut. Das Fließschema in Abbildung 6.4 beinhaltet wesentliche Größen zum Verfahren, der Auslegung, zum Verfahrensbetrieb und zur Bilanzierung.

Vorgabegrößen sind gegebene Randbedingungen, wie der CO_2 -Strom vom Kraftwerk, die mittlere Partikelgröße des Sorbens und der angestrebte Karbonatorabscheidegrad. In Verbindung mit den anfangs erwähnten experimentell ermittelten charakteristischen Verfahrensparametern lassen sich verschiedene Betriebsgrößen des Karbonators wie die Zirkulationsrate, Frischkalkzufuhr und das benötigte Reaktorinventar bestimmen. Die Sorbenspartikelgröße definiert in Verbindung mit den jeweiligen Reaktortemperaturen direkt die benötigte Fluidisierungsgeschwindigkeit der zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren. Hieraus, sowie aus den jeweiligen Reaktorinventaren und den angestrebten Druckverlusten über die Wirbelschicht kann die Dimensionierung der Reaktordurchmesser erfolgen. Beeinflussungsmöglichkeiten hinsichtlich Reaktorinventar und Druckverlust ergeben sich darüber hinaus durch die Art und Positionierung der Austragsstrecke zum Zyklon, welche von Bidwe am Pilotanlagensystem untersucht wurde [37].

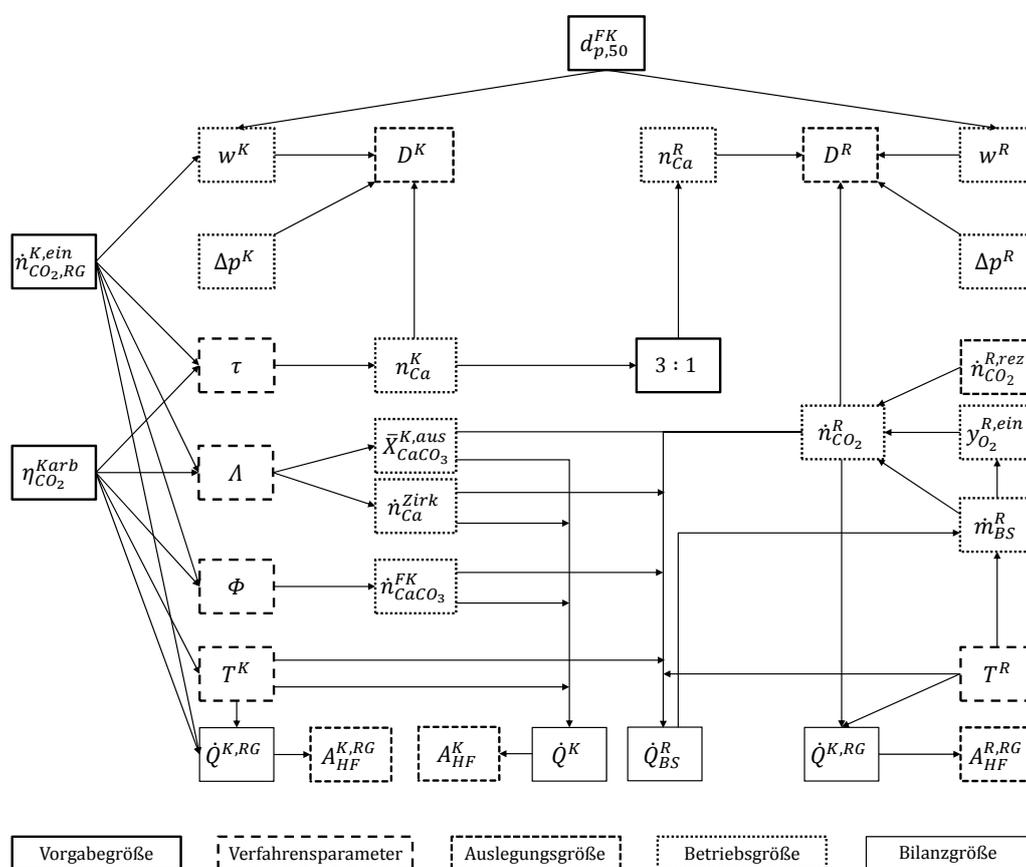


Abb. 6.4.: Schema zur Auslegung und Scale-Up einer Calcium-Looping-Anlage anhand von experimentell und simulativ bestimmten charakteristischen Verfahrensparametern.

Aus den Betriebsgrößen Zirkulationsrate und Frischkalkzufuhr sowie der Karbonatortemperatur und der mittleren Karbonatisierung des Sorbens lässt sich nachfolgend der im Karbonator abzuführende Wärmestrom bestimmen, welcher sowohl als Bilanzgröße zur energetischen Bewertung des Verfahrens, als auch zur Dimensionierung der erforderlichen Heizflächen im Karbonator und im Abgasstrang herangezogen wird. An dieser Stelle sollte ebenfalls erwähnt werden, dass sich die Zufuhr und der Abzug von Sorbens

am Karbonator als energetisch günstig erwiesen hat, da kalt zugeführtes Sorbens als Wärmesenke im Karbonator dient und dort den Bedarf an Kühlleistung minimiert. Sofern das Sorbens am Abzug aufgrund von Anforderungen nachfolgender Prozesse (z.B. der Zementherstellung) nicht vollständig kalziniert sein muss, stellt der Abzug am Karbonator aufgrund des geringeren Temperaturniveaus eine sowohl energetisch als auch anlagentechnisch vorteilhafte Möglichkeit dar.

Auf der Regeneratorseite bestimmt sich der benötigte Brennstoffstrom durch den Bedarf an sensibler Wärme zur Aufheizung des Zirkulationsmassenstroms, der Wärmemenge zur Kalzinierung des frischen Kalksteinstroms und dem Karbonatanteil im Zirkulationsstrom sowie der Reaktortemperatur. Der Regenerator stellt im Gegensatz zum Karbonator eine adiabate Brennkammer dar, deren Temperaturniveau durch den Brennstoffstrom geregelt wird. Der Rauchgasvolumenstrom des Regenerators wird im wesentlichen aus dem CO₂-Strom aus Kalzinierung, dem Brennstoffstrom, der Sauerstoffeingangszusammensetzung sowie dem erforderlichen rezirkulierten Rauchgasstrom definiert. Diese für die Oxy-Fuel-Verbrennung relevanten Betriebsparameter wurden in den experimentellen Untersuchungen untersucht und optimiert (siehe Kapitel 5.4.1). An dieser Stelle schließt sich die Verbindung zur Reaktordimensionierung, in welche der Gesamtrauchgasvolumenstrom als wesentliche Größe eingeht. Der effektive Rauchgasstrom am Regeneratöraustritt wird zur Berechnung der abzuführenden Wärme und Auslegung der Heizflächen herangezogen.

Die aufgezeigte Vorgehensweise soll als einfache Übersicht der Wirkzusammenhänge für die Auslegung einer Calcium-Looping-Anlage dienen. Da sich verschiedene Parameter des Verfahrens gegenseitig beeinflussen, ist der Auslegungsprozess gegebenenfalls iterativ durchzuführen. Im Rahmen gewisser anlagentechnischer Grenzen weisen Wirbelschichtanlagen darüber hinaus eine bestimmte Bandbreite an Flexibilität auf, in welcher der Anlagenbetrieb ablaufen kann. In jedem Fall sollte der Auslegung eine energetische Simulation des Verfahrens vorausgehen. Für die vollständige Berechnung der prozesstechnisch relevanten Energie- und Massenströme stellt die Prozesssimulation ein sehr gutes Instrument dar. Sie ermöglicht eine energetische Bilanzierung des Verfahrens mit real benötigtem Energieverbrauch.

6.4. Energieeffizienzpotentiale im Anlagenbetrieb

Wie aus der Berechnung in Gleichung 2.21 und Gleichung 2.20 hervorgeht wird der Wirkungsgrad des Gesamtverfahrens aus Referenz- und Calcium-Looping-Kraftwerk mit zunehmendem Leistungsanteil aus Calcium-Looping an der Gesamtleistung geringer. Dies liegt am hohen Aufwand für die Sauerstofferzeugung und CO₂-Kompression. Gelingt es den Energie- und Sauerstoffverbrauch des Verfahrens zu senken, reduziert sich auch der Bedarf an Kompressionsleistung zur CO₂-Verflüssigung. Eine Reduzierung des Calcium-Looping-Leistungsanteils minimiert damit insgesamt betrachtet den überproportionalen Aufwand von Abscheidung und Kompression zugunsten von minimierten Wirkungsgradverlusten. Möglichkeiten die zuvor aufgezeigten Potentiale zu heben werden in den folgenden Unterkapiteln detaillierter betrachtet.

6.4.1. Potential durch Regeneratorsauerstoffkonzentration

Ziel dieses Simulationsteils war es Energieeffizienzverluste des Verfahrens zu minimieren, welche sich aufgrund von CO_2 -Rezirkulation im Regenerationsprozess ergeben. Die damit verbundene Erhöhung der Sauerstoffkonzentration bei der Oxy-Fuel-Verbrennung wurde in Pilotversuchen detailliert untersucht. Es zeigte sich schnell, dass eine gute Temperaturhomogenisierung im Wirbelbett über die Reaktorlänge, ohne Ausbildung von Temperaturspitzen, vorliegt. Aufgrund dessen wurde die Sauerstoffkonzentration in weiteren Versuchen sukzessive erhöht. Das derzeitig demonstrierte Maximum einer Oxy-Fuel-Verbrennung mit CO_2 -Rezirkulation im Wirbelschichtregenerator sind ca. 50 Vol.-% O_2 im Verbrennungsgas ohne Temperaturspitzen (siehe Kapitel 5). Der sehr gute Temperatúrausgleich in der Wirbelschicht wird einerseits auf eine effektive Durchmischung und die gestufte Sauerstoffdosierung und andererseits auf die endotherme Kalzinierung im Regenerator zurückgeführt. Dabei scheint es naheliegend, dass sich Verbrennungs- und Kalzinierungszone örtlich gesehen überlagern, wodurch Wärmeerzeugung und Verbrauch innerhalb bestimmter Grenzen ein Gleichgewicht bilden. Sauerstoffgehalte von bis zu 75 Vol.-% O_2 mit einem simulierten Oxy-Fuel-Verbrennungsgas ohne Rauchgasrezirkulation wurden von Arias et al., ebenfalls ohne erkennbare Temperaturspitzen an der 1,7 MW_{th} -Anlage in La Pereda demonstriert [15].

Um die Auswirkung des Sauerstoffanteils bzw. der rezirkulierten Rauchgasmenge auf die Effizienz des Verfahrens zu untersuchen, wurde simulativ eine Variation des rezirkulierten CO_2 -reichen Rauchgasstroms durchgeführt, wodurch das Verhältnis von O_2/CO_2 in der Verbrennungsluft bestimmt wird. Abbildung 6.5 zeigt den Wirkungsgradverlust durch Calcium-Looping- CO_2 -Abscheidung in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils. Ausgehend vom gewählten Referenzfall (siehe Kapitel 6.2) mit 30 Vol.-% O_2 wurden Betriebspunkte bis zu 95 Vol.-% simuliert und der Wirkungsgradverlust am zugehörigen Betriebspunkt berechnet. Es zeigt sich für den luftähnlichen Betriebsfall mit geringerem O_2 -Anteil ein deutlich erhöhter Wirkungsgradverlust. Mit steigendem Sauerstoffanteil nimmt der Wirkungsgradverlust zunächst deutlich ab. Im Bereich höherer O_2 -Konzentrationen nimmt das verbleibende Potential ab.

Quantitativ beläuft sich die theoretisch berechnete Minimierung von Wirkungsgradverlusten auf 0,6 %-Punkte, wovon bereits 2/3, d.h. 0,4 %-Punkte durch eine Erhöhung der O_2 -Eintrittskonzentration von 30 % auf 50 % erreicht werden können. Weitere 0,15 %-Punkte lassen sich durch eine weitere Erhöhung auf 75 % O_2 im Verbrennungsgas heben. Die Schritte auf 50 % und 75 % O_2 -Anteil gelten nach aktueller Einschätzung als das experimentell darstellbare Maximum.

Die eigentliche Ursache des hohen zusätzlichen Effizienzverlusts bei einem luftähnlichen Betriebsfall geht auf den hohen Anteil an rezirkuliertem CO_2 zurück. In Konsequenz steigt der Gesamtvolumenstrom an Verbrennungsgas im Regenerator verglichen mit einer 100 %-igen Sauerstoffverbrennung um ein Vielfaches, was nicht nur die Reaktorquerschnittsfläche erhöht, sondern auch den Energiebedarf des Prozesses steigert. Der Brennstoffbedarf steigt im luftähnlichen Fall um circa 30 %, entsprechend der Sauerstoffbedarf im stöchiometrischen Verhältnis. Der rezirkulierte Anteil an CO_2 erhöht hingegen den Stromertrag des Calcium-Looping-Kraftwerksteils, da im Rezirkulations-

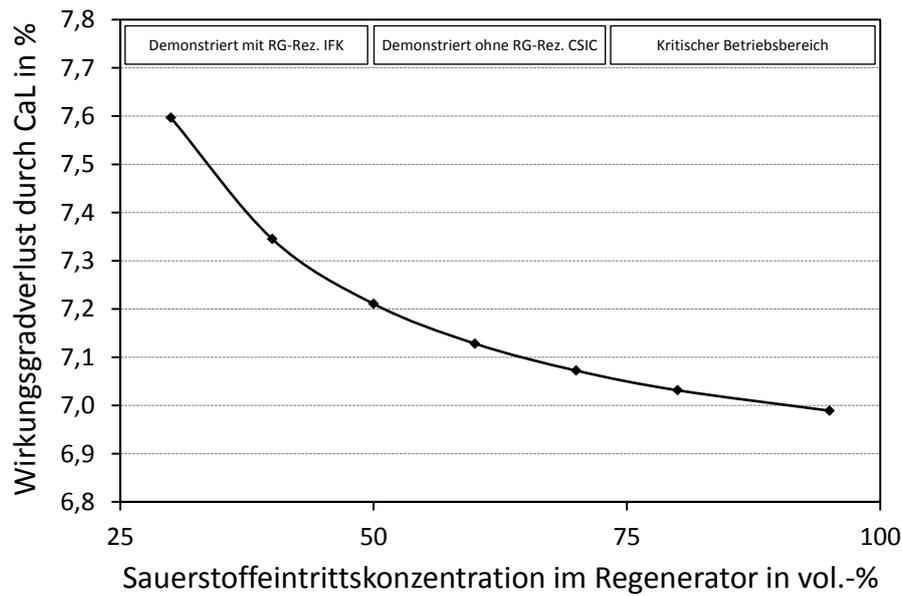


Abb. 6.5.: Effizienzpotential des Calcium-Looping-Verfahrens bei erhöhten O_2 -Eintrittskonzentrationen als Ergebnis reduzierter CO_2 -Rezirkulation.

strang eine Auskopplung von Wärme zur Kühlung des Gasstroms erforderlich ist. In der durchgeführten Simulation wird als Temperatur vor dem Rezirkulationsgebläse eine Temperatur von $140\text{ }^\circ\text{C}$ angesetzt. Die Wiedererwärmung des Gases im Regenerator erfordert bei hohem Rezirkulationsanteil den zuvor beschriebenen Brennstoffmehrverbrauch.

Bilanziell betrachtet existieren damit zwei Hebel, welche die Wirkungsgradeinbußen durch Calcium-Looping bei hoher CO_2 -Rezirkulation treiben: (i) Der gesteigerte Aufwand an Brennstoff in Verbindung mit dem Aufwand zur Sauerstofferzeugung und nachfolgender Kompression, was den Nettowirkungsgrad η_{CaL}^{net} des Calcium-Looping-Kraftwerksteils selbst mindert und (ii) der steigende Anteil an Nettostromerzeugung des Calcium-Looping-Kraftwerks im Verhältnis zum Referenzkraftwerk, was den rechnerischen Gesamtwirkungsgrad $\eta_{RKW+CaL}^{net}$ beider Dampfkreisläufe zusätzlich belastet.

Der Brennstoff- und Sauerstoffbedarf ist in Abbildung 6.6 in Abhängigkeit der Rauchgasrezirkulation gegeben und begründet den mit steigendem rezirkulierten CO_2 -Strom verminderten Wirkungsgrad des Gesamtprozesses. In der Umsetzung des Verfahrens in den Großmaßstab sollte der maximale Sauerstoffanteil aus diesen Gründen auf einen technisch machbaren Wert ausgelegt werden.

6.4.2. Potential durch sorbensspezifische Optimierungen

Weitere Effizienzverbesserungspotentiale wurden in Zusammenhang mit dem Sorbens identifiziert, welches bei verbesserter Handhabung eine effizientere Prozessführung ermöglicht. Drei wesentliche Aspekte zur Optimierung wurden im Rahmen dieser Arbeit identifiziert: (i) Ein verbessertes Reaktionsverhalten von CO_2 bei Präsenz von Wasserdampf im Karbonatisierungsschritt, entsprechend einem realen Rauchgas (vgl. Kapitel 5.3.2 und 5.5.2), (ii) eine Vergrößerung der Oberfläche zur Steigerung des Reaktions-

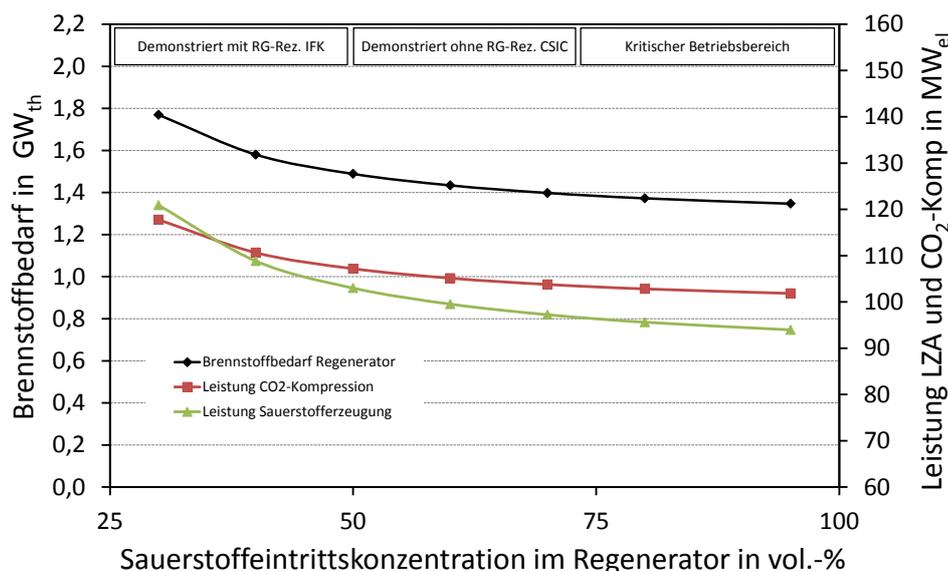


Abb. 6.6.: Abhängigkeit des Brennstoffverbrauchs und Leistungsbedarfs für CO₂-Konditionierung und O₂-Erzeugung von der O₂-Eintrittskonzentration als Ergebnis des CO₂-Rezirkulationsanteils.

umsatzes im kinetisch limitierten Reaktionsbereich (vgl. Kapitel 5.5.2) durch reduzierte Partikelgröße und (iii) eine gezielte partielle Hydroxidbildung zur Beseitigung von Versinterungseffekten (vgl. Kapitel 5.5.1). Effizienzpotentiale ergeben sich daraus resultierend durch die Möglichkeit das Verfahren mit geringeren spezifischen Zirkulationsraten zu betreiben und somit ebenfalls den Aufwand für Brennstoff, Sauerstoffherzeugung und CO₂-Konditionierung zu reduzieren.

Der allen Maßnahmen gemeine Schlüssel zum Erfolg ist die Verbesserung der mittleren Sorbenskapazität im kinetischen Reaktionsregime auf ein höheres Niveau, v.a. im Bereich höherer Zyklenzahlen. Während in der Modellvorstellung nach Gleichung 2.12 der Degradationsfaktor k für dasselbe Sorbensmaterial stets ähnlich bleibt, ist die residuale CO₂-Kapazität eine Variable, die durch zuvor beschriebene Prozessführungsmöglichkeiten positiv beeinflusst werden kann.

Die Präsenz von Wasserdampf im Rauchgas verbessert die residuale CO₂-Kapazität X_R im Vergleich zu bekannten Literaturwerten [108], [196] um mindestens 20% auf einen Wert von 9 Mol.-%, was im Karbonatisierungsschritt bereits eine deutliche Verbesserung der CO₂-Kapazität \bar{X}_{Max} herbeiführt. Untersuchungen im Pilotbetrieb zeigten aufgrund dieses Effekts eine Verbesserung der CO₂-Abscheidung um bis zu 50% im Vergleich zu simuliertem trockenem Rauchgas.

Ein signifikanter Verbesserungsschritt stellt die Vergrößerung der aktiven Sorbensoberfläche durch Reduzierung der Partikelgröße dar. TGA-Degradationsversuche mit dem in den Pilotversuchen verwendeten Kalkstein zeigen für die Partikelgrößenklasse 150-300 μm eine Verbesserung der residualen CO₂-Kapazität X_R auf bis zu 12 Mol.-% auf (siehe Kapitel 5.5.2). Partikel dieser Größenklasse wurden bereits in Pilotversuchen der Forschergruppe um Abanades verwendet und gelten als validiert [14].

Das dritte hier betrachtete Optimierungspotential geht zurück auf die Erkenntnisse

im Pilotbetrieb, wonach im Karbonator eine partielle Bildung von Calciumhydroxid auftreten kann. Lässt sich aus dieser Erkenntnis eine gezielte Verbesserung der Sorbensstruktur erreichen (siehe Kapitel 5.5.1), kann dies als weiteres signifikantes Potential zur Prozessoptimierung betrachtet werden. Physikalisch gesehen kann durch die Bildung von Calciumhydroxid an der Partikelschale jeweils die bereits versinterete Oberflächenstruktur geschwächt und durch mechanischen Abrieb entfernt werden. Reaktionstechnisch gesehen ermöglicht dieser Mechanismus den Erhalt einer offenen Porenstruktur des Partikels, sodass der Prozess der Degradation durchbrochen oder zumindest verlangsamt wird. Ein experimenteller Nachweis eines solchen Mechanismus wurde innerhalb dieser Arbeit nicht geführt. Dennoch soll das mögliche Potential anhand dieser Simulation aufgezeigt werden. Hierzu wurde eine weiter verbesserte residuale Sorbenskapazität von 14,5 Mol.-% aus den experimentellen Erkenntnissen als Potential abgeleitet.

Zur Berechnung der Effizienzpotentiale wurde die Simulation für alle Punkte mit einem Zielwert von 90 % Karbonatorabscheidegrad sowie einem fixen spezifischen Karbonatorinventar von 70 min und konstanter spezifischer Frischkalkzugabe von $0,033 \frac{\text{molCa}}{\text{molCO}_2}$ betrieben. Die Regeneration wurde bei 50 % Sauerstoff im Verbrennungsgas simuliert. Als weitere fixe Größe wurde jeweils die residuale Sorbenskapazität vorgegeben. Aus den entsprechenden Randbedingungen konnten die übrigen freien Parameter Spezifische Zirkulationsrate sowie der korrespondierende Wert \bar{X}_{Max} zur Erreichung des vorgegebenen Abscheidegrads über eine Annäherung gelöst werden.

