# **Schlussbericht**

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1: Institut für Energiesysteme und Energietechnik, TU Darmstadt

Nr. 2: Forschungsinstitut der Zementindustrie

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

> vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

> > geförderten Vorhaben 361 ZN / 1

Entwicklung eines Konzepts zur CO2-Abscheidung durch Carbonate Looping mit Verwertung der Absorbentien in der Zementindustrie

(Bewilligungszeitraum: 01.06.2010 - 31.05.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Deutsche Vereinigung für Verbrennungsforschung e.V.

Darmitalt, 04. 11. 2013

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s) an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

# Inhaltsverzeichnis

1		Zusammenfassung				
2		Wis	sens	chaftlicher und technischer Stand	3	
	2.	1	Das	Carbonate-Looping-Verfahren	3	
	2.	2	Ver	wertung der Absorbentien	7	
3		Verv	vend	lung der Zuwendung und Ergebnisse	8	
	3.	1	AP1	– Experimentelle Untersuchungen in der 1 MW <sub>th</sub> -Versuchsanlage	8	
		3.1.	1	Ziele	8	
		3.1.2	2	Beschreibung der Versuchsanlage	8	
		3.1.3	3	Ergebnisse der Versuchskampagnen	9	
	3.	2	AP2	2 – Entwicklung eines Modells für den Carbonate-Looping-Prozess	.18	
		3.2.	1	Ziele	.18	
		3.2.2	2	Literaturrecherche	.18	
		3.2.3	3	Beschreibung des Prozessmodells	.20	
		3.2.4	4	Ergebnisse der Prozesssimulationen	.26	
	3.	3	AP3	B – Verwertung der Feststoffe in der Zementindustrie	.38	
	3.	4	AP4	– Laborversuche mit Klinkerbrand	.44	
		3.4.	1	Brennen von Zementklinker	.44	
		3.4.2	2	Charakterisierung der Zementklinker	.46	
		3.4.3	3	Herstellung von Laborzementen	.50	
		3.4.4	4	Untersuchungen der Laborzemente	.51	
;	3.	5	AP5	5 – Modellierung des Zementklinkerbrennprozesses	.53	
		3.5.	1	Beschreibung des Prozessmodells	.53	
		3.5.2	2	Rohmehlzusammensetzung bei unterschiedlichen Substitutionsraten	.54	
		3.5.3	3	Auswirkungen des alternativen Rohmaterials auf den Ofenbetrieb	.56	
		3.5.4	4	Bewertung des Einsatzes des deaktivierten Sorbens im Klinkerbrennprozess	59	
4		Not	vend	ligkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	.59	
5		Plar	ı zun	n Ergebnistransfer in die Wirtschaft	.59	
6		Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen				
7		Veröffentlichungen				
8		Angaben über gewerbliche Schutzrechte				
9		Förderhinweis6				
10	)	Literaturverzeichnis				

# 1 Zusammenfassung

Beim Carbonate-Looping-Verfahren handelt es sich um einen effizienten Prozess zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Abgasen fossiler Verbrennungsprozesse. Dabei wird Kalkstein als Absorbens eingesetzt, wobei dem Prozess aufgrund einer fortschreitenden Deaktivierung ein stetiger Makeup-Strom an Kalkstein zugeführt bzw. ein entsprechender Feststoffstrom entzogen werden muss. Ziel dieses IGF-Vorhabens war zu untersuchen, ob eine Verwertung des abgezogenen Feststoffs in der Zementindustrie möglich ist.

Zunächst wurden Versuche im semi-industriellen Maßstab an einer 1 MW<sub>th</sub> Carbonate-Looping-Versuchsanlage der TU Darmstadt bestehend aus zwei gekoppelten zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren durchgeführt. Zur optimierten Entnahme von Feststoff-Proben aus den Wirbelschichtreaktoren wurde eine Feststoffentnahmeschleuse konstruiert. Versuche im Batchbetrieb zeigten, dass die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas bis zur Gleichgewichtskonzentration reduziert werden kann. Versuche im kontinuierlichen Betrieb zeigten, dass mit dem Carbonate-Looping-Verfahren CO<sub>2</sub>-Abscheideraten von über 90 % realisiert werden können. Durch die Zugabe von geringen Mengen an frischem Kalkstein wurden Verluste des Feststoffinventars ausgeglichen, welche mit dem Abgas aus den Wirbelschichtreaktoren ausgetragen wurden. Während und nach den Versuchskampagnen wurden Feststoffproben an unterschiedlichen Positionen (Reaktoren, Staubfilter) der Versuchsanlage entnommen und zur weiteren Analyse an das Forschungsinstitut der Zementindustrie übermittelt.

Für die Berechnung der 1  $MW_{th}$  Versuchsanlage wurde ein Prozessmodell entwickelt. Zur Modellierung der  $CO_2$ -Einbindung im zirkulierenden Wirbelschichtreaktor wurde ein eindimensionales analytisches Modell für "schnelle" Wirbelschichten (engl. "fast fluidization") implementiert. Mit dem Prozessmodell wurden Simulationen der Versuchskampagnen in der 1  $MW_{th}$  Versuchsanlage durchgeführt. Die berechnete  $CO_2$ -Abscheiderate zeigte eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen.

Anhand der aus der 1 MW<sub>th</sub> Versuchsanlage entnommenen Feststoffproben wurde die Verwertung des deaktivierten Sorbens im Klinkerbrennprozess untersucht. Analytischchemische Bestimmungen der Hauptkomponenten und auch von Spurenbestandteilen ergaben, dass aus stofflicher Sicht ein Einsatz als alternatives Rohmaterial in Zementofenanlagen möglich ist. Ergänzend dazu wurden aus den Sorbensproben und notwendigen Korrekturstoffen Laborklinker gebrannt, die chemisch-mineralogisch charakterisiert wurden. Dabei zeigte sich, dass die relevanten Klinkerphasen gebildet wurden und auch ein Gefüge ausgebildet wurde, das einem technisch hergestellten Zementklinker gleichkommt. Aus dem Laborklinker hergestellte Zemente erreichten die Druckfestigkeiten von marktüblichen Zementen. Darüber hinaus wurden mit einem bestehenden Prozessmodell geprüft, welche Auswirkungen der Einsatz des deaktivierten Sorbens auf den Produktionsprozess haben könnte. Neben einer signifikanten Minderung der CO<sub>2</sub>-Emission und des Energiebedarfs würden Verschiebungen der Temperaturprofile im Drehrohrofen auftreten. Daher wäre es angebracht, an bestehenden Ofenanlagen die Substitutionsrate unter 30% zu begrenzen.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Anwendung des Carbonate-Looping-Verfahrens in Kraftwerken und die Verwertung des ausgeschleusten Sorbens in der Zementindustrie deutliche Synergieeffekte zwischen beiden Branchen ermöglicht.

Das Ziel des Vorhabens wurde somit erreicht.

#### 2 Wissenschaftlicher und technischer Stand

# 2.1 Das Carbonate-Looping-Verfahren

Eine Möglichkeit zur Verminderung von CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe ist die Abspaltung während des Energieumwandlungsprozesses und anschließende Lagerung bzw. Verwertung von CO<sub>2</sub>. Zum Zeitpunkt der Projektbeantragung wurden mehrere Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen untersucht [1], wie z.B. a) ein Gasturbinenprozess mit integrierter Vergasung bzw. Reformierung zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> vor der Verbrennung, b) die Verbrennung mit reinem Sauerstoff, auch "Oxyfuel" genannt [2, 3] oder c) eine Abspaltung des CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas mit der sog. MEA-Wäsche. All diese Verfahren haben bei Kraftwerken jedoch den Nachteil enormer Wirkungsgradeinbußen von ca. 10-14 %-Punkten.

Eine vielversprechende Alternative ist das sogenannte Carbonate-Looping-Verfahren (CL). Hierbei handelt es sich um eine Absorption von  $CO_2$  durch CaO, welches aus Kalkstein gewonnen wird. Das bei der Absorption entstandene  $CaCO_3$  wird in einem Calcinator unter Zufuhr von Wärme wiederum regeneriert, wobei das  $CO_2$  freigesetzt und anschließend gespeichert werden kann. Dieses Verfahren ist schematisch in folgender Abbildung dargestellt:

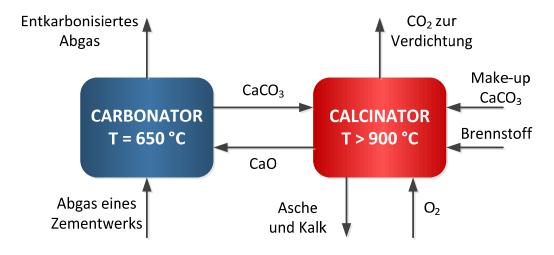


Abbildung 1: Prinzip des Carbonate-Looping-Verfahrens

Das Carbonate-Looping-Verfahren wurde bereits für einen Einsatz bei der integrierten Reformierung untersucht [4, 5]. Für den Einsatz des Carbonate-Looping-Verfahrens zur Absorption von CO<sub>2</sub> aus den Rauchgasen der Kohleverbrennung gab es zum Zeitpunkt der Projektbeantragung nur wenige Studien. Für die Carbonisierung und Calcinierung bieten sich Wirbelschichtreaktoren an [6-8].

Die Reaktion der Carbonisierung verläuft exotherm. Hierbei fällt eine große Wärmemenge an, die im realen Prozess zur Dampferzeugung genutzt werden kann. Bei der Calcinierung handelt es sich um das sogenannte Kalkbrennen. Es ist eine endotherme Reaktion, d.h. es muss Wärme bereitgestellt werden, damit die Reaktion abläuft. Diese Wärmezufuhr kann z.B. durch eine Kohleverbrennung mit reinem Sauerstoff erfolgen. Eine Verbrennung mit Luft würde den abzuscheidenden CO<sub>2</sub>-Volumenstrom durch die damit verbundene Zufuhr von Stickstoff stark verdünnen.

Die Rauchgase aus der vorgeschalteten Kraftwerksanlage werden in den Carbonator eingeleitet. Hier erfolgt die CO<sub>2</sub>-Einbindung. Dabei kann der Rauchgasstrom auf einem entsprechend niedrigen Temperaturniveau (üblicherweise 65°C bis 170°C) "am kalten Ende" des Dampferzeugers in den Carbonator eingeleitet werden. Die Reaktion von CaO und CO<sub>2</sub> ist stark exotherm, so dass die Temperatur im Carbonator ansteigt und zusätzlich noch Wärme entzogen werden muss, um die optimale Betriebstemperatur von 650 °C einhalten zu können. Anschließend verlassen ein an CO<sub>2</sub> abgereicherter Rauchgasstrom, sowie ein Feststoffstrom (im Wesentlichen bestehend aus CaCO<sub>3</sub>) den Reaktor. Die Feststoffe treten in den sog. Calcinator ein, in dem dann das CO<sub>2</sub> aus dem CaCO<sub>3</sub> freigesetzt wird.

Für das CaO-CO<sub>2</sub> System unter den typischen Bedingungen der Wirbelschichttechnik geht man davon aus, dass der Diffusionswiderstand für die Stoffübertragung in der Gasphase vernachlässigbar ist. Deshalb wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem CO<sub>2</sub> an der Partikeloberfläche bzw. innerhalb der Partikel bestimmt [9]. In diesem Sinne kann die heterogene Reaktion zwischen CaO und CO<sub>2</sub> unter zwei verschiedenen Regimes erfolgen: Zu Beginn (hauptsächlich mit frischem CaO) erfolgt die CO<sub>2</sub>-Einbindung durch eine rasche, rein chemische, an der Partikeloberfläche stattfindende Reaktion, indem sich eine aus CaCO<sub>3</sub>-Kristallen bestehenden Schicht entwickelt. Nach dieser ersten unter kinetischer Kontrolle ablaufenden Stufe geht die Reaktion unter diffusiver Kontrolle langsamer voran, da das CO<sub>2</sub> zuerst durch die bestehende CaCO<sub>3</sub>-Schicht diffundieren muss, um mit CaO in Kontakt treten zu können. Die optimalen Bedingungen für die CaO-Konversion herrschen bei Temperaturen von ca. 650 °C.

Zur Berechnung der im Carbonator erreichbaren Abscheidungsraten können die mathematischen Modelle von Kunii und Levenspiel [10] für katalytische Reaktionen herangezogen werden. Die Möglichkeit der Übertragbarkeit der Modelle für katalytische Reaktionen auf die Gas-/ Feststoffreaktion zwischen CO<sub>2</sub> und CaO wurde von Abanades et al. [6] durch den Vergleich von experimentellen Daten mit einem Berechnungsmodell für ein blasenbildendes Wirbelbett gezeigt.