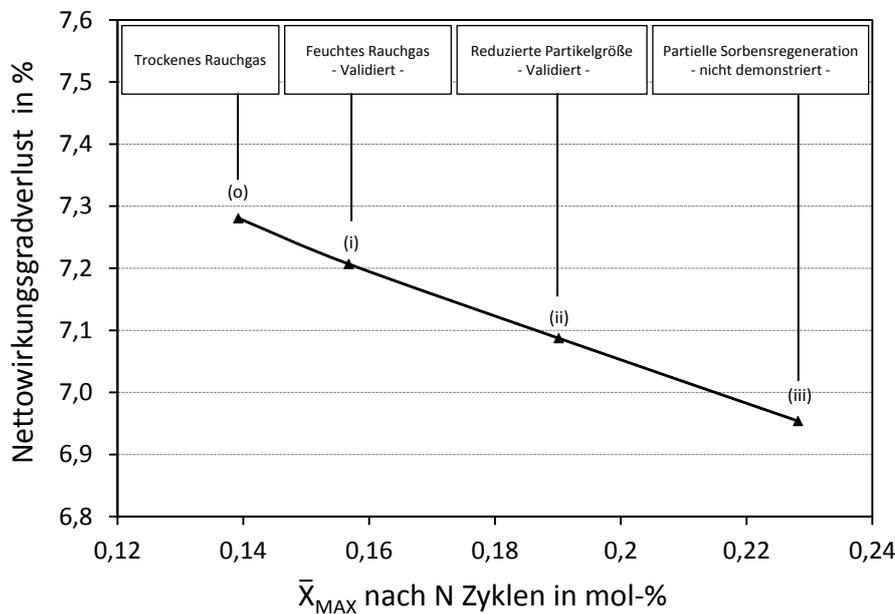


Abb. 6.7.: Effizienzpotential durch verbesserte Ausnutzung der Sorbenseigenschaften auf Basis der maximalen mittleren Karbonatisierung. Die Anzahl der Zyklen N ist variabel und wird beeinflusst von der spezifischen Zirkulationsrate.

Abbildung 6.7 zeigt die berechneten Wirkungsgradverluste aufgetragen über die den Optimierungsschritten entsprechenden mittleren Sorbenskapazitäten \bar{X}_{Max} . Das nach dem Stand der Forschung experimentell validierte Potential zur Reduzierung des Wir-

kungsgradverlusts beträgt ca. 0,2 %-Punkte, wobei dieser etwa hälftig auf eine Verbesserung durch reales Rauchgas sowie auf die Reduzierung der Partikelgröße zurück geht. Weiteres bisher nicht validiertes Potential von 0,13 %-Punkten ergibt sich durch die aufgezeigte Möglichkeit zur Sorbensreaktivierung. Realisiert werden können die ausgewiesenen Potentiale letztlich aufgrund der möglichen Reduzierung der spezifischen Zirkulationsrate.

6.4.3. Zusammenfassung des Gesamtpotentials

Abschließend werden die in Kapitel 6.4.1 und 6.4.2 aufgezeigten Potentiale zur Effizienzsteigerung von Calcium-Looping zusammen gefasst. Abbildung 6.8 zeigt die einzelnen Effizienzpotentiale kumuliert in einem Wasserfalldiagramm. Ausgehend vom eingangs berechneten Basisfall werden die Effizienzgewinne schrittweise abgezogen und abschließend ein minimaler Wirkungsgradverlust aufgezeigt. Hierbei wird zwischen Effizienzmaßnahmen unterschieden, welche im Pilotbetrieb bereits als möglich validiert wurden sowie denen die noch einer Demonstration bedürfen.

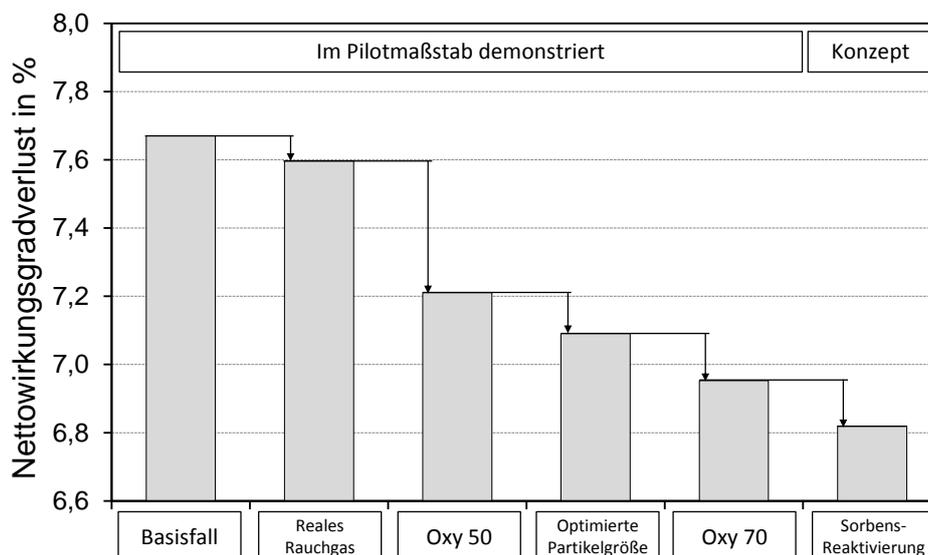


Abb. 6.8.: Kumuliertes Effizienzpotential für das Calcium-Looping-Verfahren durch Prozessoptimierung.

Als wirkungsvollste Maßnahme zur Minimierung des Wirkungsgradverlusts zeigt sich die Reduzierung des Rezirkulationsvolumenstroms von Rauchgas im Regenerator mit einhergehender Erhöhung des Sauerstoffanteils im Brenngas. Im Rahmen der Pilotversuche konnten Sauerstoffkonzentrationen von 50 % demonstriert werden, was einen signifikanten Effizienzgewinn von größer 0,4 %-Punkten ermöglicht. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffanteils im Verbrennungsgas auf 75 % wurde an der 1,7 MW_{th} Anlage durch die Forschergruppe um Abanades et al. demonstriert [15]. Frühere Simulationsarbeiten [204], [115] wurden jeweils unter der vereinfachten Annahme einer 100 %-igen Sauerstoffverbrennung durchgeführt, was geringfügig bessere Effizienzwerte für das Verfahren prognostizierte. Bei einer Verbrennung mit bis zu 75 % O₂ liegen diese Werte jedoch nah am idealen Betriebsfall.

Positiv wirkt sich der im Pilotmaßstab demonstrierte Effekt einer feuchten Reaktionsatmosphäre aus, wie sie bei realem Rauchgas vorhanden ist. Dieser Effekt ermöglicht durch Reduzierung der spezifischen Zirkulationsrate eine effizientere Prozessführung und bringt knapp 0,1 % Wirkungsgradverbesserung. Mit 0,12 %-Punkten wirkt sich die Verwendung von feineren Partikelgrößenklassen aus.

Die Summe der aufgezeigten Maßnahmen bietet Potential zur Wirkungsgradverbesserung von über 0,7 %-Punkte, was eine Reduzierung des Wirkungsgradverlusts um 9 % im Vergleich zum Basisfall bedeutet. Die bisher nicht demonstrierte Maßnahme zur Reaktivierung von Sorbens bietet Potential auf eine Verbesserung um 0,85 %-Punkte bzw. eine Minderung des Gesamtwirkungsgradverlusts um 11 %. Bezogen auf den Brennstoffverbrauch ergeben sich hierdurch Einsparungen an thermischer Feuerungsleistung im Regenerator von über 400 MW_{th} .

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Demonstration des Calcium-Looping-Verfahrens unter industrienahen Bedingungen wurde in dieser Arbeit unter Erfüllung gesetzter Ziele in mehreren aufeinander aufbauenden Teilschritten durchgeführt. Ausgehend vom Aufbau einer Pilotanlage und deren Inbetriebnahme wurde innerhalb von sieben einwöchigen Versuchskampagnen im 3-Schichtbetrieb eine Datenbasis geschaffen, welche die Anfertigung dieser Arbeit ermöglichte.

Aufbau experimenteller Voraussetzungen

Die Auslegung, Konstruktion, Aufbau und Inbetriebnahme der Pilotanlage als notwendige Voraussetzung zur Durchführung dieser Arbeit erfolgte innerhalb von 2 1/2 Jahren mit Fertigstellung und offizieller Einweihung im Jahr 2010 [90]. Unter dem Ziel der industrienahen Demonstration des Verfahrens entstand aus 3 Hauptreaktoren eine Anlage zur Erprobung zweier unterschiedlicher Reaktorkonzepte. Beide Konzepte nutzen einen zentralen zirkulierenden Sorbensregenerator, während die Abscheidung in zwei unterschiedlichen Karbonatortypen erfolgen kann. Der zirkulierende Karbonator als Auslegungsvariante für hohe Rauchgasdurchsätze bietet dabei geringere Flexibilität als die turbulent ausgelegte Variante, bei welcher der Rauchgasstrom von der Sorbenszirkulation entkoppelt ist. Der Regenerator ist als einziger weltweit mit einer CO₂-Rezirkulation ausgestattet, welche vollständig realistische Bedingungen für die Oxy-Fuel-Wirbelschichtverbrennung bietet. Alle Reaktoren folgen industrietypischen Auslegungsmerkmalen mit äußerer Hülle aus Kesselstahl und innenliegender mehrschichtiger Ausmauerung mit Isolierungsfunktion. Die Verbindung zwischen den Reaktoren ist ausgeführt durch fluidisierte Feststoffsiphone mit Spießventil zur Steuerung der Sorbenszirkulation zwischen den Reaktoren. Sowohl Reaktoren als auch Rohrleitungssysteme sind mit einer Vielzahl an Zugangsmöglichkeiten zur Gas- und Feststoffanalyse ausgestattet. Rückblickend konnte mit der 200 kW_{th}-Calcium-Looping-Anlage eine Infrastruktur geschaffen werden, welche eine Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und auch für zukünftige Forschungsarbeiten flexibel einsetzbar ist (siehe Kapitel 3).

Erkenntnisse des Verfahrensbetriebs

Betriebserkenntnisse, welche innerhalb der sieben Versuchskampagnen zum Verhalten von gekoppelten Wirbelschichtsystemen gewonnen wurden, stellen ein umfangreiches Know-how dar und können in den wesentlichen Punkten auf zukünftige erste kommerzielle Demonstrationsanlagen übertragen werden. Kernaspekte der Betriebserfahrung sind ein detailliertes Verständnis der Hydrodynamik der feststoffseitig gekoppelten Reaktoren und die damit verbundene Regelstrategie für die Anlage (siehe Kapitel 4). Ein wesentlicher Schlüssel zum stabilen Betrieb der Anlage war das Verständnis der

Druckverhältnisse in den Reaktoren und Gassträngen, für die in der Visualisierung der Anlagensteuerung eine Live-Grafik entwickelt wurde. Anhand dieser Visualisierung konnten auftretende Instabilitäten, ausgelöst beispielsweise durch Druckschwankungen bei der Filterabreinigung, direkt erkannt und Gegenmaßnahmen ergriffen werden. Als Hauptkriterien für stabilen Anlagenbetrieb konnten die charakteristischen Druckdifferenzen über die Spießventile, das Gesamtdruckniveau der Reaktoren zueinander sowie die durch Inventarverteilung bedingten Druckprofile der Einzelreaktoren identifiziert werden.

Als verbesserungsfähig wurde die Erweiterung des Reaktorquerschnitts am CFB-Karbonator erkannt. Das eigentliche Ziel einer Erhöhung des aktiven Reaktorinventars wurde durch eine Klassierung des Bettinventars und Anreicherung von groben Aschepartikeln im Bereich der Querschnittserweiterung konterkariert. Zukünftige Anlagen sollten zugunsten geringerer Druckschwankungen in der Fluidisierung und einer besseren Inventarverteilung über die Reaktorhöhe auf diese Erweiterung verzichten. Weiter wurde im Betrieb des TFB-Karbonators aus geometrischen Gründen ein L-Ventil zur Steuerung des Sorbenszirkulation verwendet, welches sich als sensibel für Druckschwankungen erwies. Für zukünftige Anlagen dieser Verschaltungsart wird empfohlen ebenfalls gut steuerbare Spießventile in Verbindung mit Siphonen einzusetzen, sofern die Anlagenhöhe dies zulässt.

Die in Verbindung mit Betriebsstabilität wohl wichtigste Erkenntnis ist, dass Verblockung bei Feuerung mit Kohle keine signifikante Rolle spielt. Ursprüngliche Probleme in Zyklonen traten überwiegend in Verbindung mit der Verfeuerung von Holzpellets im Aufheizbetrieb oder zur Prozesscharakterisierung ohne Schwefeleinfluss auf. Für den realen Prozessbetrieb ist dies insofern unproblematisch, da Schmelzphasen aus Holzaschen und vergleichbare Wasserfrachten bei Feuerung mit Kohle nicht auftreten. Im Anfahrbetrieb einer Calcium-Looping-Anlage ist jedoch ein Hauptaugenmerk auf eine möglichst wasserdampfarme Gasatmosphäre und die Vermeidung von unerwünschter Hydroxidbildung zu legen.

Prozessdemonstration und -charakterisierung unter realen Bedingungen

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten konnte das Calcium-Looping-Verfahren weltweit erstmalig unter realen Prozessbedingungen mit CO_2 -Abscheideraten von über 90 % demonstriert werden. Wichtige Elemente, wie der Nachweis einer verfahrensinternen Beheizung durch Kohlefeuerung ohne externe Wärmezufuhr und der Betrieb der Regeneration mit einer Mischung aus O_2 und rezirkuliertem Rauchgas, konnten erfolgreich erbracht werden.

Die Charakterisierung der einzelnen Calcium-Looping-Verfahrensparameter ist vielschichtig und wurde unterteilt in die Bereiche (i) Karbonator, (ii) Regenerator sowie (iii) sorbensspezifische Untersuchungen (siehe Kapitel 5). Als Haupteinflussparameter auf die CO_2 -Abscheidung im Karbonator wurden die Spezifische Zirkulationsrate, das Spezifische Karbonatorinventar, die Spezifische Frischkalkzugabe sowie die Karbonatortemperatur als direkter Einflussparameter auf das limitierende chemische Gleichgewicht bei realen Prozessbedingungen untersucht. Für einen breiten Überblick über das Prozessfenster wurden sämtliche Parameter jeweils mit großer Bandbreite an Variatio-

nen analysiert. Hierbei geben insbesondere auch Prozesspunkte mit geringem erreichten CO_2 -Abscheidegrad, d.h. mit ausreichend Abstand zum limitierenden chemischen Gleichgewicht, wichtige Aufschlüsse zu parametrischen Zusammenhängen. So konnte eine für die Verfahrenscharakterisierung und zukünftige Auslegung breite Basis an Betriebsfenstern ermittelt werden, wenngleich eine vollständig entkoppelte Untersuchung der einzelnen Parameter aufgrund von prozessbedingten Verknüpfungen der einzelnen Parameter nicht immer möglich war.

Ein Vergleich von Ergebnissen aus dem Technikumsmaßstab mit denen der Pilotanlage zeigt eine effektivere Einbindung von CO_2 aufgrund verbesserter hydrodynamischer Eigenschaften der letzteren. Parameter, die diesen Vergleich ermöglichen, sind beispielsweise das aktive spezifische Reaktorinventar oder die spezifische Zirkulationsrate, welche sich hin zu prozesstechnisch effizienteren Bereichen verschieben.

Interessante Erkenntnisse zum Abscheideverhalten ergaben sich beim Betrieb mit feuchtem Rauchgas, welches für ein Kraftwerksrauchgas den Normalfall darstellt. Die Pilotversuche ergaben für ein reales Rauchgas CO_2 -Abscheideraten weit über der bisherigen Erkenntnis (siehe Abb. 5.6 und 5.8). Diese beruhen nach derzeitigem Stand des Wissens auf einer verbesserten Diffusion von CO_2 zum Sorbenspartikel und kommen verstärkt bei höherer Zyklenzahl eines Partikels zum Tragen (siehe Kapitel 5.5.2). Diese Gegebenheit ermöglicht eine signifikante Verbesserung der CO_2 -Abscheidung im realen Prozessbetrieb. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen [75], [74] wurden auch im Technikumsmaßstab weitere Untersuchungen durchgeführt, welche die Mechanismen des Effekts weitergehend untersuchten [89], [88].

Als beschränkender Parameter wurde Schwefel als Bestandteil der Kohle nachgewiesen. Versuche ohne Frischkalkzufuhr über mehrerer Stunden zeigten deutlich die zunehmende, irreversible Einbindung von Schwefel in das Sorbens, welches auch zu einem Abfall der CO_2 -Abscheiderate führt (vgl. Abb. 5.12). Gleichzeitig konnte aber auch die schnelle Erholung der Abscheiderate bei Wiederinbetriebnahme der Frischkalkzugabe gezeigt und somit belegt werden, dass Schwefel zwar eine Störkomponente für die Abscheidung darstellt, jedoch bei kontinuierlichem Betaustausch einen kontrollierbaren Parameter darstellt.

Ein wesentlicher Beweggrund zur Durchführung von Pilotanlagenversuchen war die Abbildung eines direkt befeuerten Kalzinierungsprozesses. Dabei wurden Versuche mit Schwerpunkt auf das Karbonatorverhalten mit Luftverbrennung im Regenerationsprozess durchgeführt, was im Betrieb eine zuverlässige und vollständige Kalzinierung ermöglichte.

Durch den Oxy-Fuel-befeuerten Kalzinierungsprozess ergaben sich einige Herausforderungen und Prozessbeeinflussungen. Insbesondere zeigte sich im realen Regenerationsprozess mit rezirkuliertem Rauchgas eine, im Vergleich zur Luftregeneration, deutlich erschwerte Kalzinierbarkeit (vgl. Kapitel 5.4.2 und 5.4.3). Dieses erwartete Verhalten erforderte zum Erreichen vergleichbarer Kalzinierungsgrade eine deutliche Temperaturerhöhung auf ca. 930°C . Gleichzeitig zeigte die Kalzinierung eine starke Sensitivität in Oxy-Fuel-Atmosphäre mit einem stark durch thermische Gradienten getriebenen Kalzinierungsverhalten. Die aus der Verknüpfung von erreichtem Karbonatorabscheidegrad und Kalzinierungsgrad abgeleitete Anforderung einer vollständigen Kalzinierung (Abb. 5.14) stellt eine der Grundanforderungen an den Kalzinierungsprozess dar, der wie zuvor beschrieben durch entsprechende Temperaturführung auszuführen ist.

Hervorgehoben werden soll an dieser Stelle, dass die Regeneratorbefeuerung in Oxy-Fuel-Atmosphäre sukzessive optimiert werden konnte, d.h. CO₂-Austrittskonzentrationen im Regenerator von über 90 Vol.-% bei Restsauerstoffgehalten um 8 Vol.-% erreicht wurden. Schwefelanteile unter der Nachweisgrenze der Messtechnik innerhalb sämtlicher Versuchskampagnen belegen die vollständige Einbindung von Schwefel in das Sorbens, was ggf. eine zusätzliche Entschweflungsstufe in der CO₂-Konditionierung erübrigt. Notwendig ist jedoch die Entfernung von Stickoxiden, welche, u.a. katalysiert durch das Sorbens selbst, hohe Konzentrationen aufweisen. Kohlenstoffmonoxid-Anteile von ca. 100 ppm bestätigen einen guten Ausbrand bei der für Wirbelschichtverbrennung vergleichsweise kurzen Reaktorhöhe.

Den dritten Bereich der experimentellen Arbeit stellen Analysen zum Sorbens dar, welche teils zur Bilanzierung von Stoffmengen erforderlich waren und teils dem weiteren Erkenntnisgewinn dienten. Detaillierte Erkenntnisse zum Abrieb wurden durch Messung von Partikelgrößenverteilungen, Stoffanalysen sowie durch SEM-Aufnahmen zur ergänzenden Bewertung gewonnen. Wesentliche Erkenntnis der Pilotanlagenversuche ist, dass Abrieb am Sorbens keine kritische Größe für das Verfahren darstellt. Sowohl Inventarbilanzen als auch Partikelgrößenuntersuchungen belegen, dass Abrieb deutlich unterhalb der zugeführten Menge an frischem Sorbens liegt. Verluste durch Partikelabrieb treten vor allem über den Zyklon des Regenerators auf. Es konnte belegt werden, dass Fragmentierung und Schwächung des Sorbens durch die Kalzinierung Hauptquelle für Abrieb darstellt. Der Vergleich von Luft- und Oxy-Fuel-Kalzinierung deutet darauf hin, dass thermische Gradienten als Treiber der Kalzinierungsreaktion zu einem erhöhten Abrieb beitragen. Ein durch hohe CO₂-Partialdrücke in der Oxy-Fuel-Verbrennung verlangsamter Kalzinierungsprozess trägt zu reduziertem Abrieb bei, was auch Beobachtungen im Pilotanlagenbetrieb zeigen.

Generell gilt für die Oxy-Fuel-Kalzinierung das Gebot einer möglichst schonenden, konstanten Prozessführung bei minimal notwendigen Temperaturen zur Vermeidung unnötiger Sorbensdegradation. Zur Vermeidung von Sorbensdegeneration, welche auf Deaktivierung z.B. durch Schwefel oder Versinterung in Verbindung mit Schmelzphasen zurückzuführen ist, soll an dieser Stelle die Verwendung möglichst hochwertiger Kohle mit geringen Anteilen von Schwefel und Alkalimetallen empfohlen werden.

Simulative Verfahrensoptimierung

Zur Ergänzung experimenteller Lücken und der energetischen Bilanzierung des Verfahrens konnten durch das Simulationstool Aspen Plus[®] wertvolle ergänzende Prozessdaten gewonnen werden. Wesentliche Merkmale des Simulationsmodells stellen die abgebildete CO₂-Rezirkulation als realen Prozessbaustein sowie die Implementierung des CO₂-Abscheidemodells nach Charitos [52] dar.

Im ersten Schritt wurde die zuvor mit experimentellen Daten abgeglichenen Simulation genutzt um Prozessfenster in großer Breite und ohne gegenseitige Beeinflussung aufgrund zusammenhängender Prozessgrößen zu berechnen. Die sich ergebenden Prozesskennfelder können als Basis zur Auslegung einer Calcium-Looping-Anlage herangezogen werden (siehe Abb. 6.3).

In einem weiteren Schritt wurde anhand der berechneten Energiedaten die Verfahrenseffizienz sowie Wirkungsgradverluste durch Calcium-Looping berechnet. Zuvor im

experimentellen Betrieb validierte Potentiale, wie die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Regeneratorbetrieb oder Optimierungen im Zusammenhang mit dem Sorbens, wurden simulativ umgesetzt und Effizienzpotentiale ausgewiesen. Die wichtigsten Optimierungsmaßnahmen, verglichen mit einem definierten Basisfall mit den Randbedingungen früherer Technikumsversuche, sind die Reduzierung der CO₂-Rezirkulation auf Sauerstoffeintrittskonzentrationen von bis zu 75 Vol.-%, die Betrachtung von realen Rauchgasbedingungen bei der CO₂-Abscheidung sowie die Verwendung feinerer und damit aktiverer Sorbensepartikelgrößen. Die Summe der demonstrierten Maßnahmen verbessert den Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks mit CO₂-Abscheidung um über 0,7 %, was eine Reduzierung des Wirkungsgradverlusts um 9 %-Punkte im Vergleich zum Basisfall bedeutet. Weitere, bisher nicht demonstrierte Maßnahmen ermöglichen eine Minimierung des Wirkungsgradverlusts um insgesamt 0,85 % auf ca. 6,8 %-Punkte, was in Summe einer Einsparung an thermischer Feuerungsleistung von größer 400 MW_{th} gleichkommt.

7.1. Gesamtbewertung

Das Ziel dieser Arbeit, die Bestätigung von vielversprechenden Forschungsergebnissen aus Arbeiten mit kleinskaligen Anlagen durch Scale-Up und Demonstration von Calcium-Looping im Pilotmaßstab, konnte durch umfangreiche experimentelle Untersuchungen vollständig erreicht werden. Somit ist die technische Rechtfertigung erbracht, Calcium-Looping als eines der effizientesten CO₂-Abscheideverfahren weiterhin zu kommerziellen Demonstrationsanlagen zu entwickeln.

Jedoch stellen sich bei der Entscheidung für oder gegen Technologien meist weitere zu berücksichtigende Fragen. Für die CO₂-Abscheidung gilt als eine der wichtigsten Größen der Wirkungsgradverlust, welcher den Nettostromertrag von Kraftwerken signifikant schmälert. Mit einem berechneten Wirkungsgradverlust von unter 7 % liegt Calcium-Looping im Vergleich zu anderen Technologien (MEA, IGCC, Oxy-fuel, Chilled Ammonia), mit Verlusten zwischen 9 und 12 %, deutlich im Vorteil [52]. Insbesondere der hieraus resultierende Energiemehraufwand zur CO₂-Abscheidung führt bei Alternativverfahren zu einem überproportionalen Anstieg von bis zu 100 % bei den CO₂-Vermeidungskosten [94], [174], [183], was die Attraktivität von Calcium-Looping auch aus wirtschaftlicher Sicht unterstreicht.

Ein kritisch zu hinterfragender Aspekt ist die Integration der jeweiligen Verfahren am Kraftwerksstandort. Calcium-Looping als selbständiges Kraftwerk erhöht die elektrische Gesamt Nettoleistung des Kraftwerksstandorts auslegungsabhängig um 50-70 %. Eine Investition in Calcium-Looping als klassische Nachrüstlösung erfordert Konzepte zur Nutzung der zusätzlichen Stromerzeugung. Besitzt ein Kraftwerksstandort, wie häufig der Fall, mehrere teils ältere Kraftwerksblöcke bietet sich im Zuge der Investition eine Abschaltung alter, ineffizienter Blöcke an, was die CO₂-Intensität eines Standorts in einem Schritt signifikant reduzieren kann. Bei Ausweitung der Standortleistung sind klassische Fragestellungen der Netzanbindung sowie logistische Aufgaben wie Brennstoff- und Kalksteintransporte zu berücksichtigen. Insbesondere die Kalksteinver- und entsorgung stellen für den Betreiber neu zu entwickelnde Logistikstrategien dar.

Als weit verbreiteter natürlicher Rohstoff für Zement- und Kalkwerke, zur Stahlerzeu-

gung, als Sorbens zur Entschwefelung, etc., ist Kalkstein ein in großen Mengen benötigter Rohstoff. Es liegt also nahe, Wertstoffpfade zu entwickeln, die sich gegenseitig ergänzen. Die Kombination, beispielsweise aus Kraft- und Zementwerk, birgt Synergien zur Nutzung des vom Calcium-Looping-Kraftwerk bereits gebrannten Kalks im Zementprozess, was dort Brennstoff und CO₂-Emissionen aus Verbrennung und Kalzinierung gleichermaßen einspart. Lokale Wertstoffketten mit reduziertem Logistikaufwand sind möglich, da Kalkstein als weltweit verbreitetes Gestein eine hohe Verfügbarkeit und Versorgungssicherheit bietet.

Nicht erst im Genehmigungsprozess sind Fragen zu ökologischen Gefahren und Risiken durch Industrieanlagen wichtige Entscheidungskriterien für eine Technologie. Calcium-Looping als Verfahren, das natürliches Gestein zur Reduzierung von CO₂-Emissionen nutzt, gilt im Vergleich zu sonstigen Verfahren als gefährdungsarm. Prozesse zum Handling von Kalkstein und gebranntem Kalk sind z.B. in der Kalkindustrie bereits etabliert und hinsichtlich Personengefährdung vielfach abgesichert. Ökologische Risiken durch den Feststoff Kalkstein sind im Vergleich zu flüssigen Chemikalien wie MEA-Lösungen oder Ammoniak gering sowie technische Schutzmaßnahmen etabliert.

In der Gesamtbetrachtung kann Calcium-Looping als Technologie zur Reduzierung von CO₂-Emissionen aus fossilen Kraftwerken damit ein hohes Potential zugeschrieben werden.

7.2. Ausblick

Bisherige Forschungsarbeiten zu Calcium-Looping in der Kraftwerksanwendung konnten bereits einen breiten Wissensstand aufbauen. Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht weiterhin in Teilbereichen sowie zur Erschließung zusätzlicher Anwendungsgebiete.

Forschungs- und Entwicklungsbedarf

Hierunter fällt an erster Stelle die Flexibilisierung des Calcium-Looping-Betriebs für die Anforderungen an flexibleren Kraftwerksbetrieb als Folge des weltweiten Zubaus fluktuierender erneuerbarer Energien. Breite Betriebsfenster von Rauchgasvolumenströmen sind hierfür eine grundlegende Anforderung. Mit dem hochflexiblen turbulenten Karbonator wurde innerhalb dieser Arbeit bereits ein für diese Anforderung zugeschnittenes Anlagenkonzept entwickelt auf dessen Basis das Folgeprojekt FlexiCaL (Research Fund for Coal and Steel) zur detaillierten experimentellen Untersuchung von Flexibilitätsaspekten für Calcium-Looping eingeworben wurde [161], [160]. Weitere Arbeiten wurden in diesem Bereich auch von anderen Forschungseinrichtungen begonnen [17].

Ein weiterer Entwicklungsschwerpunkt im Anlagen-Scale-Up sollte auf der Weiterentwicklung von Feststoffzirkulationssystemen liegen. Insbesondere die Implementierung von Siphon/Spießventilkombinationen für eine gute Regelbarkeit der Zirkulationsrate für TFB-Reaktorsysteme sollte Ziel zukünftiger Aktivitäten sein.

Innerhalb dieser Arbeit wurden bereits eine Vielzahl an Regelsystemen implementiert, wie beispielsweise Regelbausteine zur Rauchgasvolumenstromregelung oder zur kontinuierlichen Sauerstoffdosierung. Parallele Regelstrukturen beider Rauchgasstränge

oder die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Parameter, wie Feststoffzirkulation und Reaktortemperaturen, können im Anlagenbetrieb trotz oder aufgrund der implementierten Einzelregler zu Schwingungen im System führen, die eine hohe Aufmerksamkeit des Bedienpersonals erfordert und im Bereich kommerzieller Anlagen nicht leistbar ist. Deshalb wurden bereits früh Aktivitäten in Zusammenarbeit mit der Abteilung Stromerzeugung und Automatisierungstechnik am IFK begonnen, die zum Ziel hatten das Calcium-Looping-System gesamtheitlich zu regeln. Hierzu wurden sogenannte selbstlernende neuronale Netze eingesetzt, mit deren Hilfe modellbasierte Regelstrukturen für den Gesamtanlagenbetrieb aufgebaut werden können. Der Aufbau dieser Regelkonzepte wird als die für die weitere Kommerzialisierung des Verfahrens wohl wichtigste Komponente gesehen.

Im Bereich der Energieeffizienz konnten durch diese Arbeit bereits signifikante Fortschritte erzielt werden. Ein bisher nicht betrachtetes Potential zur weiteren Energiebedarfsminimierung liegt in der Übertragung von Wärme zwischen den zirkulierenden Feststoffströmen. Hieraus ergibt sich eine geringerer Wärmeübertrag zum Karbonator und eine minimierte Aufheizleistung im Regenerator. Entwürfe für den möglichen Aufbau eines sogenannten Feststoff-/Feststoffwärmeübertragers mit integrierten, segmentierten Siphonen wurden innerhalb der Arbeit skizziert, sollten aber auf ihre Umsetzbarkeit und Dimensionierung hin untersucht werden. Alternativ kann darüber nachgedacht werden, ob eine Wärmeauskopplung im Karbonator zugunsten einer Auskopplung aus dem heißeren, vom Regenerator kommenden Feststoffstrom verschoben wird, da hier ein günstigeres energetisches Niveau vorliegt. Auch hierfür bedarf es der Ausarbeitung entsprechender Auslegungen und anlagentechnischer Konzepte.

Der experimentelle Erkenntnisgewinn von Karbonatisierungsgraden über den kinetisch limitierten Reaktionsbereich des Sorbens hinaus legt für weiterführende wissenschaftliche Arbeiten eine Erweiterung von existierenden Modellen nahe.

Alternative Anwendungsgebiete

Eine der Stärken von Calcium-Looping liegt verglichen, z.B. mit aminbasierten Verfahren, in der Robustheit und günstigen Verfügbarkeit des Sorbens Kalkstein. Deshalb eignet sich Calcium-Looping insbesondere für die Abscheidung von CO_2 aus unreinigten, auch staubbeladenen Rauchgasströmen. Potentiell vorteilhafte Anwendungsbereiche im Industriebereich sind Zementwerke, die Stahlerzeugung und ggf. die Düngemittelherstellung.

Der Zementbereich bietet hierbei auch aufgrund stofflicher Synergien die höchsten Potentiale. In einem Zementwerk mit direkter stofflicher Nutzung des Sorbens sollten Prozessparameter sowie auch Reaktorkonzepte an die Gegebenheiten angepasst werden. Wesentliche Aspekte sind hierbei die erhöhte CO_2 -Konzentration des Rauchgases aus dem Drehrohrofen oder Kalzinierer sowie die deutlich veränderten Feststoffströme. Mit der Ausarbeitung von Konzepten als „Postprocess“-Anwendung und der direkten Integration von Calcium-Looping in Zementwerken (siehe Anhang A.5.1) wurden schon innerhalb dieser Arbeit weitere Grundlagen für die Forschungsprojekte CEMCAP und CLEANKER geschaffen [80], [119], [200], [202],[138], [121], [120].

Weiterhin wurde innerhalb einer komplementären Masterarbeit die Machbarkeit von

Calcium-Looping als Lösung für die Dekarbonisierung der Stahlherstellung untersucht [184]. Hieraus konnten konkrete Konzepte aufgezeigt werden, um Gichtgas des Hochofens von CO₂ abzureinigen, Teile von CO über die Shiftreaktion zu Wasserstoff zu transformieren und damit die verbleibenden energiereichen Komponenten H₂ und CO einer erneuten Nutzung zur unterstützenden Beheizung und Reduktion des Hochofens zuzuführen (siehe A.5.2). Eine vollständige Integration von Calcium-Looping in das Stahlwerk könnte so die Hauptströme eines Stahlwerks dekarbonisieren, nutzbare Komponenten des Gichtgases recyceln und anhand des zugehörigen Dampfprozesses das i.d.R. mit Kokereigas betriebene Kraftwerk substituieren.

Im Zuge von Bestrebungen Industrieprozesse, Verkehrs- und Transportwesen durch Wasserstoff zu dekarbonisieren ist der Erzeugungspfad über Elektrolyse aus erneuerbar erzeugtem Strom vor allem in Europa strategisches Ziel. So lange aber installierte erneuerbare Erzeugungskapazitäten, vor allem in Ländern wie China, Indien, Indonesien und selbst Australien, zur Erzeugung ausreichender Mengen an Wasserstoff nicht ausreichen, liegt die Erzeugung aus Methan oder Kohle als alternativer Erzeugungspfad nahe. Der Calcium-Looping-basierte Prozess LEGS (Lime Enhanced Gasification of Solids) kann in diesem Fall dazu beitragen die Wasserstoffherzeugung aus Braunkohlen durch in Situ-CO₂-Abscheidung und Speicherung klimaneutral zu gestalten.

Zukunftschancen für Calcium-Looping

Weltweit gesehen sind die politischen Strategien zur Dekarbonisierung divergent. Während in Deutschland eine starke Fokussierung auf erneuerbaren Energien liegt und CCS geringe Akzeptanz findet, treiben Länder wie Norwegen, die Niederlande oder Großbritannien die Entwicklung von CCS voran. Länder wie China oder Indien, werden zur Reduktion von Klimagasen auf absehbare Zeit nicht ohne CCS auskommen.

Es bieten sich deshalb für Calcium-Looping weltweit gesehen große Anwendungsfelder im Bereich der Kohleverstromung und darüber hinaus auch erhebliche Potentiale im Industriebereich, v.a. in der Zement-, Kalk- und Stahlindustrie.

Was die Risiken des Verfahrens betrifft, konnte aufgezeigt werden, dass aufgrund des natürlichen Sorbens Kalkstein nur eine geringe Gefahr für Mensch und Natur von Calcium-Looping ausgeht. Somit erfüllt Calcium-Looping auch wichtige Anforderungen für gesellschaftliche Akzeptanz. Die Möglichkeit einer lokalen Wertschöpfung durch lokale Gewinnung des Sorbens kann darüber hinaus weitere politische Akzeptanz fördern.

Verschiedene Wirtschaftlichkeitsstudien haben aufgezeigt, dass CO₂-Vermeidungskosten durch Calcium-Looping-CO₂-Abscheidung von teils unter 20 €/t im Vergleich zu alternativen Technologien auf niedrigem Niveau liegen [94], [174], [183]. Für die Zementerzeugung konnte Romano zeigen, dass Calcium-Looping die Tonne Zement moderat um ca. 25 € verteuert [217], [103], [138].

Wirtschaftlich betrachtet bietet das jetzige Jahrzehnt, aufgrund weltweit steigender Kosten für CO₂-Emissionen, die vielleicht besten Anreize CO₂-Abscheidung zugunsten des Klimaschutzes in der Breite zur Anwendung zu bringen.

Calcium-Looping als Technologie bietet insofern nicht nur rein technisch gesehen hohes Potential sich zu einer effektiven Technologie zur Dekarbonisierung von fossiler Energieerzeugung und CO₂-intensiven Industrieprozessen zu entwickeln.

A. Anhang

A.1. Die 200 kW_{th}-Pilotanlage

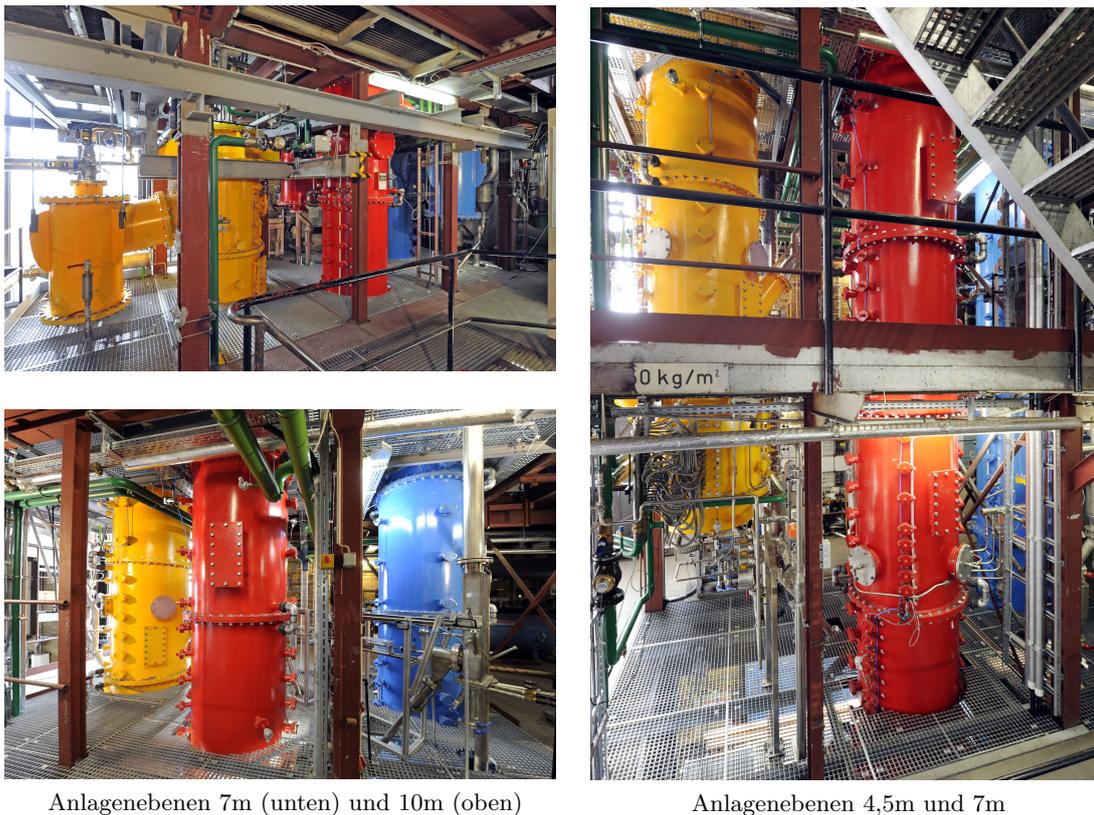


Abb. A.1.: Die 200 kW_{th}-Pilotanlage des Instituts für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart; Foto:[20].

A.1.1. Das Anlagenlayout

Die 200 kW_{th}-Pilotanlage wurde im Technikum des IFK, dem ehemaligen Heizkraftwerk der Universität Stuttgart aufgebaut. Die Anlage mit den Dimensionen von 6x10 m Grundfläche wurde in den bestehenden Stahlbau mit einer Höhe von 13 m über 5 Ebenen installiert. Sie besteht aus den drei ausgemauerten Hauptreaktoren mit einem Gesamtgewicht von ca. 45 t sowie zahlreichen peripheren Komponenten. Die Herausforderung bestand darin, die Reaktoren mit Komponenten und Rohrleitungen in den Stahlbau einzupassen sowie die Kopplung der Reaktoren herzustellen. Zu diesem Zweck wurde ein 3D-Modell des Stahlbaus erstellt, welches die Planung der kompliziert verschalteten Anlage erlaubte.

Reaktoren

- A. Turbulenter Karbonator
- B. Regenerator
- C. Zirkulierender Karbonator

Komponenten

- 1. Aufheizbrenner
- 2. Brennstoff- und Additivdosierung
- 3. Rezirkulationsgebläse
- 4. Dampferzeuger
- 5. Zyklone
- 6. Siphone mit Spießventil
- 7. Gaskühler
- 8. Gewebefilter
- 9. Ascheablassschleuse
- 10. Produktgasverbrennung (nur Vergasung)
- 11. Saugzuggebläse
- 12. Kühlsystem

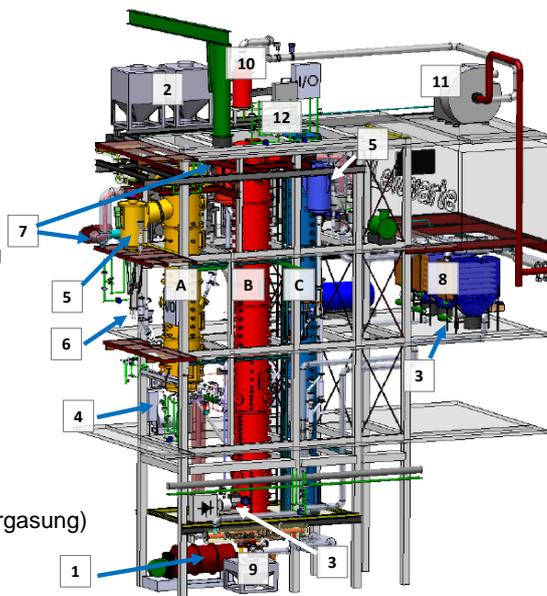


Abb. A.2.: Layout der 200 kW_{th}-Pilotanlage: Reaktoren und periphere Komponenten.

Abbildung A.2 zeigt das fertige Layout der Anlage mit allen Hauptkomponenten. Kleinere Anlagenkomponenten, wie z.B. Ventile, Sensoren, usw., sind in dieser Darstellungsversion der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt. Die Gasversorgung des Karbonators erfolgt durch CO₂ aus dem Tank, einem Gebläse sowie einem Dampferzeuger zur Erzeugung eines realen Rauchgases. Der Regenerator wird über ein zweistufiges Hochdruckgebläse mit Verbrennungsluft versorgt. Bei der Oxy-Fuel-Regeneration wird rezirkuliertes Abgas durch das Gebläse gefördert und Sauerstoff mittels Mass Flow Controller (MFC) zudosiert. Des Weiteren können verschiedene Zugabestellen (z.B. Siphone, L-Ventil, Druckmessstellen, usw.) mit Druckluft, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid aus Gastanks versorgt werden.

Die Brennstoff- und Kalksteinversorgung erfolgt durch sogenannte Differentialdosierwaagen mit Schneckendosierer. Diese sind in der Lage die Feststoffströme präzise zu regeln. Jedem Reaktor stehen jeweils ein Brennstoff- sowie ein Kalksteindosierer zur Verfügung, sodass eine flexible Brennstoffzuführung möglich ist. Jeder Brennstoffdosierer besitzt zusätzlich einen Vorratscontainer, welcher für ca. einen Versuchstag ausreicht. Die Feststoffströme werden nachfolgend über eine Zellradschleuse in die Reaktoren eingeschleust.

Die heißen Abgasströme aus dem Karbonator werden mit Verdünnungsluft (CFB-Karbonator) bzw. einem Gaskühler (TFB-Karbonator) abgekühlt und nach Filtration mittels Gewebefiltern über ein Saugzuggebläse in den Kamin geleitet. Der heiße Abgasstrom aus dem Regenerator wird direkt nach dem Reaktor mittels eines Gaskühlers auf circa 200 °C abgekühlt. Nachfolgend wird ein Teil des Abgases zur Gasanalyse abgezogen. Um den Staubanteil, welcher durch den Zyklon entweicht, aus dem Abgasstrom zu entfernen, wird dieser vor Einleitung in den Schornstein mittels Gewebefiltern entstaubt. Die Regelung der Strangdrücke erfolgt über Regelventile unmittelbar nach den Gewebefiltern.

Um die Flexibilität der Prozessführung weiter zu erhöhen wurden Fließbettkühler im unteren Reaktorbereich sowie Bajonettkühler im oberen Reaktorbereich installiert. Diese werden z.B. bei hohen Umlaufraten benötigt, d.h. wenn vom Regenerator sehr große Mengen heißes Sorbens in den Karbonator transportiert werden und die Temperatur auf konstantem Niveau gehalten werden soll.

A.1.2. Ausstattung der Pilotanlage

Die **Anlagensteuerung** der 200 kW_{th}-Pilotanlage wurde mittels eines Prozessleitsystems auf SPS-Basis realisiert. Dieses Prozessleitsystem ermöglicht größtmögliche Flexibilität und Sicherheit für den Anlagenbetrieb. Kern des Systems ist ein Prozessrechner, auf welchem das Steuerungsprogramm arbeitet. Die Ein- und Ausgangsmodule zum Ansprechen der einzelnen Komponenten wurden auf 5 dezentral angeordneten E/A-Boxen auf verschiedenen Anlagenebenen verteilt. Hierdurch wurden der Aufbau und die Verkabelung der Einzelkomponenten vereinfacht und für Wartungsarbeiten zugänglich gemacht. Die Anlagenbedienung erfolgt über 3 Workstations mit insgesamt 5 Bildschirmen, wodurch verschiedene Bedienoberflächen (Gesamtüberblick, Einzelstrangansicht, Reaktoransicht, Dosieranlage, Kühlsystem, Aufheizungsstrang, Datenfenster und Prozessansicht) gleichzeitig angezeigt werden können. Um die komplexe Hydrodynamik überwachen zu können, wurden die charakteristischen gekoppelten Druckprofile der Anlage in die Prozesssteuerung integriert, sodass eventuelle Abweichungen vom Sollbetriebsprofil online erkannt und behoben werden können (siehe Anhang A.4).