Die CO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Kalkstein hängt unter anderem von der Temperatur und dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck ab. Im hier betreffenden Temperaturbereich kann die CO<sub>2</sub>-Konzentration beim Gleichgewicht berechnet werden [11]. Bei 900 °C beträgt der Partialdruck von CO<sub>2</sub> beim Gleichgewicht ca. 1 bar, d.h. unter atmosphärischen Bedingungen liegt das CaO/CaCO<sub>3</sub>-Gleichgewicht auf Seite von CaO. Wird der Calcinator mit reinem Sauerstoff als Oxidans betrieben, so muss die Temperatur bei ca. 900 °C liegen, da die Dekomposition von Kalkstein bei einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von ca. 1 bar nur oberhalb dieser Temperatur abläuft [12]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unter diesen Bedingungen jedoch relativ gering, so dass entweder die Temperatur erhöht oder der CO<sub>2</sub>-Partialdruck erniedrigt werden sollte [12]. Die Temperatur sollte jedoch nicht zu hoch gewählt werden, da dies die Versinterung des Kalksteins fördert. Als optimaler Temperaturbereich wird 900-950 °C angenommen. Für das Brennen von Kalkstein wurde bereits eine kohlebefeuerte zirkulierende Wirbelschicht eingesetzt [13]. Eine mit Sauerstoff gefeuerte Wirbelschicht stand zum Zeitpunkt der Projektbeantragung in der Entwicklung [14, 15].

Mit zunehmender Zyklenzahl von Carbonisierung und Calcinierung ist das im System befindliche CaO immer weniger in der Lage, CO<sub>2</sub> einzubinden [16]. Diese Deaktivierung resultiert aus einer Versinterung der Poren des CaO-Korns. Dadurch verkleinert sich die reaktive Oberfläche auf ein Minimum. Das Material deaktiviert jedoch nicht vollständig. In Laborversuchen wurde auch nach sehr hoher Zyklenzahl eine Restreaktivität von ca. 15-

20 % festgestellt [17], d.h. es bleiben ohne eine Zufuhr an frischem Material (Make-up) immer zumindest 15-20 % des im System befindlichen CaO an der CO<sub>2</sub>-Einbindung beteiligt. Um signifikante CO<sub>2</sub>-Abscheidungsraten zu gewährleisten, muss dem Prozess stetig ein frischer Strom an CaO bzw. CaCO<sub>3</sub> zugeführt werden. CaCO<sub>3</sub> ist in Form von natürlichem Kalkstein sehr kostengünstig verfügbar und wird im Kraftwerksbetrieb bei Wirbelschichtanlagen zur Direktentschwefelung eingesetzt. Kalkstein hat jedoch den Nachteil, dass das Makeup erst gebrannt werden muss, bevor es zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung verwendet werden kann. Für einen kontinuierlichen Prozess mit vorgegebenem Makeup-Strom und zirkulierendem CaO-Strom haben Abanades et al. [7] eine Korrelation für den aktiven Anteil von CaO hergeleitet.

Ein günstiges Verhalten scheint Dolomit zu zeigen [5, 18]. Es wird ein sehr stabiles Verhalten berichtet, d.h. es findet nur ein geringer Abfall der Reaktivität über der Zyklenzahl statt. Die Reaktivität stabilisiert sich auf einem höheren Niveau als bei Kalkstein. Ein großer Nachteil von Dolomit ist, dass Magnesium nicht an der Reaktion teilnimmt und somit einen zusätzlichen Ballast für die zirkulierenden Feststoffe darstellt. Außerdem sind durch das Magnesium die Verwertungsmöglichkeiten von ausgeschleustem Material gegenüber reinem Kalkstein stark eingeschränkt.