Über das Prozessleitsystem kann auf alle ca. 300 Peripheriegeräte, Aktuatoren, Messgeräte und Sensoren zugegriffen werden. Die Daten aller Komponenten werden durch das Prozessleitsystem im Sekundentakt aufgenommen und gespeichert. Um eine maximale Anlagensicherheit zu gewährleisten sind über einen zweiten Prozessrechner alle sicherheitsrelevanten Funktionen abgesichert. Steigt z.B. die Sauerstoffkonzentration im Abgas des Regenerators über eine kritische Schwelle, wird automatisch die Brennstoff- und Sauerstoffzufuhr abgestellt.

Die **Messdatenerfassung** erfolgt über das Prozessleitsystem, das im Sekundentakt circa 250 Messwerte abspeichert. Abbildung A.3 zeigt schematisch die Positionen aller Messstellen der Pilotanlage.

Die **Druckmessung** erfasst alle Systemdrücke in den Gassträngen und Komponenten wie z.B. den Druckverlust über den Gaskühler. In den Reaktoren wird der Druck punktbezogen und gestuft über die Höhe des Reaktors zur Charakterisierung der Inventarverteilung sowie des Gesamtinventar im jeweiligen Reaktor und in den Sorbenszirkulationsrohren gemessen. Die Druckmessungen erfüllen somit eine äußerst wichtige Rolle zur Steuerung und Überwachung der Anlagenhydrodynamik (siehe auch Kapitel 4.1).

Die **Temperatur** wird zur Systemüberwachung (Sicherheitstemperaturen) sowie zur Prozesssteuerung an verschiedenen Stellen der Gasstränge und über die Höhe des Reaktors gemessen. Eine präzise Messung der Karbonator- und Regeneratortemperaturen ist zur Absicherung des Prozessbetriebs sowie für die experimentellen Untersuchungen grundlegend.

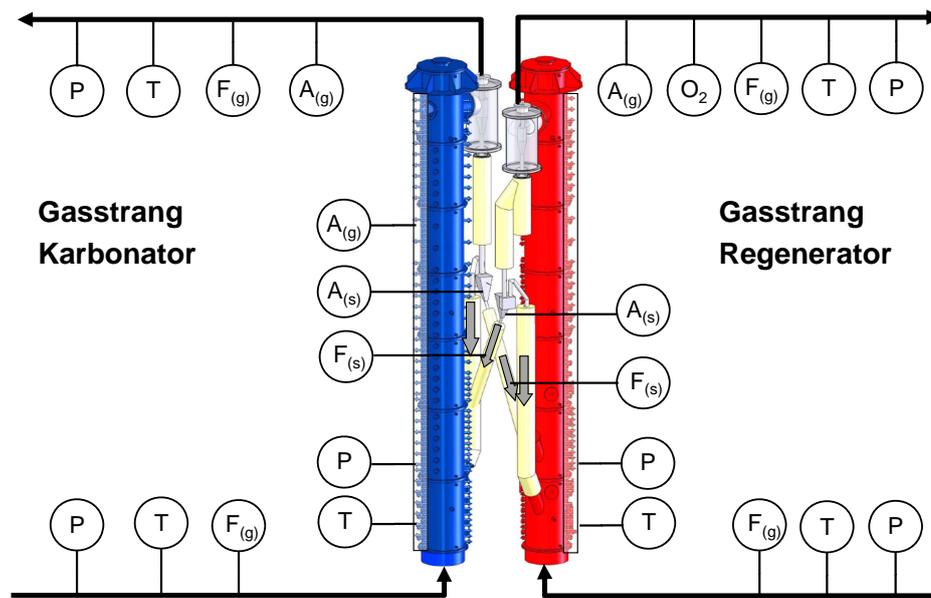


Abb. A.3.: Messtechnische Ausstattung der 200 kW_{th}-Pilotanlage.

Die **Gasvolumenströme** zur Bilanzierung der Stoffströme werden sowohl in den Reaktorzuleitungen, als auch in den Abgasleitungen gemessen. Zum Einsatz kommen Mass Flow Controller für technische Gase aus den Gastanks (O₂, CO₂, N₂), Hitzdrahtanemometer sowie hitze- und staubunempfindliche Rotationsanemometer zur Volumestrommessung in den Abgassträngen.

Die **Sauerstoffkonzentrationen** (feucht) zur Steuerung der Verbrennung im Regenerator werden kontinuierlich mittels einer Lambdasonde gemessen. Die Restsauerstoffmenge ist gleichzeitig eine wichtige Größe der Anlagensicherheit. Bei Überschreiten einer Sicherheitsschwelle wird Sauerstoff und Brennstoff von der Sicherheits-SPS automatisch abgeschaltet.

Zur **Gasanalyse** stehen 4 Gasmessschränke zur Verfügung. Die Gasanalyse (trocken) wird mit Multikomponentenmessgeräten von ABB bzw. Rosemount sowie EcoPhysics durchgeführt, welche verschiedene Messverfahren verwenden (NDIR, UV, Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Paramagnetismus, Chemilumineszenz). Hiermit können Kohlenstoffmonoxid-, Kohlenstoffdioxid-, Sauerstoff-, NO_x sowie Schwefeldioxidkonzentrationen gemessen werden. Die Messung erfolgt standardmäßig in den Abgasströmen beider Reaktoren. Darüber hinaus können auch Profilmessungen über die Höhe der Reaktoren durchgeführt werden.

Der **Rauchgasfeuchtegehalt** im Verbrennungsabgas wird indirekt über die trocken sowie feucht gemessene O₂-Konzentration berechnet.

Feststoffprobennahmestellen sind an verschiedenen Stellen des Systems (an allen Siphonen, Feststoffzirkulationsleitungen sowie auf verschiedenen Höhen im Reaktor) vorgesehen. Anhand der Feststoffproben lässt sich z.B. der Karbonatisierungsgrad des Sorbens als wichtiger Baustein zur Charakterisierung der CO₂-Abscheideeffizienz untersuchen. Standardmäßig werden Proben unmittelbar nach Austritt aus dem Reaktor, d.h. an den Siphonen des Karbonators und des Regenerators gezogen.

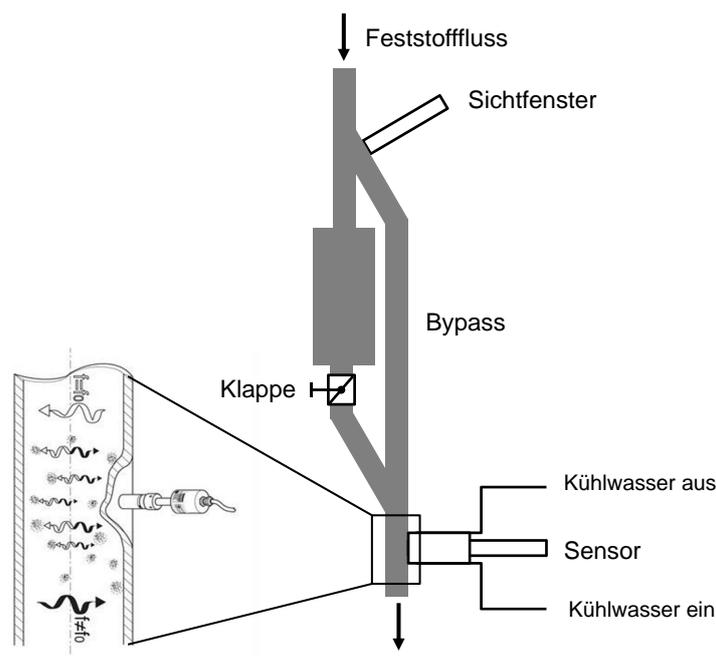


Abb. A.4.: Mechanische Zirkulationsratenmessung sowie kontinuierliche Messung mittels Hochtemperatur-Mikrowellentechnologie, angelehnt an [197].

Die **Feststoffstrommessung** ist zur Charakterisierung des Prozesses zwingend erforderlich. Zu diesem Zweck werden die Sorbensströme jeweils in den Zirkulationsrohren zwischen den CFB-Reaktoren, in den internen Rezirkulationsrohren sowie am L-Ventil mittels diskontinuierlich arbeitender Feststoffmessstrecken gemessen (siehe Abbildung A.4). Die einfache und präzise arbeitende Konstruktion staut den Sorbensstrom temporär mittels einer Klappe auf, während durch ein Sichtfenster die Zeit bis zum Überlauf des Messvolumens erkannt und der Sorbensstrom so präzise errechnet werden kann. Ein wichtiger Baustein zur stabilen Anlagensteuerung ist die kontinuierlich arbeitende Feststoffstrommessung auf Basis eines Mikrowellensensors. Diese Messtechnik wurde innerhalb dieser Arbeit entwickelt und basiert auf einem kommerziell erhältlichen Mikrowellensensor des Herstellers SWR. Die Betriebstemperatur des Sensors konnte durch den eigens entwickelten gekühlten Anschlussstutzen in Verbindung mit einer von Mikrowellen durchdringbaren hochreinen Keramik von 80 °C auf bis zu 1000 °C erhöht werden. Die Kalibrierung des Sensors erfolgt regelmäßig anhand der diskontinuierlich arbeitenden Messstrecken. Mit der Online-Feststoffstrommessung konnte im Rahmen dieser Arbeit ein System entwickelt werden, welches eine frühe Erkennung von Betriebsproblemen und Zirkulationsratenschwankungen in Echtzeit sichtbar macht und damit eine hohe Datenqualität in der Prozesscharakterisierung erst ermöglicht.

A.2. Das Anfahrkonzept der Pilotanlage

Das Anfahrkonzept der Pilotanlage orientiert sich aufgrund des Betriebs von Verbrennungsreaktoren am industriellen Standard. Die Anfahrprozedur lässt sich in drei Pha-

sen einteilen: (i) die Aufheizphase mit Heißgas aus einem externen Gasbrenner, (ii) die Reaktorinbetriebnahme sowie (iii) die Prozessinbetriebnahme. Die Anfahrzeit von der kalten Anlage bis zum stabilen Prozessbetrieb nimmt bei optimalem Ablauf circa 24 Stunden in Anspruch.

A.2.1. Aufheizen der Anlage

Ziel der Aufheizphase durch einen externen Gasbrenner ist es alle Reaktoren sowie die peripheren Komponenten wie Gaskühler, Filter, etc. auf Betriebstemperatur aufzuheizen. Hierzu wird das Heizgas über einen Verteiler in die einzelnen Reaktoren geleitet und durch das Saugzuggebläse mit maximaler Saugleistung unter konstanter Regelung des Drucks an der Brennkammer abgesaugt, sodass ein maximaler konvektiver Wärmeeintrag in die Reaktoren erfolgen kann. Aufgrund der thermischen Sensibilität der Reaktorausmauerung muss zur Vermeidung von Spannungen und Beschädigungen ein Aufheizprofil vorgegeben werden. Dieses beschränkt die Aufheizgeschwindigkeit bei Temperaturen unterhalb von 400 °C auf 30 K pro Stunde, darüber kann diese auf 60 K pro Stunde erhöht werden und bestimmt so maßgeblich die gesamte Anfahrzeit. In der Praxis wurde festgestellt, dass die maximale Aufheizgeschwindigkeit durch den konvektiven Wärmeeintrag von Heißgas nicht erreicht wird. Um die Aufheizdauer, insbesondere im oberen Bereich der Reaktoren, zu reduzieren, wurden ab einer Temperatur von ca. 600 °C Holzpellets in den Reaktor zudosiert, um eine zusätzliche Wärmefreisetzung zu erreichen. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs wurde darüber hinaus eine geringe Menge Bettmaterial in die Reaktoren gefüllt. Bei den vorliegenden hohen Gasgeschwindigkeiten wird das Inventar im Flugstrom gefördert und ermöglicht eine sehr homogene Aufheizung der Reaktoren. Nach Erreichen der Zieltemperaturen der jeweiligen Reaktoren kann der Gasbrenner ausgeschaltet und in die nächste Phase übergegangen werden.

A.2.2. Anfahren der Einzelreaktoren

Nach Erreichen der Zündtemperatur von Holzpellets kann bei den Reaktoren mit Brennstoffdosierung (Regenerator und TFB-Karbonator) die externe Beheizung durch Heißgas eingestellt werden. Hierzu wird die Verbindung zur Brennkammer durch Klappen getrennt und vorab zusätzlich Verbrennungsgas durch die Fluidisierungsgebläse bereitgestellt. Die Reaktoren sollten hierbei nachfolgend zügig mit Bettmaterial befüllt werden, bis ein Minimaldruckverlust von 20 mbar erreicht ist. Bei diesem Inventar kann zusätzlicher Brennstoff zur Wärmeerzeugung in die Reaktoren dosiert werden und der Fluidisierungsstrom bei stabiler Verbrennung langsam erhöht werden, bis ein zirkulierender Wirbelschichtbetrieb erreicht ist. Der Brennstoffstrom sollte so lange weiter erhöht werden, bis eine stabile Verbrennungstemperatur von 800 °C erreicht ist. Bei Bedarf kann die Verbrennungsluft zur Unterstützung der Verbrennung vorsichtig mit Sauerstoff angereichert werden. Nach Erreichen eines stabilen Verbrennungsbetriebs erfolgt eine zügige Umstellung auf den Brennstoff Kohle, da sich im Betrieb mit Holzpellets eine verstärkte Bildung von Ablagerungen in den Zyklonen heraus gestellt hat. Drei mögliche Ursachen können hierfür genannt werden: (i) Ein im Vergleich zu Kohle deutlich erhöhter Feuchtegehalt im Rauchgas, welcher insbesondere im Aufheizbetrieb

an noch kälteren Stellen zu Problemen führt. (ii) Bindemittel (z.B. Melasse) aus dem Herstellungsprozess von Holzpellets enthalten teils erhöhte Mengen an Kalium und Natrium, welche zu einer Schmelzpunktniedrigung von Asche führen können (siehe Kapitel 2.4.3. (iii) Darüber hinaus enthalten insbesondere Rindenanteile in Holzpellets Alkalien, welche die selben Auswirkungen auf den Verbrennungsprozess haben.

Die Umstellung des Regenerators in den Oxy-Fuel-Betrieb mit CO₂-Rezirkulation erfordert eine Umstellung des Fluidisierungsgebläses von Frischluftansaugung auf den Rauchgasstrang. Der in der Frischluft enthaltene Sauerstoff muss dabei durch zusätzlichen Sauerstoff aus Tanks substituiert werden. Angestrebt wird ein minimaler Restsauerstoffgehalt für die Verbrennung, welcher in der Regel bei 3-5 Vol.-% liegt. Bei Umstellung auf Rauchgasrezirkulation können Druckstöße entstehen, die im Allgemeinen zu keiner dauerhaften Beeinflussung des Betriebs führen. Gelegentlich auftretende Schwingungen der Regelungen von Gebläse und Druckregelventil im Abgasstrang können durch kurzfristige Umstellung auf manuellen Betrieb beseitigt werden. Zur vollständigen Aufheizung der Reaktoren werden diese zunehmend mit Bettmaterial befüllt bis das für den Prozessbetrieb angestrebte Inventar von 30-40 kg im Regenerator und 70-90 kg im Karbonator aufgebaut ist. Die vollständige homogene Aufheizung der Regeneratormauerung auf Betriebstemperatur nimmt im Allgemeinen weitere 8 h in Anspruch. Während dieser Zeit kann das Bettmaterial bereits durch sukzessives Erhöhen der Temperatur bis auf 920-930 °C kalziniert werden. Dabei muss frisches Bettmaterial nachgeführt werden, um die verlorene Masse durch Kalzinierung zu kompensieren.

Der CFB-Karbonator ohne Brennstoffdosierung wird nach der Umstellung des Regenerators für einige Zeit weiter mit externer Beheizung betrieben und die Reaktortemperatur dort weiter bis bestenfalls 700 °C gesteigert. Ist das Erreichen der Zieltemperatur im Regenerator absehbar, kann der Karbonator ebenfalls auf Fluidisierungsbetrieb umgestellt und sukzessive Bettinventar aufgebaut werden. Mittels eines elektrischen Gasvorwärmers der das Fluidisierungsgas auf 600 °C vorwärmt, wird der Reaktor auf diesem Temperaturniveau gehalten bis die Reaktoren miteinander gekoppelt werden.

A.2.3. Anfahrkonzept für den Prozess

Die wesentlichen Schritte bis hin zum funktionierenden Prozess werden im folgenden aufgeführt. Sie beinhalten Vorgehensweisen und Knackpunkte, die im Verlauf dieser Arbeit als wichtige Erfahrungswerte erkannt wurden und können für den zukünftigen Betrieb der Pilotanlage sowie zukünftiger Prozessdemonstrationsanlagen als Leitfaden genutzt werden.

- Vor der Kopplung sollten beide Reaktoren mit ihrer jeweils vorgesehenen Fluidisierungsgasmenge beaufschlagt werden. In der Praxis hat sich eine Gasgeschwindigkeit von 4,5-5,5 m/s (CFB-Reaktoren) und 2-3 m/s (TFB-Reaktor) bewährt. Die Gasgeschwindigkeit sollte abhängig vom benötigten Austrag angepasst werden, jedoch zur Minimierung von Abrieb nicht unnötig hoch gewählt werden.
- Eine Überprüfung der Feststoffzirkulation sollte regelmäßig mit Hilfe der jeweiligen Feststoffstrommessstrecken erfolgen. Der Feststoffaustrag des Reaktors sollte

um einen Faktor 1,2-1,5 über der angestrebten Zirkulationsrate liegen, um später das Risiko eines Leerlaufens der Siphone und des Fallrohrs zu reduzieren.

- Befinden sich beide Reaktoren im stabilen zirkulierenden Betrieb, kann die Koppelung der Reaktoren durch die Spießventile erfolgen (CFB/CFB-Verschaltung). Ein Mindestöffnungsgrad von 5-10 % abhängig vom Differenzdruck über das Spießventil wird benötigt, um einen ersten Feststofffluss zu erreichen. Die Spießventilöffnungsgrade (flächenbezogen) verhalten sich linear zum Massenstrom, abhängig vom Druckniveau in den einzelnen Regeneratorsträngen mit unterschiedlicher Proportionalität. In der TFB/CFB-Verschaltung erfolgt die Steuerung der Feststoffzirkulation ausschließlich über das L-Ventil.
- Ist das Reaktorsystem gekoppelt, werden erhebliche Wärmemengen vom Regenerator in den Karbonator übertragen, welche den Karbonator weiter bis auf Betriebstemperatur aufheizen sollen. Dieser Prozess kann weitere 4-8 h andauern, da sich ein homogenes Temperaturprofil insbesondere im oberen Reaktorbereich wegen thermischer Trägheit nur langsam einstellt.
- Diese Phase kann genutzt werden, um die automatische Feststoffstrommessung anhand der Messstrecken zu kalibrieren.
- Die Feuerungsleistung des Regenerators muss nun sukzessive erhöht werden. Es empfiehlt sich den Regenerator bereits in dieser Phase im Oxy-Fuel-Modus, d.h. mit rezirkuliertem Rauchgas und Sauerstoff als Oxidant, zu betreiben. Wird die Regeneratortemperatur im Bereich um 850 °C gewählt, findet zu diesem Zeitpunkt noch keine Kalzinierung des Sorbens statt (siehe Gleichgewichtskurve Abb. 2.1), was Sorbensabrieb vermeidet. Dies ist in weiterer Hinsicht wichtig, da kalzinierter Sorbensabrieb in noch kälteren Reaktorteilen (z.B. im Zyklon) oder Abgassträngen mit Rauchgasfeuchte zu Calciumhydroxid reagiert und Ablagerungen oder sogar Verblockungen fördert.
- Die Fluidisierungsgeschwindigkeit des Regenerators wird bei zunehmender Feuerungsleistung durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Brenngas konstant gehalten. Generell lässt sich sagen, dass der reine Aufheizbetrieb ohne Reaktion nach dieser Vorgehensweise sehr stabil verläuft.
- Die Inventarverteilung zwischen den Reaktoren erfolgt über das Druckniveau der Reaktorstränge zueinander und kann über die Strangdruckregelventile eingestellt werden (siehe hierzu Kapitel 4.1). Das angestrebte Verhältnis sollte in beiden Verschaltungsvarianten ca. 30 % im Regenerator zu 70 % im Karbonator sein.
- Nach Erreichen der Zieltemperaturen kann mit der Kalzinierung des Sorbens begonnen werden. Hierzu kann die Temperatur sukzessive gesteigert werden. Anhand der Erfahrungswerte sei empfohlen, dies bei geringer Zirkulationsrate und moderaten Reaktorfluidisierungsgeschwindigkeiten durchzuführen. Da der Kalzinierungsvorgang ein endothermer Prozess ist, wird die Temperatur zuerst nur moderat ansteigen. Dass eine Kalzinierung stattfindet, wird nach wenigen Minuten anhand der Fluidisierungsdruckverluste und Druckprofile sichtbar. Die volle

Kalzinierung des Bettinventars kann jedoch bis zu 2 h benötigen. Gegebenenfalls sollte Bettinventar langsam nachgeführt werden, um das für den geplanten Versuch benötigte spezifische Reaktorinventar (i.d.R. $30 \leq \tau \leq 70$) zu erreichen. Nach vollständiger Kalzinierung des Betts (und wegfallender Wärmesenke durch Kalzinierung) wird die Temperatur des Regenerators spontan ansteigen. An diesem Punkt sollte, wenn möglich, der Prozessbetrieb gestartet werden.

- Vorbereitend auf den Prozessbetrieb sollte vorab die Fluidisierung der Siphone auf CO_2 im Regenerator und Stickstoff im Karbonator umgestellt werden. Eine Verwendung von CO_2 im Karbonator wird nicht empfohlen, da spontan ablaufende CO_2 -Abscheidung die Fluidisierung des Siphons destabilisieren kann. Im Versuchsbetrieb wurden Siphone zur besseren Bilanzierbarkeit mit Stickstoff fluidisiert. In kommerziellen Anlagen kann im Karbonator auch Luft zur Verwendung kommen, da keine signifikante Verbrennungsreaktion im Karbonatorsiphon (kann ggf. durch Brennstoffübertrag entstehen) zu erwarten ist. Überhitzter Wasserdampf als alternatives Fluidisierungsmedium sollte kritisch hinterfragt werden, da selbst temporäre Hydroxidbildung erhebliches Potential für Abrieb und nachfolgende Betriebsprobleme darstellt.
- Der Prozessbetrieb mit simuliertem realen Rauchgas wird gestartet durch sukzessive Erhöhung der CO_2 - und Wasserdampfbeimischung bis typische Rauchgaskonzentrationen erreicht sind.
- In dieser Phase sind folgende kritische Betriebsgrößen engmaschig zu überwachen: (i) eine konstante Fluidisierungsgeschwindigkeit der Reaktoren, (ii) konstante Feststoffzirkulationsraten, (iii) konstante Reaktordruckprofile incl. Siphon- und Fallrohrdrücke, Druckdifferenzen über die Spieß- und L-Ventile positiv in Feststoffflussrichtung (siehe Abb. 4.1 und 4.2), die Druckdifferenz der Reaktorstränge zueinander im Bereich 0-20 mbar, (iv) Reaktortemperaturen, insbesondere des Regenerators, (v) und die Rauchgaszusammensetzung (insbesondere der Restsauerstoffgehalt) des Regenerators.
- Insbesondere die erste Phase des Prozessbetriebs erfordert hohe Aufmerksamkeit, da sich diverse Betriebsgrößen bis zum Erreichen eines stationären Betriebs verändern und teils gegenseitig beeinflussen. Diese Verhaltensmuster zu verstehen kommt große Bedeutung zu. Aufgrund dessen sind diese in Kapitel 4 detailliert beschrieben.
- Tritt im Betrieb der Anlagen die wohl kritischste Situation eines Leerlaufens der Siphone über die Spießventile auf, strömt Fluidisierungsluft entgegen der vorgesehenen Feststoffströmungsrichtung in den jeweils anderen Reaktorzyklon. Bei schnellem Eingreifen durch Schließen der Spießventile und Klappen unmittelbar am Siphonüberlauf, kann unkontrollierter Sorbensaustrag in den Abgasstrang vermieden werden. Nach Wiedereinstellung einer Feststoffsäule im Fallrohr kann das System danach ohne signifikanten Schaden wieder gekoppelt werden.

A.3. Betriebsspezifische Erfahrungen im Prozessbetrieb

Kalkstein ist aufgrund seiner geringen Härte und hohen Porosität im kalzinierten Zustand anfällig für Abrieb. Darüber hinaus weisen Kalksteine abhängig von ihrer Herkunft und Bearbeitung unterschiedliche Eigenschaften auf. Dies liegt darin begründet, dass sich natürliche Kalksteinlagerstätten über sehr lange Zeiträume und unter unterschiedlichen geologischen Bedingungen bildeten und die einzelnen Lagerschichten unterschiedlichen Alters und Härte aufweisen. Darüber hinaus spielt das Abbau- und Verarbeitungsverfahren von Kalkstein eine wichtige Rolle. Feinanteil im frischen Sorbens erhöht sich beispielsweise bei regennasser Verarbeitung durch anhaftende Staubpartikel trotz identischer Siebmaschenweite. In den ersten Calcium-Looping-Kampagnen wurde deshalb auf eine hohe Sorbensqualität mit einer möglichst engen Korngrößenklasse und geringem Feinanteil geachtet. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein aus Sorbensperspektive stabiler Anlagenbetrieb möglich ist, wenn die Betriebsbedingungen des Sorbens entsprechend gewählt sind. Folgende im Verfahrensbetrieb relevanten Erkenntnisse, Schlüsselaspekte und Lösungsansätze für den Betrieb wurden dabei erkannt.

A.3.1. Staubentstehung in der Wirbelschicht

Beim Betrieb von Kalkstein in einer Calcium-Looping-Wirbelschichtanlage muss zwischen Staubentstehung durch Abrieb und Fragmentierung unterschieden werden. Abrieb verursacht Partikel im Größenbereich weniger μm , fragmentierter Partikelstaub weist eine circa 10-fache Größe auf (siehe Kapitel 5.5).

Abhängig von der Partikelgröße werden Fragmente und Staub entweder vom Zyklon im System gehalten oder mit dem Abgas ausgetragen. Die Erfahrungen des Pilotbetriebs zeigen, dass die Menge an gebildetem Staub stark von der zugeführten Frischkalkmenge abhängt. Mit steigender Frischkalkzugabe oder unmittelbar nach dem ersten Befüllen der Anlage konnte überdurchschnittlich viel Staubaustrag insbesondere am Regenerator erkannt werden.

Zum Erreichen eines abriebsarmen Betriebs von Calcium-Looping-Anlagen müssen abriebfördernde Faktoren durch das Anlagendesign und die Betriebsweise minimiert werden. Diese sind im Fall einer Calcium-Looping-Anlage:

- Die Fluidisierungsgeschwindigkeit der Reaktoren, die Reibungs- und Stoßkräfte auf die Partikel ausübt. Im Betrieb der Pilotanlage stellten sich Fluidisierungsgeschwindigkeiten von kleiner $4,5 \text{ m/s}$ als abriebsarm heraus.
- Die Austragsgeschwindigkeit in den Zyklon übersteigen die Fluidisierungsgeschwindigkeit im Reaktor um ein 3 bis 4-faches. Aus diesem Grund ist die Auslegung des Zyklons ein starker Hebel zur Begrenzung von Abrieb. Mit steigender Anlagengröße reduziert sich jedoch auch das Abriebpotential aufgrund der steigenden Zyklondurchmesser, was die Krafteinwirkung auf das Sorbens minimiert.
- Erlaubt der Prozessbetrieb eine Minimierung der Frischkalkzufuhr, stellt dies einen weiteren wichtigen Baustein zur Minimierung von Abrieb dar, da stärker zyklisiertes Sorbens an Festigkeit gewinnt und die Phase von initialem Abrieb bereits durchlaufen ist.

- Insbesondere das Anfahren des Prozesses mit vollständig unkalziniertem Kalkstein stellt eine Herausforderung dar, da die maximale Menge an Abrieb innerhalb der ersten Kalzinierung auftritt. Die erste Kalzinierung sollte deshalb langsam durchlaufen werden, damit ein stetiger Austrag des Abriebs aus dem System über die Zyklone erfolgen kann. Steht aus vorangegangenen Betriebsphasen bereits verwendetes Sorbens zur Verfügung, sollte dies zum Anfahren des Systems verwendet werden. Hierzu sollte jedoch eine Lagerung in abgeschlossener trockener Atmosphäre sicher gestellt sein, um die Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus Luftfeuchte zu unterbinden.
- Weiterhin wirken sich die Zusammensetzung des Rauchgases sowie die Art des Brennstoffes auf die Bildung von Abrieb aus. Rauchgasfeuchte fördert Abrieb, potentiell durch lokale Hydroxidbildung im Düsenbodenbereich. Insbesondere Regenerationsbrennstoffe mit hoher Feuchtfreisetzung (z.B. Biomassen) können diese Effekte auch im Oxy-Fuel-Regenerationsbetrieb mit Rauchgasrezirkulation hervorrufen. Anzustreben ist deshalb für den Betrieb von Calcium-Looping-Anlagen die Verwendung von Brennstoffen mit geringem Feuchteintrag in das Gesamtsystem.
- Sulfatisierung des Sorbens durch schwefelhaltige Kohle wirkt sich hingegen positiv auf das Abriebverhalten aus.

A.3.2. Staubablagerungen im Reaktorsystem

Bleibt feiner Staub im System, kann dieser zu Ablagerungen führen, da interpartikuläre Haftkräfte bereits zunehmend eine Rolle spielen. Zur Vermeidung von Staubablagerungen in der Calcium-Looping-Anlage tragen deshalb primär abriebminimierende Maßnahmen bei. Dennoch existieren weitere Faktoren, welche Staubablagerung im Wirbelschichtsystem begünstigen. Diese werden nachfolgend aufgeführt und Vermeidungsansätze benannt:

- Hohe Temperaturen im Regenerator verändern das Fließverhalten des Sorbens und fördern Ablagerung von Staubpartikeln z.B. an Reaktor- und Zyklonwänden sofern eine kritische Temperaturgrenze für Partikelerweichung überschritten ist. Im Pilotbetrieb wurde diese brennstoffabhängig bei $920\text{ }^\circ\text{C}$ für Holzpellets sowie $940\text{ }^\circ\text{C}$ für Kohle erkannt. Unterstützt wird dieser Effekt durch hohe Gasgeschwindigkeiten welche die Energie für Partikel/Wand-Kollisionen liefert und dadurch zusätzlich zur Kompaktierung der Anhaftungen beitragen.
- Brennstoffaschen mit niedrigen Erweichungspunkten [158], [159] tragen zusätzlich zu einem Aufbau von Ablagerungen bei. Temperaturen im Regenerator unterhalb von $920\text{ }^\circ\text{C}$ beim Brennstoff Holzpellets sowie $940\text{ }^\circ\text{C}$ bei Kohle ermöglichten einen ablagerungsfreien Betrieb des Reaktors.
- Bereits aufgetretene Ablagerungen zeigen sich primär an erhöhtem Sorbensaustrag über den Zyklon. Diese können frühzeitig erkannt, ggf. mechanisch, oder durch temporären Betrieb mit abrasivem Siliziumsand entfernt werden.

A.3.3. Auswirkungen auf nachfolgende Anlagenkomponenten

Die den Calcium-Looping-Reaktoren nachfolgenden Anlagenkomponenten unterliegen insbesondere in der Aufheizphase dem Risiko von Ablagerungen. Folgende Maßnahmen wurden zur Vermeidung identifiziert:

- Ein schnelles Aufheizen über die Kondensationstemperatur der Rauchgasfeuchte ohne Feststoffinventar im gesamten Anlagenstrang vermeidet initiale Ablagerungen. Kühlende Elemente wie Gaskühler sollten kühlwasserseitig vorgewärmt werden.
- Zur Vermeidung von Hydroxidbildung und Ablagerung im Abgasstrang sollte die erstmalige Kalzinierung von Sorbens erst dann erfolgen, wenn der Abgasstrang vollständig auf Temperaturen über circa 400 °C aufgeheizt ist. Dieser Zustand wird insbesondere im Karbonatorstrang spät erreicht. Im Regeneratorstrang sollte eine Umstellung auf Oxy-Fuel-Feuerung mit CO₂-Rezirkulation erst beim Übergang in den Prozessbetrieb erfolgen.

A.3.4. Brennstoffübertrag in den Karbonator

In den ersten Versuchen wurde der Übertrag geringer Mengen Brennstoff vom Regenerator in den Karbonator festgestellt. Hauptursache hierfür ist zirkulierender Brennstoff im Regeneratorsystem, welcher teilweise durch das Spießventil oder über das L-Ventil in den Karbonator gelangt. Im Karbonator brennt dieser Brennstoff auf Karbonatortemperaturniveau von 600-700 °C ab und setzt zusätzlich CO₂ frei, wodurch sich potentiell der Karbonatorabscheidegrad verschlechtert. Aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus entsteht zudem verstärkt Kohlenstoffmonoxid, wodurch der Übertrag von Brennstoff erkannt werden kann. Um den Übertrag von Brennstoff zu verhindern, wurde das Feststofffallrohr zum turbulenten Karbonator im oberen Bereich fluidisiert, was ein Aufschwimmen des leichteren Brennstoffkokes und Rückführung in den Regenerator ermöglichte. Beim Betrieb des zirkulierenden Karbonators steht diese Möglichkeit nicht zur Verfügung. In diesem Fall wird eine Fluidisierung des Regeneratorfallrohrs mit geringen Mengen Sauerstoff und ggf. CO₂ empfohlen, um ein Abbrennen des Kokes im Fallrohr zu erreichen. Beim Betrieb einer Calcium-Looping-Anlage im Großmaßstab wird davon ausgegangen, dass bei entsprechender Brennstoffpartikelgröße und Regeneratorhöhe von mehr als 30 m ein vollständiger Ausbrand des Regeneratorbrennstoffs erreicht werden kann und deshalb kein Übertrag in den Karbonator auftritt.

A.4. Ergänzende Daten zur experimentellen Versuchsdurchführung

A.4.1. Verwendete Brennstoffe und Sorbentien

Zur Durchführung der Calcium-Looping-Pilotversuche wurde aufgrund der Vergleichbarkeit in allen Versuchskampagnen auf die selbe Kohle, El Cerrejon aus Kolumbien, zurückgegriffen. Der Anfahrbetrieb der Anlage sowie erste Prozessversuche wurden mit DIN-Plus Holzpellets durchgeführt. Als Sorbens kam der Kalkstein C58 mit Ursprung

Schwäbische Alb zum Einsatz. Die Zusammensetzung der Stoffe ist in Tabelle A.1 aufgeführt.

Tabelle A.1.: Analyse der im Versuch verwendeten Steinkohle, Holzpellets und des Sorbens Kalkstein nach DIN 51718 [81], DIN 51719 [82], DIN 51720 [83], DIN 51732 [85], DIN 51900 [86] und DIN 51729 [84].

| | Steinkohle | Holzpellets | Kalkstein |
|------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Herkunft | El Cerrejon, Kolumbien | DIN-Plus, Deutschland | C58; Schwäbische Alb |
| Heizwert | 26,3 MJ/kg,roh | 15,6 MJ/kg,roh | - |
| Kohlenstoff | 66,3 Gew.-%,roh | 45,1 Gew.-%,roh | - |
| Wasserstoff | 4,37 Gew.-%,waf | 7,17 Gew.-%,waf | - |
| Stickstoff | 1,58 Gew.-%,waf | <0,3 Gew.-%,waf | - |
| Schwefel | 0,51 Gew.-%,waf | <0,3 Gew.-%,waf | - |
| Asche | 8,79 Gew.-%,wf | 0,32 Gew.-%,waf | - |
| Feuchte | 8,6 Gew.-%,roh | 9,7 Gew.-%,waf | - |
| Chlor | n.b. <200 mg/kg,waf | n.b. <200 mg/kg,waf | - |
| Flüchtige Stoffe | 33,3 Gew.-%,roh | 74,6 Gew.-%,roh | 42,6 Gew.-% CO ₂ |
| Aluminiumoxid | - | - | 0,37 Gew.-% |
| Calciumoxid | - | - | 51,8 Gew.-% |
| Eisenoxid | - | - | 0,23 Gew.-% |
| Kaliumoxid | - | - | 0,17 Gew.-% |
| Magnesiumoxid | - | - | 0,47 Gew.-% |
| Natriumoxid | - | - | 0,02 Gew.-% |
| Phosphoroxid | - | - | 0,05 Gew.-% |
| Schwefeltrioxid | - | - | 0,08 Gew.-% |
| Siliziumoxid | - | - | 4,6 Gew.-% |
| Titanoxid | - | - | 0,02 Gew.-% |

A.4.2. Übersicht der Bilanzierungsgrößen

Abbildung A.5 gibt die wesentlichen Größen zur Beschreibung und Bilanzierung des Calcium-Looping-Verfahrens. Neben den charakteristischen Prozessgrößen sind CO₂-Stoffströme, Volumenanteile der Gasströme, Karbonatanteile im Sorbens, Zirkulationsraten und die Abscheidegrade des Karbonators sowie des Gesamtverfahrens gegeben.

A.4.3. Experimentelles Vorgehen zur Prozesscharakterisierung

Zur Ausarbeitung einer experimentellen Vorgehensweise für die Calcium-Looping-Versuche wurden die zu untersuchenden Parameter nach ihrem Betriebsverhalten analysiert. Entscheidend für die erforderliche Haltedauer von Versuchen und Versuchspunkten ist die jeweilige Dauer bis zur Einstellung eines stationären Betriebs, d.h. die Zeitdauer bis ein für das Verfahren charakteristischer Wert sich als konstant einstellt. Hierfür wurde unterschieden zwischen Parameteränderungen für die in kurzer Zeit wieder ein stationärer Punkt erreicht wird, d.h. im Minutenbereich (u.a. Karbonator-temperatur, Gaskonzentrationen, Spezifische Zirkulationsrate, Sauerstoffkonzentration in der Oxy-Fuel-Verbrennung, etc.) und Parameter, welche sehr langsam einen stationären Zustand erreichen (u.a. Sorbenskapazität und Schwefelanteile des Betts infolge der Variation der spezifischen Frischkalkzufuhr). Die Versuche wurden so angelegt, dass

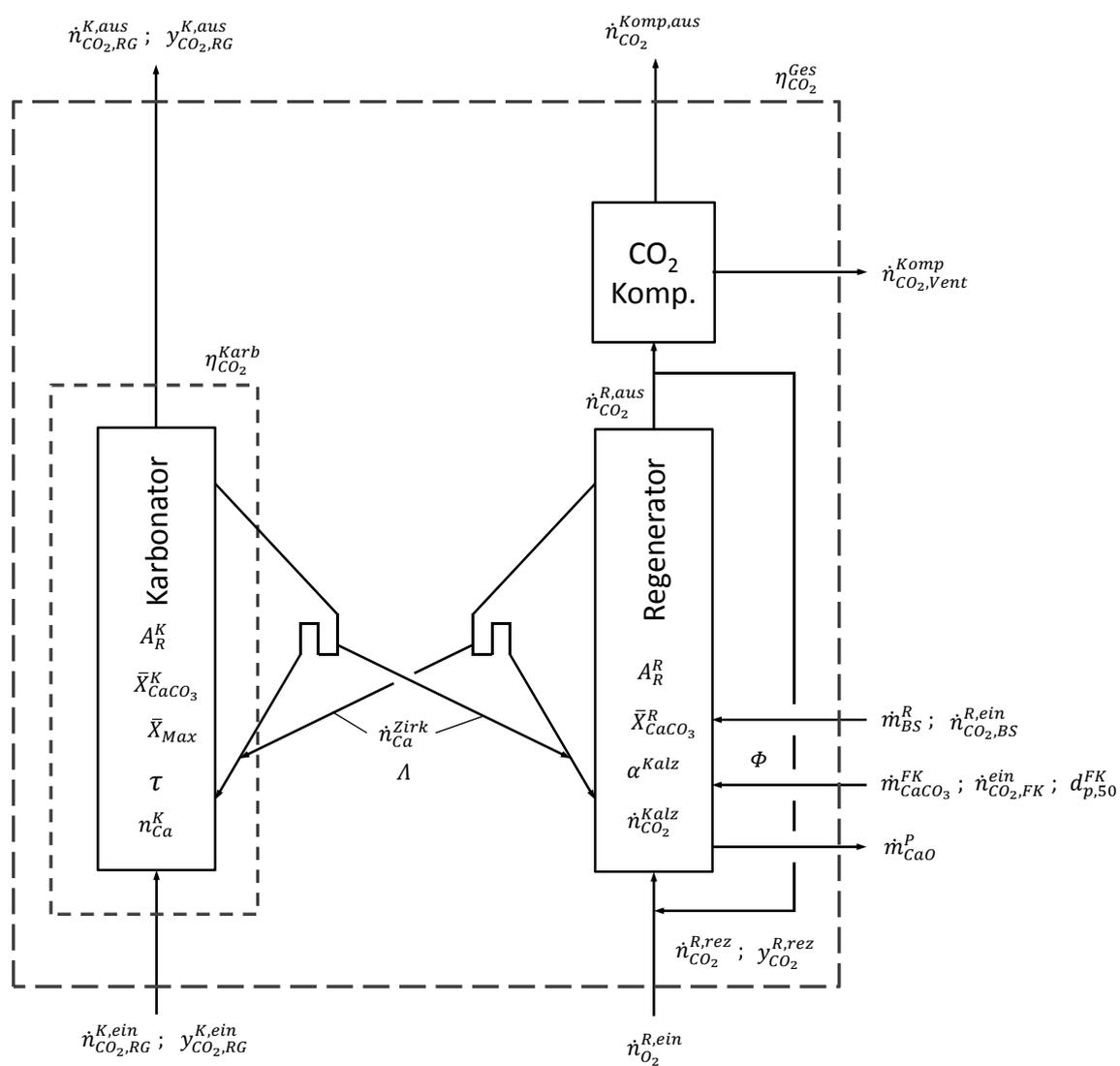


Abb. A.5.: Stoffströme und Prozessgrößen zur Bilanzierung des Calcium-Looping-Verfahrens.

Parameter mit langer zeitlicher Veränderung möglichst lange gehalten wurden, während in diesen Phasen eine detaillierte Untersuchung der Parameter mit kurzen Einschwingzeiten durchgeführt wurden.

Zusätzliche Flexibilität wurde durch die Verwendung eines Gasvorwärmers erreicht. Dieser hat eine Heizleistung von 120 kW_{th} zur Vorwärmung des Rauchgases auf bis zu 600°C . Dieser zusätzliche Wärmeeintrag in den Reaktor beschleunigt das Anfahren des Prozesses und das Erreichen der erforderlichen Karbonatortemperatur. Speziell zu Beginn einer Versuchskampagne ist dies von Vorteil, um die nur langsame Aufheizung der feuerfesten Ausmauerung zu unterstützen. Hat der Reaktor eine konstant hohe Temperatur erreicht, kann der Gasvorwärmer zur Steuerung der Karbonatortemperatur verwendet werden. Dies erleichtert die Versuchsdurchführung, da eine Kühlung über mechanisch zu bedienende Kühllanzen im Reaktorbettbereich zum Teil entfallen kann.

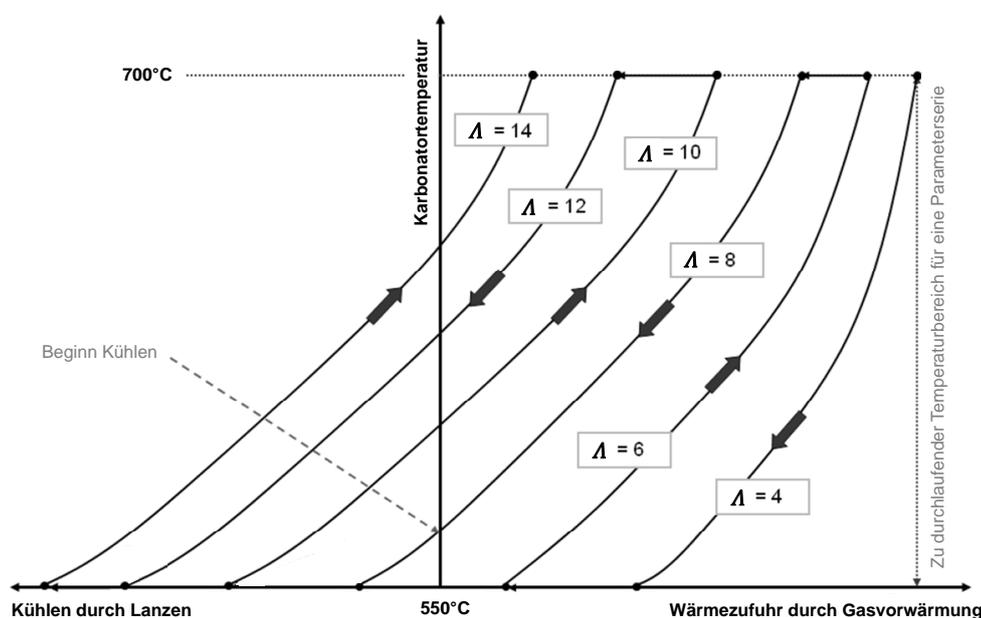


Abb. A.6.: Versuchsablaufplan für eine Parameteruntersuchung der Temperatur bei verschiedenen spezifischen Sorbenszirkulationsraten [95].

Abbildung A.6 zeigt schematisch die Vorgehensweise bei der Parametervariation des Karbonators. Ausgehend von einer hohen Temperatur bei voller Heizleistung des Gasvorwärmers wird diese schrittweise gesenkt, um im Verlauf verschiedene Temperaturen bei konstanten Zirkulationsraten zu realisieren. Nach einer Erhöhung der Zirkulationsrate wird die Temperatur auf dieselbe Weise wieder eingeregelt und bis zur Zieltemperatur hochgefahren. Diese Methodik wird wiederholt so lange die Variation der Gasvorwärmleistung dies ermöglicht. Bei höheren Umlaufzeiten wird zusätzliche Kühlung über die Fließbett Kühler erforderlich, jedoch nur einmalig für eine spezifische Zirkulationsrate.