Abgesehen von der CO<sub>2</sub>-Einbindung kommt es auch zur Einbindung von SO<sub>2</sub> durch CaO. Dadurch wird Calciumsulfat (Gips, CaSO<sub>4</sub>) gebildet. Diese Reaktion ist im relevanten Temperaturbereich irreversibel und erhöht deswegen den Bedarf an frischem Kalkstein (Make-up). SO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> interagieren nicht unabhängig voneinander mit Kalk, sondern jede Spezies beeinflusst die Fähigkeit, das andere einzubinden: das CO2 fördert die Reaktivität des Kalks mit SO2, wobei das SO2 die Einfangrate von Kalk für CO2 verringert. Mittels thermogravimetrischer Messungen für kommerzielle Absorbentien haben Sun et al. [19] festgestellt, dass SO<sub>2</sub> das CO<sub>2</sub>-Einbindungsvermögen vom Feststoff bei höheren Zyklenzahlen verringert, obwohl die Größenordnung der SO<sub>2</sub>-Konzentration um ein Vielfaches niedriger ist als die der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas. Dieser nachteilige Einfluss von SO<sub>2</sub> wurde von Ryu et al. [20] bei Experimenten einer stationären Wirbelschicht bestätigt. Die Carbonisierungsreaktion ist durch die Porenverstopfung infolge des größeren Molarvolumens vom entstehenden CaSO<sub>4</sub> im Vergleich mit dem ursprünglichen Kalkstein beeinträchtigt. Vorhergehende Studien haben allgemein belegt, dass es bei Carbonisierung-Calcinierung-Zyklen als Auswirkung des zwischenstufigen CaO-Sinterns zur Eliminierung von Mesoporen in der Größe unter 220 µm kommt, wobei Makroporen mit Durchmesser >220 µm erzeugt werden. Die Zunahme des Makroporenanteils kann eine Erhöhung der Diffusivität in Bezug auf die Sulfatisierung mit sich bringen. Absorbensfraktionen, die schon eine hohe Zyklenanzahl erlebt haben und die deswegen für die weitere CO<sub>2</sub>-Einbindung als erschöpft gehalten werden, können infolge der resultierenden günstigeren Porenstruktur für die SO2-Abscheidung wirtschaftlich weiter verwendet werden. Somit ist es prinzipiell möglich, dass das aus dem Carbonate-Looping-Prozess anfallende CaO, welches aufgrund der geringen Korngröße und/oder des niedrigen CO<sub>2</sub>-Einbindevermögens nach einer hohen Zyklenanzahl immer noch eine ausreichende Reaktivität zur SO<sub>2</sub>-Einbindung besitzt, als Einsatzgut in einer Rauchgasentschwefelungsanlage verwendet werden kann.

Prinzipiell gibt es Möglichkeiten der Regenerierung von deaktiviertem Absorbens. Eine Möglichkeit zur Regeneration von erschöpftem Calciumoxid ist die Behandlung mit Wasserdampf. Über die Bildung von Calciumhydroxid kommt es zu einer Kornvergrößerung, womit eine Reaktivierung der Kornoberfläche erfolgt. Dieses Verfahren hat sich bei der Verwendung von Calciumoxid zur SO<sub>2</sub>-Einbindung bewährt. Eine Verwertung von deaktiviertem CaO wäre grundsätzlich in der Zementindustrie möglich.

Neben der chemischen Reaktivität ist das mechanische Verhalten (Kornzerfall, Abrieb) der Absorbentien von entscheidender Bedeutung [21]. Ab einer gewissen Korngröße kann der Feststoff nicht mehr im Kreislauf gehalten werden und wird mit dem Gasstrom ausgetragen. Das heißt im Extremfall ist zwar das Absorbens noch reaktiv, aber die Korngröße ist bereits nach wenigen Zyklen so klein, dass es für das System aus CO<sub>2</sub>-Absorber und Calcinator zunächst unbrauchbar ist.

Zur Bestimmung des erforderlichen energetischen Aufwands und damit des Wirkungsgradverlustes ist der Fokus auf den Calcinator zu richten. Der Vorgang der Calcinierung ist ein endothermer Prozess, d.h. dem Reaktor muss Energie zugeführt werden, was z.B. durch eine Zusatzfeuerung mit Kohle und Sauerstoff geschehen kann [7]. Letztendlich kann aber die Wärme wieder ausgekoppelt und genutzt werden (z.B. zur Dampferzeugung), da diese auf einem hohen Temperaturniveau freigesetzt wird. Der eigentliche energetische Verlust des Prozesses entsteht durch die Bereitstellung von Sauerstoff für den Betrieb des Calcinators. Berechnungen haben ergeben, dass ca. 1/3 der gesamten Kohlemenge für den Calcinator aufgebracht werden muss [8]. Wenn man für eine reine Oxyfuel-Anlage von einem Wirkungsgradverlust von 9 % zur Bereitstellung von Sauerstoff ausgeht, so lässt sich der entsprechende Verlust für das Carbonate-Looping-Verfahren mit ca. 3 % abschätzen, da nur 1/3 der Sauerstoffmenge benötigt wird. Dieser Wert wurde anhand von Prozessbilanzierungen der Forschungsstelle 1 bestätigt [22, 23].

Hinzu kommt der Aufwand für die Komprimierung des CO<sub>2</sub>-Gasstromes, wie es bei allen CO<sub>2</sub>-Abscheidungsverfahren der Fall ist. Wählt man als Referenzwert einen Druck von 100 bar (Temp. von 30 °C), so kommen je nach Verfahrensvariante 2,5 bis 4 %-Wirkungsgradverlustpunkte hinzu. Somit liegt in Summe der Wirkungsgradverlust des Carbonate-Looping-Prinzips inklusive der CO<sub>2</sub>-Kompression bei 5-8 %-Punkten. Im Vergleich hierzu liegen die Wirkungsgradverluste der anderen momentan untersuchten Verfahren (Oxyfuel-Prozess bzw. MEA-Wäsche) wesentlich höher.

Berechnungen von Abanades et al. [7] für ein Kraftwerk mit 100 MW thermischer Leistung und einem Referenzwirkungsgrad von 46 % ergaben bei einer CO<sub>2</sub>-Abscheidungsrate von 90 % inklusive Kompression einen Gesamtwirkungsgrad von 38,8 % bei einem mit Sauerstoff betriebenen Calcinator. Der Gesamtwirkungsgrad eines entsprechenden Kraftwerks mit reiner Oxyfuel-Feuerung wurde mit 33,6 % angegeben.

Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Verfahren ist die Wirtschaftlichkeit des Carbonate-Looping-Prozesses. Im Falle einer Nachrüstung eines bestehenden Kohlekraftwerks mit 300 MW<sub>el</sub> werden CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten in Höhe von 14,5 €/tCO<sub>2</sub> angegeben [24].

Das Carbonate-Looping-Verfahren wurde im Projekt "C3-Capture" im 6. EU-Rahmen-programm untersucht. In diesem Projekt werden umfangreiche Laboruntersuchungen hinsichtlich Auswahl und Verbesserung von Absorbermaterialien, CO<sub>2</sub>- und SO<sub>2</sub>-Einbindung, sowie Prozessevaluationen durchgeführt. Am IFK der Universität Stuttgart wurde zum Zeitpunkt der Projektbeantragung eine Technikumsanlage im Maßstab von 200 kW<sub>th</sub> mit direkter Förderung des Unternehmens EnBW konzipiert und aufgebaut. Diese Anlagengröße ermöglicht zwar umfangreiche Parametervariationen bei verhältnismäßig geringem Aufwand. Aufgrund der geringen Reaktordurchmesser (ca. 200 mm) dominieren jedoch Wandeffekte die Zweiphasenströmung in einer Wirbelschichtanlage dieser Größenordnung, so dass eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf eine großtechnische Anwendung nicht möglich ist. Erst bei Wirbelschichtreaktoren ab einer Größenordnung von 1 MW<sub>th</sub> (600 mm Durchmesser) spielen Wandeffekte eine untergeordnete Rolle, so dass verlässliche Daten für die Auslegung einer Großpilotanlage (>20 MW<sub>th</sub>) bzw. der großtechnischen Anwendung erzeugt

werden können. In Rahmen eines vom BMWi unter COORETEC geförderten Vorhabens wurde am EST eine Versuchsanlage mit einer thermischen Leistung von 1 MW<sub>th</sub> aufgebaut.