A.5. Alternative Anwendungsbereiche für Calcium-Looping

Im Rahmen dieser Arbeit wurden über den Kraftwerksprozess hinaus alternative Anwendungskonzepte für Calcium-Looping entwickelt, welche zur Beantragung von weiterführenden Forschungsarbeiten führten. Hauptaugenmerk waren hierbei Industrieprozesse mit hohen spezifischen CO_2 -Emissionen wie die Zement- und Stahlherstellung.

A.5.1. Integration im Zementwerk

Die Zementherstellung nimmt unter den Industrieprozessen eine aus CO_2 -Sicht besondere Position ein. In diesem Verfahren kann auch durch Substitution von fossilen Brennstoffen keine CO_2 -Neutralität erreicht werden, da ein signifikanter Anteil der CO_2 -Emissionen aus dem Hauptrohstoff, Kalkstein, hervorgehen. Calcium-Looping, welches als Verfahren zur CO_2 -Abscheidung ebenfalls Kalkstein verwendet, stellt deshalb für den Zementprozess eine CO_2 -Abscheidetechnologie mit vielen Synergien dar.

Abbildung A.7 zeigt den Anwendungsfall für Calcium-Looping als Post Combustion Prozess [70], [80]. Dieser Anwendungsfall ist die bevorzugte Möglichkeit zur Nachrüstung von Calcium-Looping in Zementwerken. Hierbei bleiben die Hauptkomponenten des Zementwerks, das Drehrohr, Zyklonvorwärmer und gegebenenfalls der Kalzinierer, in ihrer Form bestehen. Das Abgas des Zementprozesses wird in diesem Fall dem Karbonator des Calcium-Looping-Systems zugeführt. Das Rohmehl, welches zu einem hohen Anteil aus CaCO_3 besteht, wird weiterhin in den Zyklonvorwärmer gespeist. Diesem Stoffstrom wird das als Purge anfallende Sorbens aus dem Kalzinierer des Calcium-Looping-Prozesses hinzugefügt, welches gegebenenfalls zuvor eine Mahlung durchläuft. Aus prozesstechnischen Gesichtspunkten ist es dabei sinnvoll die spezifische Frischkalkzugabe auf einem hohen Niveau zu betreiben, da dies die mittlere Sorbenskapazität des Sorbensinventars sowie damit einhergehend die Effizienz des Verfahrens erhöht.

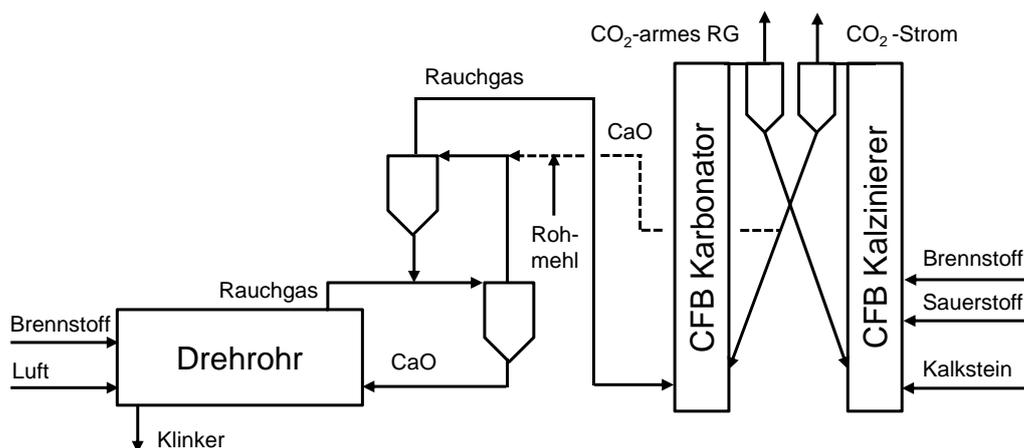


Abb. A.7.: Verfahrensschema des Zementprozesses mit Post-Combustion- CO_2 -Abscheidung durch Calcium-Looping [70], [80].

Für den Anwendungsfall Neubau einer Zementanlage kann das Calcium-Looping-Verfahren neu gedacht werden. Wesentlicher Beweggrund hierfür ist die Anpassung des

Sorbens Kalkstein an die in einer Zementanlage übliche Partikelgröße. Dort wird das Rohmehl, was zum überwiegenden Teil aus CaCO_3 besteht, mit einer deutlich geringeren Korngröße in den Prozess eingebracht. Als Konsequenz ändert sich die Anlagentechnik von Wirbelschichtreaktoren zu Flugstromreaktoren, die im Zementbereich etabliert sind. Reduzierte Partikelgrößen wirken sich zum einen positiv auf das Abscheideverhalten von CO_2 am Sorbens aus, da die spezifische Oberfläche für die Reaktion deutlich zunimmt. Zum anderen sind Flugstromreaktoren weniger anfällig für Ablagerungen als Wirbelschichtsysteme was einen Gewinn für den Verfahrensbetrieb darstellt.

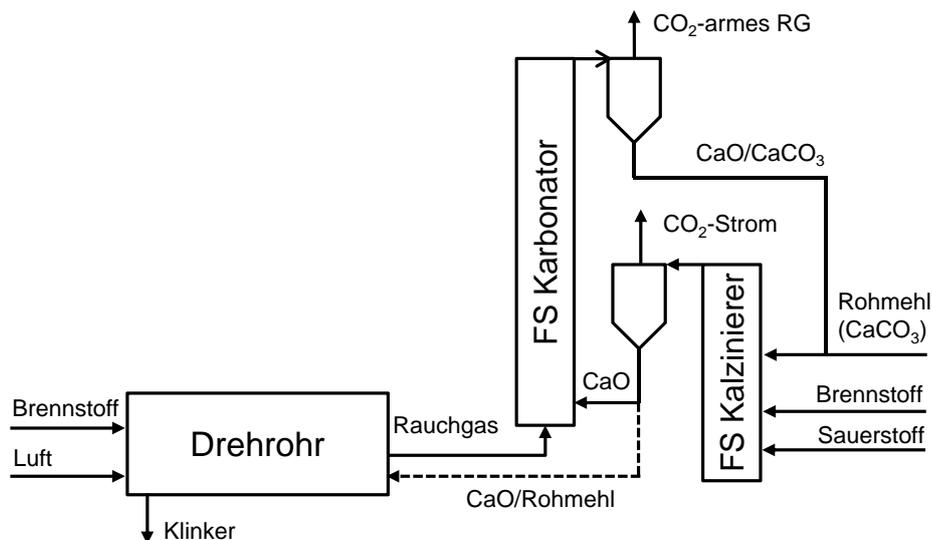


Abb. A.8.: Verfahrensschema des Zementprozesses mit integrierter Calcium-Looping- CO_2 -Abscheidung [78].

Beim integrierten Calcium-Looping-Verfahren im Zementprozess wird das bisher etablierte Zyklonvorwärmesystem durch einen Flugstromkarbonator sowie einen Flugstromkalzinierer ersetzt. Das vereinfachte Schema in Abbildung A.8 zeigt den Rauchgasstrom des Drehrohrs, der über den FS-Karbonator von CO_2 abgereinigt wird. Dieser wird vom FS-Kalzinierer mit frisch kalziniertem Sorbens (Rohmehl) gespeist. Ein überschüssiger Teil des kalzinierten Rohmehls wird in das Drehrohr zum Brennen des Klinkers geführt. Bei dieser integrierten Verschaltung entfällt im Vergleich die direkte Zuführung von Rohmehl in das Drehrohr oder den Zyklonvorwärmer; der vollständige Rohmehlstrom durchläuft damit den FS-Kalzinierer. Nachteilig wirkt sich beim Betrieb von Calcium-Looping mit Rohmehl aus, dass für die CO_2 -Abscheidung störende weitere Bestandteile wie Siliciumoxid, Eisenoxid oder Aluminiumoxid enthalten sind. Aufgrund des hohen Rohmehldurchsatzes kann dieses integrierte Verfahren voraussichtlich dennoch, aufgrund des hohen Anteils an CaCO_3 und geringer Zyklierung, mit hoher CO_2 -Abscheidung betrieben werden. Die Demonstration dieser Thematik wird innerhalb der Projekte CEMCAP und CLEANKER an der Pilotanlage sowie im Demonstrationsbetrieb im Zementwerk erprobt [70], [71], [78] [138].

A.5.2. Integration im Stahlwerk

Die Stahlindustrie ist, gleichauf mit der Zementindustrie, eine der weltweit größten industriellen Emittenten von CO_2 . In der gesamten Prozesskette geht ein wesentlicher Anteil der Emissionen auf den Hochofenprozess zur Roheisenerzeugung zurück. Mit seinen Wurzeln im Bereich der kalksteinunterstützten Reformierung von Biomasse ist die Anwendung des Calcium-Looping-Verfahrens ebenfalls für den Stahlbereich prädestiniert. Schon in vorausgegangenen Studien wurde gezeigt, dass eine Abtrennung von CO_2 aus dem Gichtgas des Hochofens möglich ist [63], [214], [111].

Der vorgeschlagene Prozess basiert auf dem Wissenstand, dass mittels einem Calcium-Looping-Kreislauf, CO_2 aus reformierten Gasströmen abgeschieden sowie darüber hinaus durch die Temperaturwahl das Verhältnis von CO/H_2 im CO_2 -armen Gas beeinflusst werden kann [116], [19]. Die Integration von Calcium-Looping in den Hochofen erfolgt gichtgasseitig, welches als Feedgas in den Karbonator zur CO_2 -Abtrennung gegeben wird. Mit Restwärme aus dem CO_2 -Strom wird der Gichtgasstrom zuvor erwärmt.

Der CO_2 -arme Gichtgasstrom wird entsprechend der im ULCOS Projekt ermittelten optimalen Temperatur erhitzt und dem Hochofen gestuft auf zwei Windebeneen zugegeben [214]. Die Erhitzung auf annähernd 900°C kann durch die Übertragung von Wärme aus dem CO_2 -reichen Gasstrom des Kalzinierers erfolgen. Die Temperaturerhöhung im unteren Windring auf 1200°C erfolgt durch zusätzlichen Wärmeeintrag von außen. Zusätzlich zum recycelten Gichtgas wird der Verbrennungszone des Hochofens Sauerstoff zur Wärmeerzeugung durch partielle Oxidation zugeführt.

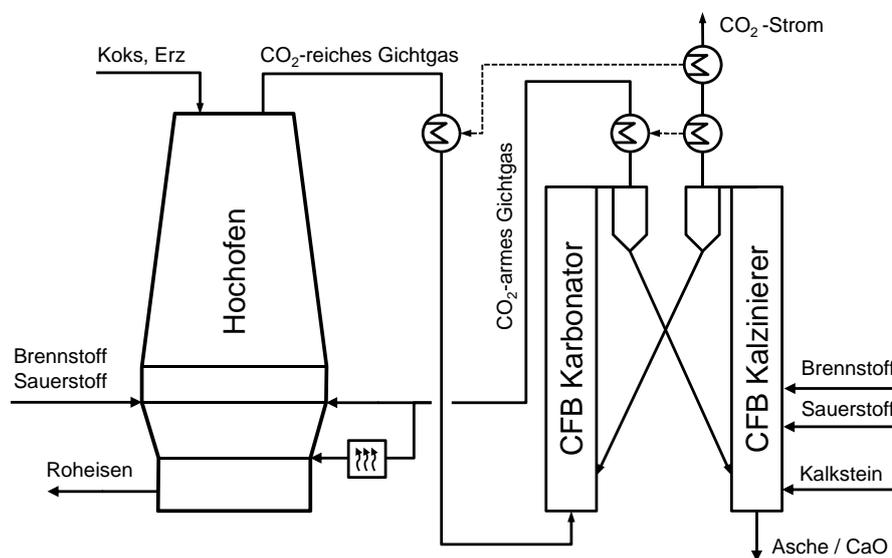


Abb. A.9.: Verfahrensschema des Stahlprozesses mit integrierter Calcium-Looping- CO_2 -Abscheidung nach [184], angepasst.

Im Rahmen einer Diplomarbeit zur Machbarkeit des Hochofens mit integrierter Calcium-Looping- CO_2 -Abscheidung hat Ruiz ein Konzept zur optimalen Integration entwickelt und dieses mittels einer Aspen Plus Simulation modelliert und simuliert [184]. Dieses orientiert sich eng an den Ergebnissen des ULCOS Projektes, substituiert aber

die CO₂-Abscheidung. Im Gegensatz zu den im ULCOS-Projekt untersuchten Verfahren VPSA (Druckwechseladsorption) und MEA (Aminwäsche) bietet Calcium-Looping eine Reihe von Vorteilen und Synergien mit dem Stahlwerk:

- Das Sorbens Kalkstein ist wie im Zementprozess sowohl Abscheidemittel als auch Rohstoff für den eigentlichen Prozess. Gebrannter Kalk aus dem Kalzinierer des Calcium-Looping-Verfahrens kann im Hochofen zum Binden von Nebenbestandteilen des Erzes Verwendung finden, was gleichzeitig den ebenfalls Energie- und CO₂-intensiven Brennprozess für Kalk substituiert.
- Das Kokereigas aus der Hochofenkokserzeugung kann im Calcium-Looping-Gichtgaskreislauf direkt mitbehandelt werden.
- Auch das Sinterwerk, zur Herstellung des homogenen Gemischs aus Erz, Kalk und Koks, lässt sich gasseitig in den Calcium-Looping-Gichtgaskreislauf integrieren.
- Aus dem Calcium-Looping-Verfahren auf hohem Temperaturniveau ausgekoppelte überschüssige Wärme kann mittels Dampfprozess zur Stromerzeugung verwendet werden.
- Kalkstein ist ein auf Staub und Verunreinigungen durch Gichtgas unkritisches Sorbens, was die Anwendung im Stahlbereich erleichtert.

Somit hat Calcium-Looping nicht nur das Potential CO₂ aus dem Hochofenprozess abzuscheiden, sondern gleichzeitig auch Rohstofflieferant für Branntkalk, Energielieferant für die Kokerei und das Sinterwerk zu sein und darüber hinaus auch zum elektrischen Energiebedarf des Stahlwerks beizutragen. Die zur Bewertung des Potentials durchgeführte Diplomarbeit konnte die Wirtschaftlichkeit des integrierten Hochofenprozesses mit Calcium-Looping-Gichtgaskreislauf zeigen. Mit CO₂-Vermeidungskosten von unter 20 €/t_{CO₂} (vgl. VPSA ca. 24 €/t_{CO₂} und MEA ca. 40 €/t_{CO₂}) sowie einer moderaten Verteuerung des erzeugten Stahls 28 €/t_{HRC} (vgl. VPSA ca. 29 €/t_{HRC} und MEA ca. 38 €/t_{HRC}) liegen die Kosten für Calcium-Looping unter den Vergleichstechnologien.

Literaturverzeichnis

- [1] ABANADES, J. C. ; ALVAREZ, D. : Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime. In: *Energy & Fuels* 17 (2003), S. 308–315
- [2] ABANADES, J. C. ; ANTHONY, E. J. ; LU, D. Y. ; SALVADOR, C. ; ALVAREZ, D. : Capture of CO₂ from Combustion Gases in a Fluidized Bed of CaO. In: *AIChE Journal* 50 (2004), S. 1614–1622
- [3] ABANADES, J. C.: The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃. In: *Chemical Engineering Journal* 90 (2002), Nr. 3, S. 303–306
- [4] ACATECH: CCU und CCS - Bausteine für den Klimaschutz in der Industrie. In: *Herbert Utz Verlag* (2018)
- [5] ALONSO, M. ; RODRIGUEZ, N. ; GRASA, G. ; ABANADES, J. C.: Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO₂ from a combustion flue gas. In: *Chemical Engineering Science* 64 (2009), Nr. 5, S. 883–891
- [6] ALSTOM UK AND POLITECNICO DI MILANO: European Benchmarking Task Force (EBTF): European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies / CEASAR Seventh framework program. 2011. – Forschungsbericht
- [7] ALVAREZ, D. ; ABANADES, J. C.: Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO₂. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005), Nr. 15, S. 5608–5615
- [8] ALVAREZ, D. ; ABANADES, J. C.: Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles. In: *Energy & Fuels* 19 (2005), Nr. 1, S. 270–278
- [9] ANTAO, S. M. ; HASSAN, I. : Temperature dependence of the structural parameters in the transformation of aragonite to calcite, as determined from in situ synchrotron powder X-ray-diffraction data. In: *The Canadian Mineralogist* 48 (2010), Nr. 5, S. 1225–1236
- [10] ANTHONY, E. J. ; BULEWICZ, E. M. ; JIA, L. : Reactivation of limestone sorbents in FBC for SO₂ capture. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 33 (2007), Nr. 2, S. 171–210
- [11] ANTHONY, E. J. ; GRANATSTEIN, D. L.: Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 27 (2001), Nr. 2, S. 215–236

- [12] ANTHONY, E. J.: Solid Looping Cycles: A New Technology for Coal Conversion. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008), Nr. 6, S. 1747–1754
- [13] ARIAS, B. ; ABANADES, J. C. ; GRASA, G. S.: An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves. In: *Chemical Engineering Journal* 167 (2011), Nr. 1, S. 255–261
- [14] ARIAS, B. ; DIEGO, M. E. ; ABANADES, J. C. ; LORENZO, M. ; L. DIAZ, D. M. ; ALVAREZ, J. ; SANCHEZ-BIEZMA, A. : Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MW_{th} calcium looping pilot. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 18 (2013), S. 237–245
- [15] ARIAS, B. ; DIEGO, M. E. ; MENDEZ, A. ; ALONSO, M. ; ABANADES, J. C.: Calcium looping performance under extreme oxy-fuel combustion conditions in the calciner. In: *Fuel* 222 (2018), S. 711–717
- [16] ARIAS, B. ; GRASA, G. ; ABANADES, J. C. ; MANOVIC, V. ; ANTHONY, E. J.: The Effect of Steam on the Fast Carbonation Reaction Rates of CaO. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012), Nr. 5, S. 2478–2482
- [17] ARIAS, B. ; CRIADO, Y. ; ABANADES, J. C.: Thermal Integration of a Flexible Calcium Looping CO₂ Capture System in an Existing Back-Up Coal Power Plant. In: *ACS Omega* 5 (2020), Nr. 10, S. 4844–4852
- [18] ARIAS, B. ; GRASA, G. S. ; ALONSO, M. ; ABANADES, J. C.: Post-combustion calcium looping process with a highly stable sorbent activity by recarbonation. In: *Energy & Environmental Science* 5 (2012), Nr. 6, S. 7353–7359
- [19] ARMBRUST, N. ; DUELLI, G. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G. : Calcium looping cycle for hydrogen production from biomass gasification syngas: experimental investigation at a 20 kW_{th} dual fluidized-bed facility. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54 (2015), Nr. 21, S. 5624–5634
- [20] ARTIS-DECK: *Copyright ARTIS-Photographie und Pressefoto, Karlsruhe*. 2010
- [21] BABAT, S. ; MAIER, J. ; SCHEFFKNECHT, G. : Depositionsbildung und Charakterisierung der Ascheablagerung vor Eintritt in die Konvektionsheizflächen eines steinkohlegefeuerten Heizkraftwerks. In: *Kraftwerkstechnik - Sichere und nachhaltige Energieversorgung*, 2013
- [22] BABAT, S. ; MAIER, J. ; SCHEFFKNECHT, G. ; CREELMAN, R. ; WARD, C. : Deposition behavior of three bituminous coals in a large pulverized fuel power plant. In: *Proceedings: 38th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, Clearwater, Florida*, 2013
- [23] BAKER, E. : The Calcium Oxide-Carbon Dioxide System in the Pressure Range 1-300 Atmospheres. In: *Journal of the Chemical Society* (1962), S. 464–470
- [24] BARKER, R. : The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. In: *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 23 (1973), Nr. 10, S. 733–742

- [25] BASU, P. : *Combustion and gasification in fluidized beds*. CRC press, 2006
- [26] BECKMANN, M. : *Kraftwerkstechnik*. Vorlesungsmanuskript, Institut für Energieverfahrenstechnik, TU Dresden, 2009
- [27] 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. In: *Kraftwerkstechnik, Sichere und nachhaltige Energieversorgung*, 2013, S. 225–234
- [28] BELLMANN, E. : Wie klimaneutral ist CO₂ als Rohstoff wirklich? WWF Position zu Carbon Capture and Utilization (CCU). In: *WWF Deutschland, Berlin* (2018)
- [29] BENEDETTO, A. D. ; SALATINO, P. : Modelling attrition of limestone during calcination and sulfation in a fluidized bed reactor. In: *Powder Technology* 95 (1998), Nr. 2, S. 119–128
- [30] BENEDIX, R. : *Bauchemie*. Springer-Verlag, 2006
- [31] BENSON, S. A. ; SONDRAL, E. A. ; HURLEY, J. P.: Status of coal ash behavior research. In: *Fuel Processing Technology* 44 (1995), Nr. 1-3, S. 1–12
- [32] BERGER, R. ; BAUMBACH, G. ; DEMANT, U. ; KNOSP, H. : Batch operated gasification and oxidation process for the recovery of precious metals. In: *International Journal of Energy for a Clean Environment* 4 (2003), S. 3135–333
- [33] BERGER, R. ; MICHEL, M. ; SPECHT, M. ; MARQUARD-MÖLLENSTEDT, T. ; WEIMER, T. : High temperature CO₂ absorption - a new technology for CO₂ capture and hydrogen production. In: *International Nordic Bioenergy 2003 Conference* Bd. 1, 2003, S. 1–2
- [34] BERGER, R. ; HAWTHORNE, C. W. ; HEIN, K. R. G.: Hydrogen from European Low Rank Coal: Reducing CO₂ Emissions. In: *Proceedings of the Twenty First Annual Pittsburgh Coal Conference* Bd. 1, 2004, S. 1–7
- [35] BHATIA, S. K. ; PERLMUTTER, D. D.: Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction. In: *AIChE Journal* 29 (1983), Nr. 1, S. 79–86
- [36] BIDWE, A. R. ; CHARITOS, A. ; DIETER, H. ; WEI, A. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G. : A Study Of Standpipe And Loop Seal Behavior In A Circulating Fluidized Bed For Geldart B Particles. In: KNOWLTON, T. (Hrsg.) ; Engineering Conferences International (Veranst.): *Proceedings of the 10th International Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology – CFB-10* Engineering Conferences International, 2011, S. 641–648
- [37] BIDWE, A. R. ; HAWTHORNE, C. ; DIETER, H. ; DOMINGUEZ, A. A. M. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G. : Cold model hydrodynamic studies of a 200 kW_{th} dual fluidized bed pilot plant of calcium looping process for CO₂ Capture. In: *Powder Technology* 253 (2014), S. 116–128

- [38] BIDWE, A. R. ; HAWTHORNE, C. ; YU, X. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G. : Cold model study of a dual fluidized bed system for the gasification of solid fuels. In: *Fuel* 127 (2014), S. 151–160
- [39] BLOOMBERGNEF: *Electric Vehicle Outlook 2020*. <https://about.bnef.com/electric-vehicle-outlook/>. Version: 2020
- [40] BORGWARDT, R. H.: Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles. In: *AIChE Journal* 31 (1985), Nr. 1, S. 103–111
- [41] BRAUER, G. : *Handbuch der präparativen und anorganischen Chemie in drei Bänden. Zweiter Band*. Enke, 1978
- [42] BUNDESMINISTERIUM FÜR JUSTIZ: *Bundes-Klimaschutzgesetz (KSG)*. Dezember 2019
- [43] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT: *Kabinett beschliesst Kohleausstiegsgesetz*. Januar 2020
- [44] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: *Die weitere Entwicklung von CCS-Technologien*. Mai 2021
- [45] CALMOD-CONSORTIUM: Publishable Report CAL-MOD Project: Modelling and experimental validation of calcium looping CO₂-capture process for near-zero CO₂-emission power plants / Project Coordinator: Dieter, H., IFK, University of Stuttgart. 2014. – Forschungsbericht
- [46] CHANG, M.-H. ; HUANG, C.-M. ; LIU, W.-H. ; CHEN, W.-C. ; CHENG, J.-Y. ; CHEN, W. ; WEN, T.-W. ; OUYANG, S. ; SHEN, C.-H. ; HSU, H.-W. : Design and Experimental Investigation of Calcium Looping Process for 3 kW_{th} and 1.9 MW_{th} Facilities. In: *Chemical Engineering & Technology* 36 (2013), Nr. 9, S. 1525–1532
- [47] CHANG, M.-H. ; HSU, H.-W. ; OUYANG, S. ; HUANG, C.-M. ; LIU, W.-H. ; CHEN, W.-C. ; CHENG, J.-Y. : Development of Calcium Looping Process for 3 kW_{th} and 1.9 MW_{th} facilities in Taiwan. In: *2nd International Conference on Chemical Looping, 26-28 September 2012, Darmstadt, Germany*, 2012
- [48] CHARITOS, A. ; HAWTHORNE, C. ; BIDWE, A. R. ; KOROVESSIS, L. ; SCHUSTER, A. ; SCHEFFKNECHT, G. : Hydrodynamic analysis of a 10 kW_{th} Calcium Looping Dual Fluidized Bed for post-combustion CO₂ capture. In: *Powder Technology* 200 (2010), Nr. 3, S. 117–127
- [49] CHARITOS, A. ; HAWTHORNE, C. ; BIDWE, A. ; HOLZ, H. ; PFEIFER, T. ; SCHULZE, A. ; SCHLEGEL, D. ; SCHUSTER, A. ; SCHEFFKNECHT, G. : Parametric study on the CO₂ capture efficiency of the carbonate looping process in a 10 kW_{th} dual fluidized bed. In: *20th Fluidized Bed Combustion Conference* Bd. 1 (CO₂ Capture and Chemical Looping), 2009, S. 583–589
- [50] CHARITOS, A. ; HAWTHORNE, C. ; BIDWE, A. ; SIVALINGAM, S. ; SCHUSTER, A. ; SPLIETHOFF, H. ; SCHEFFKNECHT, G. : Parametric investigation of the

- Calcium Looping process for CO₂ capture in a 10 kW_{th} dual fluidized bed. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 (2010), Nr. 5, S. 776 – 784
- [51] CHARITOS, A. ; RODRIGUEZ, N. ; HAWTHORNE, C. ; ALONSO, M. ; ZIEBA, M. ; ARIAS, B. ; KOPANAKIS, G. ; SCHEFFKNECHT, G. ; ABANADES, J. C.: Experimental Validation of the Calcium Looping CO₂ Capture Process with Two Circulating Fluidized Bed Carbonator Reactors. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011), Nr. 16, S. 9685–9695
- [52] CHARITOS, A. : *Experimental Characterization of the Calcium Looping Process for CO₂ Capture*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2013
- [53] CHARITOS, A. ; HAWTHORNE, C. ; BIDWE, A. ; HE, L. ; SCHEFFKNECHT, G. : Design of a dual fluidised bed system for the postcombustion removal of CO₂ using CaO. Part ii: Scaled cold model investigation. In: *9th International Conference on Circulating Fluidized Beds* Bd. 8, 2008, S. 753–758
- [54] CHATTERJEE, S. ; HUANG, K.-W. : Unrealistic energy and materials requirement for direct air capture in deep mitigation pathways. In: *Nature Communications* 11 (2020), Nr. 1, S. 3287–3295
- [55] CHEN, Y. Q. ; CHEN, H. P. ; YANG, H. P. ; WANG, X. H. ; ZHANG, S. H.: Experimental investigation of the influencing factors on bed agglomeration during fluidized-bed gasification of biomass fuels. In: *20th Fluidized Bed Combustion Conference* Bd. 1(Gasification), 2009, S. 675–679
- [56] CHRISSAFIS, K. ; DAGOUNAKI, C. ; PARASKEVOPOULOS, K. : The effects of procedural variables on the maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of carbonate rocks. In: *Thermochimica Acta* 428 (2005), Nr. 1-2, S. 193–198
- [57] CHRISSAFIS, K. ; PARASKEVOPOULOS, K. M.: The effect of sintering on the maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of carbonate rocks. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 81 (2005), Nr. 2, S. 463–468
- [58] COPPOLA, A. ; SALATINO, P. ; MONTAGNARO, F. ; SCALA, F. : Hydration-induced reactivation of spent sorbents for fluidized bed calcium looping (double looping). In: *Fuel Processing Technology* 120 (2014), S. 71–78
- [59] COPPOLA, A. ; SALATINO, P. ; MONTAGNARO, F. ; SCALA, F. : Reactivation by water hydration of the CO₂ capture capacity of a calcium looping sorbent. In: *Fuel* 127 (2014), S. 109–115
- [60] COPPOLA, A. ; SCALA, F. ; SALATINO, P. ; MONTAGNARO, F. : Fluidized bed calcium looping cycles for CO₂ capture under oxy-firing calcination conditions: Part 2. Assessment of dolomite vs. limestone. In: *Chemical Engineering Journal* 231 (2013), S. 544–549

- [61] CURRAN, G. ; FINK, C. ; GORIN, E. : CO₂ acceptor gasification process. Studies of acceptor properties. In: *Adv. Chem. Ser.* 69 (1967), S. 141
- [62] DAIZO KUNII, O. L. ; BRENNER, H. (Hrsg.): *Fluidization Engineering 2nd Edition*. Butterworth-Heinemann, 1991
- [63] DANLOY, G. ; STEL, J. Van d. ; SCHMOELE, P. : Heat and mass balances in the ULCOS Blast Furnace. In: *Proceedings of the 4th Ulcoss seminar* Bd. 1, 2008, S. 2
- [64] DAVIDSON, J. ; JONES, D. : The flow of particles from a fluidized bed through an orifice. 4.3 (1965), S. 180–192
- [65] DIEGO, M. E. ; ARIAS, B. ; ABANADES, J. C.: Modeling the solids circulation rates and solids inventories of an interconnected circulating fluidized bed reactor system for CO₂ capture by calcium looping. In: *Chemical Engineering Journal* 198-199 (2012), S. 228–235
- [66] DIEGO, M. E. ; ARIAS, B. ; ALONSO, M. ; ABANADES, J. C.: The impact of calcium sulfate and inert solids accumulation in post-combustion calcium looping systems. In: *Fuel* 109 (2013), S. 184–190
- [67] DIEGO, M. E. ; ARIAS, B. ; GRASA, G. ; ABANADES, J. C.: Design of a Novel Fluidized Bed Reactor To Enhance Sorbent Performance in CO₂ Capture Systems Using CaO. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), Nr. 24, S. 10059–10071
- [68] DIETER, H. ; BIDWE, A. R. ; SCHEFFKNECHT, G. : Pilot plant experience with Calcium Looping. In: FENNELL, P. (Hrsg.) ; ANTHONY, B. (Hrsg.): *Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*. Woodhead Publishing, 2015 (Woodhead Publishing Series in Energy), S. 171–194
- [69] DIETER, H. : Abschlussbericht: Einsatz von CaO als CO₂ Trägermaterial zur CO₂-freien Stromerzeugung aus Kohle (CATS) / Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart. 2012. – Forschungsbericht
- [70] DIETER, H. : *Projektantrag Teil: Post Combustion Technologies für das EU-Forschungsvorhaben CAMCAP*. 2014
- [71] DIETER, H. : *Projektantrag Teil: Process design and experimental investigation of EF Calciner für das EU-Forschungsvorhaben CleanKer*. 2014
- [72] DIETER, H. ; BEIROW, M. ; SCHWEITZER, D. ; HAWTHORNE, C. ; SCHEFFKNECHT, G. : Efficiency and Flexibility Potential of Calcium Looping CO₂ Capture. In: *Energy Procedia* 63 (2014), S. 2129–2137. – 12th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-12
- [73] DIETER, H. ; BIDWE, A. ; VARELA, 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. In: *Fuel* 127 (2014),

- S. 23–37. – Fluidized Bed Combustion and Gasification - CO₂ and SO₂ capture: Special Issue in Honor of Professor E.J. (Ben) Anthony
- [74] DIETER, H. ; HAWTHORNE, C. ; BIDWE, A. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G. : The 200 kW_{th} dual fluidized bed calcium looping pilot plant for efficient CO₂ capture: plant operating experiences and results. In: *Proceedings: 21st International Conference on Fluidized Bed Combustion, Naples, Italy, 2012*, S. 397–404
- [75] DIETER, H. ; HAWTHORNE, C. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G. : Pilot Plant Results of the Calcium-Looping Process for CO₂ Capture from Power Plant Flue Gas. In: *HTSLC Network Meeting, Vienna, Austria, 2011*
- [76] DIETER, H. ; HAWTHORNE, C. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G. : Calcium Looping Post Combustion CO₂ Capture: Successful Pilot Scale Demonstration. In: *GHGT11 - Kyoto, Japan IEA, 2012*
- [77] DIETER, H. ; HAWTHORNE, C. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G. : Progress in Calcium Looping Post Combustion CO₂-Capture: Successful Pilot Scale Demonstration. In: *Energy Procedia 37 (2013)*, S. 48–56. – GHGT-11
- [78] DIETER, H. ; MAIER, J. ; CARRASCO, F. : *Das Horizon 2020 Projekt CEMCAP - IFK arbeitet im Verbund mit europäischen Partnern an Technologien zur CO₂-freien Zementerzeugung, IVD Forum. 2015*
- [79] DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G. : Progress in Calcium Looping Post Combustion CO₂ Capture: Process flexibility investigations at 200 kW_{th} Pilot Scale. In: *HTSLC Network Meeting, Cambridge, Great Britain, 2013*
- [80] DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G. : Calcium Looping Post Combustion CO₂ Capture: A promising technology for emission free cement production. In: *Trondheim, TCCS 8, 2015*
- [81] DIN 51718: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Wassergehalts und der Analysenfeuchtigkeit, 2002.*
- [82] DIN 51719: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehalts, 1997.*
- [83] DIN 51720: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen, 2001.*
- [84] DIN 51729: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Brennstoffasche, 1998*
- [85] DIN 51732: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, 2014.*
- [86] DIN 51900: *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes, 2000.*
- [87] DOWNS, R. T. ; HALL-WALLACE, M. : The American Mineralogist crystal structure database. In: *American Mineralogist 88 (2003)*, Nr. 1, S. 247–250

- [88] DUELLI (VARELA), G. ; CHARITOS, A. ; ARMBRUST, N. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G. : Analysis of the calcium looping system behavior by implementing simple reactor and attrition models at a 10kW_{th} dual fluidized bed facility under continuous operation. In: *Fuel* 169 (2016), S. 79–86
- [89] DUELLI (VARELA), G. ; CHARITOS, A. ; DIEGO, M. E. ; STAVROULAKIS, E. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G. : Investigations at a 10kW_{th} calcium looping dual fluidized bed facility: Limestone calcination and CO₂ capture under high CO₂ and water vapor atmosphere. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 33 (2015), S. 103–112
- [90] ENBW KRAFTWERKE AG: *EnBW und Universität Stuttgart nehmen Versuchsanlage zur Abscheidung von CO₂ in Betrieb*. Pressemitteilung, Mai 2010
- [91] ENBW KRAFTWERKE AG: *Innovationsbericht 2010*. Jahresbericht EnBW Energie Baden-Wuerttemberg AG, Konzern-Kompetenzzentrum Marketing, April 2010
- [92] ERGUDENLER, A. ; GHALY, A. E.: Agglomeration of alumina sand in a fluidized bed straw gasifier at elevated temperatures. In: *Bioresource Technology* 43 (1993), Nr. 3, S. 259–268
- [93] FANG, F. ; LI, Z. S. ; CAI, N. S.: Continuous CO₂ Capture from Flue Gases Using a Dual Fluidized Bed Reactor with Calcium-Based Sorbent. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), Nr. 24, S. 11140–11147
- [94] FINKENRATH, M. : Carbon Dioxide Capture from Power Generation - Status of Cost and Performance. In: *Chemical Engineering & Technology* 35 (2012), Nr. 3, S. 482–488
- [95] FLAIG, W. : *Pilotbetrieb des Calcium Looping Verfahrens zur CO₂-Abscheidung an der gekoppelten 200 kW_{th} Wirbelschichtanlage MAGNUS*, IFK, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2011
- [96] FLORIN, N. ; FENNELL, P. : Carbon capture technology: future fossil fuel use and mitigating climate change. In: *Grantham Institute for Climate Change* (2010)
- [97] FOLLMANN, M. : *Bioökonomie BW – Mikroalgen als Energielieferanten?* <https://www.biooekonomie-bw.de/fachbeitrag/dossier/mikroalgen-als-energielieferanten>. Version: April 2011
- [98] FRANSEN, F. : What is Coal Ash? In: *IFRF Online Combustion Handbook*. IFRF, 2002
- [99] GAEDICKE, C. ; FRANKE, D. ; LADAGE, S. ; LUTZ, R. ; PEIN, M. ; REBSCHER, D. ; SCHAUER, M. ; SCHMIDT, S. ; GOERNE, G. von: BGR Energiestudie 2019 / Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. 2019. – Forschungsbericht
- [100] GALLOY, A. ; STROEHLE, J. ; EPPLE, B. : Design and operation of a 1 MW_{th} carbonate and chemical looping CCS test rig. In: *VGB Powertech* 91 (2011), Nr. 6

- [101] GANG, C. : *Politics of Renewable Energy in China*. Edward Elgar Publishing, 2019 (New horizons in environmental politics)
- [102] GAO, C. ; TAKAHASHI, T. ; NARISAWA, H. ; YOSHIZAWA, A. ; SHIMIZU, T. ; KIM, H. ; LI, L. : Coal combustion under Calcium Looping Process conditions. In: *Fuel* 127 (2014), S. 38–46. – Fluidized Bed Combustion and Gasification – CO₂ and SO₂ capture: Special Issue in Honor of Professor E.J. (Ben) Anthony
- [103] GARDARSDOTTIR, S. O. ; DE LENA, E. ; ROMANO, M. ; ROUSSANALY, S. ; VOLD-SUND, M. ; PEREZ-CALVO, J.-F. ; BERSTAD, D. ; FU, C. ; ANANTHARAMAN, R. ; SUTTER, D. ; GAZZANI, M. ; MAZZOTTI, M. ; CINTI, G. : Comparison of Technologies for CO₂ Capture from Cement Production - Part 2: Cost Analysis. In: *Energies* 12 (2019), Nr. 3
- [104] GLOBAL-CCS-INSTITUTE: The Global Status of CCS: 2020 / Global CCS Institute, Australia. 2020. – Forschungsbericht
- [105] GONZALEZ, B. ; ALONSO, M. ; ABANADES, J. C.: Sorbent attrition in a carbonation/calcination pilot plant for capturing CO₂ from flue gases. In: *Fuel* 89 (2010), Nr. 10, S. 2918–2924
- [106] GRACE, J. ; KNOWLTON, T. ; AVIDAN, A. : *Circulating Fluidized Beds*. Springer, 1996
- [107] GRASA, G. ; MARTANEZ, I. ; DIEGO, M. E. ; ABANADES, J. C.: Determination of CaO Carbonation Kinetics under Recarbonation Conditions. In: *Energy & Fuels* 28 (2014), Nr. 6, S. 4033–4042
- [108] GRASA, G. S. ; ABANADES, J. C.: CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006), Nr. 26, S. 8846–8851
- [109] GRASA, G. S. ; ABANADES, J. C. ; ALONSO, M. ; GONZALEZ, B. : Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop. In: *Chemical Engineering Journal* 137 (2008), Nr. 3, S. 561–567
- [110] GROSSE-RUSE, E. : CCS - Abscheidung, Transport und unterirdische Lagerung von Kohlendioxid. In: *Naturschutzbund Deutschland (NABU) e.V.* (2011)
- [111] HATTINK, M. ; SERT, D. ; BORLEE, J. ; HIRSCH, A. ; ZAGARIA, M. ; EKLUND, N. ; PETERSSON, M. ; SUNDQVIST, L. ; SKOELD, B. ; FEILMAYR, C. u. a.: Developments of the ULCOS Low CO₂ Blast Furnace Process at the LKAB Experimental BF in Lulea. In: *Lean CO₂ Ironmaking* 5 (2011), S. 1–8
- [112] HAWTHORNE, C. ; CHARITOS, A. ; PEREZ-PULIDO, C. A. ; BING, Z. ; SCHEFFKNECHT, G. : Design of a dual fluidised bed system for the postcombustion removal of CO₂ using CaO. Part i: CFB carbonator reactor model. In: *9th International Conference on Circulating Fluidized Beds* Bd. 8, 2008, S. 759–764

- [113] HAWTHORNE, C. ; DIETER, H. ; BIDWE, A. ; SCHUSTER, A. ; SCHEFFKNECHT, G. ; UNTERBERGER, S. ; KÄSS, M. : CO₂ capture with CaO in a 200 kW_{th} dual fluidized bed pilot plant. In: *Energy Procedia* 4 (2011), S. 441–448. – 10th International Conference on Greenhouse Gas Technologies
- [114] HAWTHORNE, C. ; DIETER, H. ; HOLZ, H. ; EDER, T. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G. : High Temperature CO₂ Capture with CaO in a 200 kW_{th} Dual Fluidized Bed Pilot Facility. In: NET, P. (Hrsg.): *Proceedings ICEPE2011*, 2011
- [115] HAWTHORNE, C. ; TROSSMANN, M. ; GALINDO CIFRE, P. ; SCHUSTER, A. ; SCHEFFKNECHT, G. : Simulation of the carbonate looping power cycle. In: *Energy Procedia* 1 (2009), Nr. 1, S. 1387–1394
- [116] HAWTHORNE, C. ; POBOSS, N. ; DIETER, H. ; GREDINGER, A. ; ZIEBA, M. ; SCHEFFKNECHT, G. : Operation and results of a 200 kW_{th} dual fluidized bed pilot plant gasifier with adsorption-enhanced reforming. In: *Biomass Conversion and Biorefinery* 2 (2012), Nr. 3, S. 217–227
- [117] HEDIN, R. ; THOREN, P. : *Lime Research at the Chemical Department of the Swedish Cement and Concrete Institute*. Svenska Forskningsinstitutet for Cement och Betong, 1949
- [118] HOFBAUER, G. ; BEISHEIM, T. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G. : Experiences from Oxy-Fuel Combustion of Bituminous Coal in a 150 kW_{th} Circulating Fluidized Bed Pilot Facility. In: *Energy Procedia* 51 (2014), S. 24–30. – 7th Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage (2013).
- [119] HORNBERGER, M. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G. : Calcium Looping Post Combustion CO₂ Capture: A promising technology for emission free cement production. In: *The 6th High Temperature Solid Looping Cycles Network Meeting, Mailand*, 2015
- [120] HORNBERGER, M. ; SCHMID, M. ; SCHEFFKNECHT, G. : Decarbonisation of the Cement Sector - Calcium Looping a potent Post Combustion Solution. In: *Forschungsnetzwerk flexible Energiewandlung*, 2019
- [121] HORNBERGER, M. ; SPÖRL, R. ; SCHEFFKNECHT, G. : Anwendung des Calcium Looping Verfahrens zur CO₂-Abscheidung bei der Zementherstellung. In: *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Hochtemperaturverfahrenstechnik*, 2018
- [122] IASS POTSDAM: *CO₂: Vom Abfall zum Rohstoff*. Mai 2021
- [123] INNOVATION NORWAY - KÖNIGLICH NORWEGISCHE BOTSCHAFT IN BERLIN: *Weltweit erste CO₂-Lagerstätte feiert Jubiläum - und weist in die Zukunft*. Oktober 2019
- [124] INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: *GESTIS-Stoffdatenbank*. <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>. Version: Dezember 2014

- [125] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *Global Energy CO₂ Status Report 2019*. <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>.
Version: 2019
- [126] JIA, L. ; HUGHES, R. ; LU, D. ; ANTHONY, E. J. ; LAU, I. : Attrition of Calcining Limestones in Circulating Fluidized-Bed Systems. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007), Nr. 15, S. 5199–5209
- [127] JIA, L. ; TAN, Y. ; WANG, C. ; ANTHONY, E. J.: Experimental Study of Oxy-Fuel Combustion and Sulfur Capture in a Mini-CFBC. In: *Energy & Fuels* 21 (2007), Nr. 6, S. 3160–3164
- [128] KAINER, H. : *Kopplung von Wärme- und Stoffaustausch mit chemischer Kinetik bei der Zersetzung von natürlichen Karbonaten*. Dissertation, TU Clausthal, 2012
- [129] KAMINSKY, W. : Verfahren zur Entschwefelung von Rauchgas. In: *Chemie Ingenieur Technik* 55 (1983), Nr. 9, S. 667–679
- [130] KATHER, A. ; SCHEFFKNECHT, G. : The oxycoal process with cryogenic oxygen supply. In: *Naturwissenschaften* 96 (2009), Nr. 9, S. 993–1010
- [131] KEKEC, P. : *Prozesssimulation und Wirtschaftlichkeitsrechnung des Calcium-Looping Verfahrens zur Abscheidung von CO₂ aus Kraftwerksabgasen*, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2012
- [132] KHAN, A. ; JONG, W. de ; JANSSENS, P. ; SPLIETHOFF, H. : Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. In: *Fuel Processing Technology* 90 (2009), Nr. 1, S. 21–50
- [133] KOLSTAD, C. D. ; TOMAN, M. : Chapter 30 The Economics of Climate Policy. In: MALER, K.-G. (Hrsg.) ; VINCENT, J. R. (Hrsg.): *Economywide and International Environmental Issues* Bd. 3. Elsevier, 2005, S. 1561–1618
- [134] KOLSTER, C. ; MASNADI, M. S. ; KREVER, S. ; MAC DOWELL, N. ; BRANDT, A. R.: CO₂ enhanced oil recovery: a catalyst for gigatonne-scale carbon capture and storage deployment? In: *Energy & Environmental Science* 10 (2017), S. 2594–2608
- [135] KRASSER, B. : *Demonstration des Calcium-Looping-Prozesses zur CO₂-Abscheidung an einer 200 kW_{th} Pilotanlage*, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2011
- [136] KREMER, J. ; GALLOY, A. ; STROEHLE, J. ; EPPLE, B. : Continuous CO₂ Capture in a 1 MW_{th} Carbonate Looping Pilot Plant. In: *Chemical Engineering & Technology* 36 (2013), Nr. 9, S. 1518–1524
- [137] KRÜGER, R. : *Herstellen von Weichbrannt im KDO Flandersbach. / Wülfrath*. 2005. – Forschungsbericht

- [138] LABORATORIO ENERGIA E AMBIENTE PIACENZA (LEAP): *Webpage: EU-Projekt CLEANKER*. <http://www.cleanker.eu/downloads/publications.html>. Version: 12 2021
- [139] LAURSEN, K. ; DUO, W. ; GRACE, J. R. ; LIM, C. J.: Cyclic Steam Reactivation of Spent Limestone. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004), Nr. 18, S. 5715–5720
- [140] LEE, S. K. ; JIANG, X. ; KEENER, T. C. ; KHANG, S. J.: Attrition of lime sorbents during fluidization in a circulating fluidized bed absorber. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993), Nr. 11, S. 2758–2766
- [141] LEHNER, M. ; ELLERSDORFER, M. ; TREIMER, R. ; MOSER, P. ; THEODORIDOU, V. ; BIEDERMANN, H. : Carbon Capture and Utilization (CCU) - Verfahrenswege und deren Bewertung. In: *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 157 (2012), Nr. 2, S. 63–69
- [142] LIDE, D. R.: *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2004
- [143] LIND, T. : *Ash formation in circulating fluidised bed combustion of coal and solid biomass*, VTT Helsinki, Dissertation, 1999
- [144] LU, D. Y. ; HUGHES, R. W. ; ANTHONY, E. J.: Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds. In: *Fuel Processing Technology* 89 (2008), Nr. 12, S. 1386–1395
- [145] MANOVIC, V. ; ANTHONY, E. J.: Steam Reactivation of Spent CaO-Based Sorbent for Multiple CO₂ Capture Cycles. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), Nr. 4, S. 1420–1425
- [146] MANOVIC, V. ; ANTHONY, E. J.: Sequential SO₂/CO₂ capture enhanced by steam reactivation of a CaO-based sorbent. In: *Fuel* 87 (2008), Nr. 8-9, S. 1564–1573
- [147] MANOVIC, V. ; ANTHONY, E. J.: Carbonation of CaO-Based Sorbents Enhanced by Steam Addition. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010), Nr. 19, S. 9105–9110
- [148] MANOVIC, V. ; ANTHONY, E. J. ; LU, D. Y.: Sulphation and carbonation properties of hydrated sorbents from a fluidized bed CO₂ looping cycle reactor. In: *Fuel* 87 (2008), Nr. 13-14, S. 2923–2931
- [149] MANOVIC, V. ; CHARLAND, J.-P. ; BLAMEY, J. ; FENNELL, P. S. ; LU, D. Y. ; ANTHONY, E. J.: Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO₂ looping cycles. In: *Fuel* 88 (2009), Nr. 10, S. 1893–1900
- [150] MANOVIC, V. ; LU, D. ; ANTHONY, E. J.: Steam hydration of sorbents from a dual fluidized bed CO₂ looping cycle reactor. In: *Fuel* 87 (2008), Nr. 15-16, S. 3344–3352
- [151] MARESCH, W. ; MEDENBACH, O. ; STEINBACH, G. : *Gesteine*. Mosaik Verlag, 1987

- [152] MARQUARD-MÖLLENSTEDT, T. ; SICHLER, P. ; SPECHT, M. ; MICHEL, M. ; BERGER, R. ; HEIN, K. ; HÖFTBERGER, E. ; RAUCH, R. ; HOFBAUER, H. : Wasserstoffherstellung durch absorptionsunterstützte Wasserdampf-Vergasung von Biomasse. In: *DGMK Tagungsbericht 1* (2004), S. 177–186
- [153] MARTINEZ, A. ; LARA, Y. ; LISBONA, P. ; ROMEO, L. M.: Energy penalty reduction in the calcium looping cycle. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 7 (2012), S. 74–81
- [154] MATERIC, V. ; HOLT, R. ; HYLAND, M. ; JONES, M. I.: An internally circulating fluid bed for attrition testing of Ca-looping sorbents. In: *Fuel* 127 (2014), S. 116–123. – Fluidized Bed Combustion and Gasification – CO₂ and SO₂ capture: Special Issue in Honor of Professor E.J. (Ben) Anthony
- [155] MATERIC, V. ; HYLAND, M. ; JONES, M. I. ; HOLT, R. : Investigation of the friability of Ca looping sorbents during and after hydration based reactivation. In: *Fuel* 127 (2014), S. 70–77
- [156] MESS, D. ; SAROFIM, A. F. ; LONGWELL, J. P.: Product Layer Diffusion during the Reaction of Calcium Oxide with Carbon Dioxide. In: *Energy & Fuels* 13 (1999), Nr. 5, S. 999–1005
- [157] MICHEL, M. ; WAIZMANN, J. ; BERGER, R. ; SPECHT, M. ; TONJA, M.-M. : Wasserdampfvergasung mit Hilfe eines absorptiven Bettmaterials zur Herstellung wasserstoffreicher Gase aus Biomasse / Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart. 2005. – Forschungsbericht. – S. 1–7
- [158] MIKULCIC, H. ; VUJANOVIC, M. ; DUIC, N. : Reducing the CO₂ emissions in Croatian cement industry. In: *Applied Energy* 101 (2013), S. 41–48. – Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems
- [159] MIKULCIC, H. ; VUJANOVIC, M. ; DUIC, N. : Improving the sustainability of cement production by using numerical simulation of limestone thermal degradation and pulverized coal combustion in a cement calciner. In: *Journal of Cleaner Production* 88 (2015), Nr. 1, S. 262–271
- [160] MORENO, J. ; HORNBERGER, M. ; SCHMID, M. ; SCHEFFKNECHT, G. : Part-Load Operation of a Novel Calcium Looping System for Flexible CO₂ Capture in Coal-Fired Power Plants. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60 (2021), Nr. 19, S. 7320–7330
- [161] MORENO, J. ; SPÖRL, R. ; SCHEFFKNECHT, G. : CO₂ Capture with a Highly Flexible Calcium Looping System Using a BFB/TFB Carbonator. In: *14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference Melbourne, 2018*, S. 21–26
- [162] MOROPOULOU, A. ; BAKOLAS, A. ; AGGELAKOPOULOU, E. : The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime. In: *Cement and Concrete Research* 31 (2001), Nr. 4, S. 633–639

- [163] MURTHY, M. ; HARISH, B. ; RAJANANDAM, K. ; AJOY PAVAN KUMAR, K. : Investigation on the kinetics of thermal decomposition of calcium carbonate. In: *Chemical Engineering Science* 49 (1994), Nr. 13, S. 2198–2204
- [164] NAIMS, E. H.; E. H.; Eppinger: Economic outcomes of innovations in carbon capture and utilisation. A fuzzy-set qualitative comparative analysis. In: *In IST2020: Governance in an Era of Change*, pp. 43-44, 2020
- [165] NEBEL, H. ; NEUMANN, M. ; MAYER, C. ; EPPLE, M. : On the Structure of Amorphous Calcium Carbonate: A Detailed Study by Solid-State NMR Spectroscopy. In: *Inorganic Chemistry* 47 (2008), Nr. 17, S. 7874–7879
- [166] NEUMANN, M. : *Synthese und Charakterisierung von Calciumkarbonat-Phasen und Calciumphosphat-basierter Knochenersatzmaterialien.*, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2008
- [167] NUNEZ-LOPEZ, V. ; MOSKAL, E. : Potential of CO₂-EOR for Near-Term Decarbonization. In: *Frontiers in Climate* 1 (2019), S. 5
- [168] OKA, S. : *Fluidized bed combustion.* CRC Press, 2003
- [169] OKRUSCH, M. ; MATTHES, S. : Mineralogie. In: *Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. Heidelberg* (2005)
- [170] ORTH, M. ; STRÖHLE, J. ; EPPLE, B. : Design and Operation of a 1 MW_{th} Chemical Looping Plant. In: *Proc. 2nd Int. Conf. Chemical Looping, Darmstadt, Germany*, 2012
- [171] OVERTON, T. W.: *Is EOR a Dead End for Carbon Capture and Storage? – Powermag.* April 2016
- [172] PETERS, A. : CO₂-Endlager: Keine Lösung, sondern Risiko. In: *Greenpeace e.V. Hamburg* (2011)
- [173] PLÖTZ, S. ; BAYRAK, A. ; GALLOY, A. ; KREMER, J. ; ORTH, M. ; WIECZOREK, M. ; STRÖHLE, J. ; EPPLE, B. : First carbonate looping experiments with a 1 MW_{th} test facility consisting of two interconnected CFBs. In: *21st International conference on fluidized bed combustion, Naples (Italy)*, 2012, S. 421–428
- [174] POBOSS, N. ; SCHUSTER, A. ; SCHEFFKNECHT, G. : Machbarkeitsstudie für das Carbonate Looping Verfahren zur CO₂ Abscheidung aus Kraftwerksabgasen / Universität Stuttgart, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK). 2008. – Abschlussbericht
- [175] RESER, M. K. ; LEVIN, E. M. ; MACMURDIE, H. F.: *Phase diagrams for ceramists.* American Ceramic Society, 1964
- [176] RINGROSE, P. S.: The CCS hub in Norway: some insights from 22 years of saline aquifer storage. In: *Energy Procedia* 146 (2018), S. 166–172. – Carbon in natural and engineered processes: Selected contributions from the 2018 International Carbon Conference

- [177] RODRIGUEZ, N. ; ALONSO, M. ; ABANADES, J. C.: Average activity of CaO particles in a calcium looping system. In: *Chemical Engineering Journal* 156 (2010), Nr. 2, S. 388–394
- [178] RODRIGUEZ, N. ; ALONSO, M. ; ABANADES, J. C.: Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO₂ with CaO. In: *AIChE Journal* 57 (2011), Nr. 5, S. 1356–1366
- [179] RODRIGUEZ, N. ; ALONSO, M. ; ABANADES, J. C. ; CHARITOS, A. ; HAWTHORNE, C. ; SCHEFFKNECHT, G. ; LU, D. Y. ; ANTHONY, E. J.: Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO. In: *Energy Procedia* 4 (2011), S. 393–401. – 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies
- [180] ROHATGI, N. D. T. ; ULERICH, N. H. ; NEWBY, R. A. ; KEAIRNS, D. L.: Agglomeration of sorbent and ash carry-over for use in atmospheric fluidized-bed combustors. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 22 (1983), Nr. 2, S. 257–263
- [181] ROMANO, M. C.: Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO₂ capture from power plant flue gas. In: *Chemical Engineering Science* 69 (2012), Nr. 1, S. 257–269
- [182] ROMANO, M. C. ; SPINELLI, M. ; CAMPANARI, S. ; CONSONNI, S. ; CINTI, G. ; MARCHI, M. ; BORGARELLO, E. : The Calcium Looping Process for Low CO₂ Emission Cement and Power. In: *Energy Procedia* 37 (2013), S. 7091–7099. – GHGT-11
- [183] RUBIN, E. S. ; CHEN, C. ; RAO, A. B.: Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage. In: *Energy Policy* 35 (2007), Nr. 9, S. 4444–4454
- [184] RUIZ, M. : *Assessment of Calcium Looping as a solution for CO₂ capture in the steel production process*, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2015
- [185] SANCHEZ-BIEZMA, A. ; DIAZ, L. ; LOPEZ, J. ; ARIAS, B. ; PANIAGUA, J. ; DE ZAIRRAGA, E. ; ALVAREZ, J. ; ABANADES, J. C.: La Pereda CO₂: A 1.7 MW_{th} pilot to test post-combustion CO₂ capture with CaO. In: *21st International conference on fluidized bed combustion, Naples (Italy)*, 2012, S. 365–372
- [186] SANCHEZ-BIEZMA, A. ; DIAZ, L. ; LOPEZ, J. ; ARIAS, B. ; PANIAGUA, J. ; LORENZO, M. ; ALVAREZ, J. ; ABANADES, J. C. ; GENERACION, E. : CaOling Project-First Experiences on the 1.7 MW_{th} Calcium Looping Pilot in La Pereda. In: *2nd International Workshop on OXYCFB. Stuttgart, Germany, 2012*
- [187] SANCHEZ-BIEZMA, A. ; PANIAGUA, J. ; DIAZ, L. ; LORENZO, M. ; ALVAREZ, J. ; MARTINEZ, D. ; ARIAS, B. ; DIEGO, M. E. ; ABANADES, J. C.: Testing postcombustion CO₂ capture with CaO in a 1.7 MW_{th} pilot facility. In: *Energy Procedia* 37 (2013), S. 1–8. – GHGT-11

- [188] SANCHEZ-JIMENEZ, P. E. ; VALVERDE, J. M. ; PEREZ-MAQUEDA, L. A.: Multicyclic conversion of limestone at Ca-looping conditions: The role of solid-state diffusion controlled carbonation. In: *Fuel* 127 (2014), S. 131–140
- [189] SCALA, F. ; BOTRUGNO, D. ; MONTAGNARO, F. ; SALATINO, P. : Assessment of limestone attrition by impact loading during fluidized bed combustion. In: *19th Fluidized Bed Combustion Conference* Bd. 1, 2006, S. 151–160
- [190] SCALA, F. ; CAMMAROTA, A. ; CHIRONE, R. ; SALATINO, P. : Comminution of Limestone During Batch Fluidized-Bed Calcination and Sulfation. In: *AIChE Journal* 43 (1997), S. 363–373
- [191] SCALA, F. ; SALATINO, P. : Dolomite attrition during fluidized-bed calcination and sulfation. In: *Combustion Science and Technology* 175 (2003), Nr. 12, S. 2201–2216
- [192] SCALA, F. ; SALATINO, P. : Attrition of limestones by impact loading in fluidized beds: The influence of reaction conditions. In: *Fuel Processing Technology* 91 (2010), Nr. 9, S. 1022–1027
- [193] SCHEFFKNECHT, G. : *Dampferzeugung*. Vorlesungsmanuskript, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Univesität Stuttgart, 2009
- [194] SCHREINER, M. ; KRZACK, S. ; MEYER, B. : Verhalten und mögliche Nutzung von Aschen aus Biomassen. Ascheverwertung bei der energetischen Biomassenutzung zur Schliessung von Stoffkreisläufen. / TU Bergakademie Freiberg. 2010. – Forschungsbericht
- [195] SCHUEPPEL, B. : Attrition test for calcium-based sorbent materials. In: *1st IEA GHG Solid Looping Cycles Network Meeting, INCAR-CSIC, Oviedo, Spain*, 2009
- [196] SCHUEPPEL, B. : *Impact of Improved Sorbents on the Performance of the Carbonate Looping Process*, TU Darmstadt, Dissertation, 2012
- [197] SCHWEITZER, D. : *Detaillierte Untersuchung des Calcium-Looping Verfahrens zur CO₂ Abscheidung mit einer gekoppelten 200 kW_{th} Wirbelschichtpilotanlage*, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2012
- [198] SHIMIZU, T. ; HIRAMA, T. ; HOSODA, H. ; KITANO, K. ; INAGAKI, M. ; TEJIMA, K. : A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes. In: *Chemical Engineering Research and Design* 77 (1999), Nr. 1, S. 62–68
- [199] SHIMIZU, T. ; MATSUOKA, K. ; NIKI, T. : Decomposition of CaSO₄ in the presence of coal ash. In: *19th Fluidized Bed Combustion Conference* Bd. 1, 2006, S. 38–45(C)
- [200] SINTEF ; TRONDHEIM ; NORWAY: *Webpage: EU-Projekt CEMCAP*. <https://www.sintef.no/projectweb/cemcap>. Version: 2015-2018
- [201] SPEKTRUM: *Kohlen*. Heidelberg : Lexikon der Chemie, 1998

- [202] SPINELLI, M. ; MARTINEZZ, I. ; DE LENA, E. ; CINTI, G. ; HORNBERGER, M. ; SPÖRL, R. ; ABANADES, J. C. ; BECKER, S. ; MATHAI, R. ; FLEIGER, K. ; HÖNIG, V. ; GATTI, M. ; SCACCABAROZZI, R. ; CAMPANARI, S. ; CONSONNI, S. ; ROMANO, M. : Integration of Ca-Looping Systems for CO₂ Capture in Cement Plants. In: *Energy Procedia* 114 (2017), S. 6206–6214. – 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14-18 November 2016, Lausanne, Switzerland
- [203] STANMORE, B. ; GILOT, P. : Review–calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. In: *Fuel Processing Technology* 86 (2005), Nr. 16, S. 1707–1743
- [204] STRÖHLE, J. ; EPPLE, B. : Machbarkeitsstudie für das Carbonate Looping Verfahren zur CO₂ Abscheidung aus Kraftwerksabgasen / TU Darmstadt. 2008. – Forschungsbericht
- [205] STRÖHLE, J. ; JUNK, M. ; KREMER, J. ; GALLOY, A. ; EPPLE, B. : Carbonate looping experiments in a 1 MW_{th} pilot plant and model validation. In: *Fuel* 127 (2014), S. 13–22
- [206] SUN, P. ; GRACE, J. R. ; LIM, C. J. ; ANTHONY, E. J.: Removal of CO₂ by Calcium-Based Sorbents in the Presence of SO₂. In: *Energy & Fuels* 21 (2007), Nr. 1, S. 163–170
- [207] SUN, P. ; GRACE, J. R. ; LIM, C. J. ; ANTHONY, E. J.: Investigation of attempts to improve cyclic CO₂ capture by sorbent hydration and modification. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008), Nr. 6, S. 2024–2032
- [208] SUN, P. ; LIM, C. J. ; GRACE, J. R.: Cyclic CO₂ capture by limestone-derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling. In: *AIChE Journal* 54 (2008), Nr. 6, S. 1668–1677
- [209] SUN, Z. ; LUO, S. ; QI, P. ; FAN, L.-S. : Ionic diffusion through Calcite (CaCO₃) layer during the reaction of CaO and CO₂. In: *Chemical Engineering Science* 81 (2012), S. 164–168
- [210] SVOBODA, K. ; HARTMAN, M. : Influence of temperature on incipient fluidization of limestone, lime, coal ash, and corundum. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 20 (1981), Nr. 2, S. 319–326
- [211] TROSSMANN, M. : *Simulation des Wasserdampfkreislaufs eines Kraftwerks mit CO₂-Abscheidung basierend auf dem Carbonate-Looping Verfahren*, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2008
- [212] UNITED NATIONS: *Paris Agreement*. 2015
- [213] UNIVERSITY OF OXFORD: *Share of electricity by source*. online. <https://ourworldindata.org/electricity-mix>. Version: Mai 2021

- [214] VAN DER STEL, J. : Development of ULCOS-Blast Furnace: Working toward technology demonstration. In: *IEAGHG/IETS Iron and steel Industry CCUS and Process Integration Workshop*, 2013, S. 71–84
- [215] VARELA, G. ; BIDWE, A. R. ; PAPANDREOU, I. ; DIETER, H. ; SCHEFFKNECHT, G. : Characterization of the oxy-fired regenerator at a 10 kW_{th} dual fluidized bed calcium looping facility. In: *Applied Thermal Engineering* 74 (2014), S. 54–60
- [216] VAUX, W. G. ; KEAIRNS, D. L.: Particle Attrition in Fluid-Bed Processes. In: GRACE, J. (Hrsg.) ; MATSEN, J. (Hrsg.): *Fluidization*. Springer US, 1980, S. 437–444
- [217] VOLDSUND, M. ; GARDARSDOTTIR, S. O. ; DE LENA, E. ; PEREZ-CALVO, J.-F. ; JAMALI, A. ; BERSTAD, D. ; FU, C. ; ROMANO, M. ; ROUSSANALY, S. ; ANANTHARAMAN, R. ; HOPPE, H. ; SUTTER, D. ; MAZZOTTI, M. ; GAZZANI, M. ; CINTI, G. ; JORDAL, K. : Comparison of Technologies for CO₂ Capture from Cement Production Part 1: Technical Evaluation. In: *Energies* 12 (2019), Nr. 3, S. 559
- [218] WANG, D. ; YOU, J. ; ZHU, C. : Modeling of core flow in a gas-solids riser. In: *Powder Technology* 199 (2010), Nr. 1, S. 13–22. – Special Issue: Recent Advances in Fluid-Particle Systems
- [219] WATKINSON, A. P. ; BRIMACOMBE, J. K.: Oxygen enrichment in rotary lime kilns. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 61 (1983), Nr. 6, S. 842–849
- [220] WATKINSON, A. ; BRIMACOMBE, J. : Limestone calcination in a rotary kiln. In: *Journal of Electronic Materials* 20 (1991), Nr. 12, S. 369–378
- [221] WEIMER, T. ; BERGER, R. ; HAWTHORNE, C. ; ABANADES, J. C.: Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO₂ capture. In: *Fuel* 87 (2008), Nr. 8-9, S. 1678–1686
- [222] WEISWEILER, W. ; HOFFMANN, R. : Einfluss von Wasserdampf auf die Kalzinierung von Kalkstein in einem Wirbelschichtreaktor. In: *Zement-Kalk-Gips* 36 (1983), Nr. 10
- [223] WHEELOCK, T. D.: *Simultaneous reductive and oxidative decomposition of calcium sulfate in the same fluidized bed*. Jul. 25 1978. – US Patent 4,102,989
- [224] WORLD-BANK: *Carbon Pricing Dashboard*. https://carbonpricingdashboard.worldbank.org/map_data. Version: Mai 2021
- [225] WORLD RESOURCES INSTITUTE: *Greenhouse Gas Emissions*. https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?end_year=2018&gases=kyotoghg®ions=TOP&source=PIK&start_year=1850. Version: 2021
- [226] WU, Y. ; BLAMEY, J. ; ANTHONY, E. J. ; FENNELL, P. S.: Morphological Changes of Limestone Sorbent Particles during Carbonation/Calcination Looping Cycles

- in a Thermogravimetric Analyzer (TGA) and Reactivation with Steam. In: *Energy & Fuels* 24 (2010), Nr. 4, S. 2768–2776
- [227] WUHRER, J. ; RADERMACHER, G. : Mathematische Behandlung des Problems der Entsäuerung von stückigen Carbonaten, insbesondere von Kalkstein. In: *Chemie Ingenieur Technik* 28 (1956), Nr. 5, S. 328–336
- [228] YLATALO, J. ; PARKKINEN, J. ; RITVANEN, J. ; TYNJALA, T. ; HYPPANEN, T. : Modeling of the oxy-combustion calciner in the post-combustion calcium looping process. In: *Fuel* 113 (2013), S. 770–779
- [229] YLATALO, J. ; RITVANEN, J. ; ARIAS, B. ; TYNJALA, T. ; HYPPANEN, T. : 1-Dimensional modelling and simulation of the calcium looping process. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 9 (2012), S. 130–135
- [230] YLATALO, J. ; RITVANEN, J. ; TYNJALA, T. ; HYPPANEN, T. : Model based scale-up study of the calcium looping process. In: *Fuel* 115 (2014), S. 329–337
- [231] YLATALO, J. : *Model based analysis of the post-combustion Calcium Looping Process for carbon dioxide capture.*, Lappeenranta University of Technology, Dissertation, 2013
- [232] ZHANG, J. ; JIANG, P. ; FAN, L.-S. : Flow Characteristics of Coal Ash in a Circulating Fluidized Bed. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998), Nr. 4, S. 1499–1509
- [233] ZUBERBUEHLER, U. : Need for standardisation of test methods for sorbent/material characterisation. In: *1st IEA GHG Solid Looping Cycles Network Meeting, INCAR-CSIC, Oviedo, Spain, 2009*