## 2.2 Verwertung der Absorbentien

Eine Verwertung von deaktiviertem CaO wäre grundsätzlich in der Zementindustrie möglich. Durch den Einsatz von solchen so genannten Sekundärrohstoffen können natürlich vorkommende Ressourcen eingespart werden. Da diese Rohmaterialkomponente bereits entsäuert ist, würde gleichzeitig eine Verminderung des Energieverbrauchs und der CO<sub>2</sub>-Emissionen des Zementklinkerbrennprozesses erreicht. Die stoffliche Eignung des deaktivierten Calciumoxids ist aber noch zu klären, insbesondere im Hinblick auf mögliche Verunreinigungen bzw. Anreicherungen. Der Zementherstellungsprozess erfordert definierte Rohmaterialmischungen, die nur im begrenzten Maße ohne Qualitätsauswirkungen auf das Produkt variiert werden können. Nebenbestandteile wie Schwefel, Alkalien, Phosphat u. a. können die Zementeigenschaften z.T. erheblich verändern. Toxische Stoffe, wie v. a. Schwermetalle, sind unter ökologischen Aspekten zu bewerten.

Beim Einsatz von Dolomit anstelle von reinem Kalkstein als Absorbens wird der hohe Anteil an Magnesium die Verwertungsmöglichkeiten von ausgeschleustem Material stark beeinflussen. Beim Klinkerbrennprozess weist die Schmelze bei der Sintertemperatur nur eine begrenzte Aufnahmefähigkeit für das aus dem Dolomit freigesetzte MgO auf. Höhere Gehalte an freiem MgO (Periklas) wie auch an freiem CaO sind unerwünscht, da sie zu so genanntem Magnesiatreiben bzw. Kalktreiben führen und dadurch die Raumbeständigkeit des Zements beeinträchtigen können. Daher ist der MgO-Anteil von potentiellen Sekundärrohstoffen zu limitieren.

Die Herstellung von 1 t Zementklinker ist mit der Emission von ca. 0,85 t CO<sub>2</sub> verbunden. Davon stammen ca. 0,53 t aus der Entsäuerung des Kalksteins im Rohmaterial. Eine Teilsubstitution des Kalksteins würde also zu einer entsprechenden Minderung der rohstoffbedingten CO<sub>2</sub>-Emission führen. Da die Entsäuerung des Kalksteins die wesentliche endotherme Reaktion des Brennprozesses ist, könnte darüber hinaus auch ein signifikanter Anteil des brennstoffbedingten CO<sub>2</sub> eingespart werden.

Im Rahmen dieses IGF-Vorhabens sollte untersucht werden, wie sich die Wahl des Absorbens und die Betriebsparameter einer Carbonate-Looping-Anlage in einem Kraftwerk auf die Verwertungsmöglichkeiten von ausgeschleustem Feststoff in der Zementindustrie auswirken. Hierzu sollten Versuche an einer 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage durchgeführt und Feststoffproben hinsichtlich der Anforderungen an die Verwertung in der Zementindustrie charakterisiert werden. Begleitend dazu sollte ein Modell zur Vorhersage der stofflichen Zusammensetzung des ausgeschleusten Feststoffes entwickelt werden.

# 3 Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse

# 3.1 AP1 – Experimentelle Untersuchungen in der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage

## 3.1.1 Ziele

Ziel dieses Arbeitspakets war die Untersuchung des Einflusses verschiedener Betriebsparameter der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage (Temperaturen im Carbonator bzw. Calcinator, umlaufender Feststoff-Massenstrom, Makeup-Massenstrom, Absorbens) auf die Verwertungseigenschaften des Absorbens. Hierzu sollten mehrere Versuchskampagnen im Detail geplant und vorbereitet sowie im Dauerbetrieb durchgeführt werden. Dabei sollten kontinuierlich die Druck- und Temperaturprofile der Reaktoren, die Gaszusammensetzung vor und nach den Reaktoren sowie die Feststoffströme gemessen werden. Außerdem sollten an mehreren Stellen (Filterasche, Bodenascheabzug u. a.) der Anlage in regelmäßigen Abständen Feststoffproben entnommen und zur weiteren Untersuchung an das FIZ übergeben werden. Die Messergebnisse sollten ausgewertet, graphisch aufgearbeitet und zur Validierung des in AP2 entwickelten Simulationsprogramms bereitgestellt werden.

#### 3.1.2 Beschreibung der Versuchsanlage

In Rahmen eines vom BMWi unter COORETEC geförderten Vorhabens wurde am EST eine Versuchsanlage mit einer thermischen Leistung von 1 MW $_{th}$  aufgebaut. Die Anlage stand für die im Rahmen dieses IGF-Projekts durchgeführten Untersuchungen zur Verfügung. Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanlage.

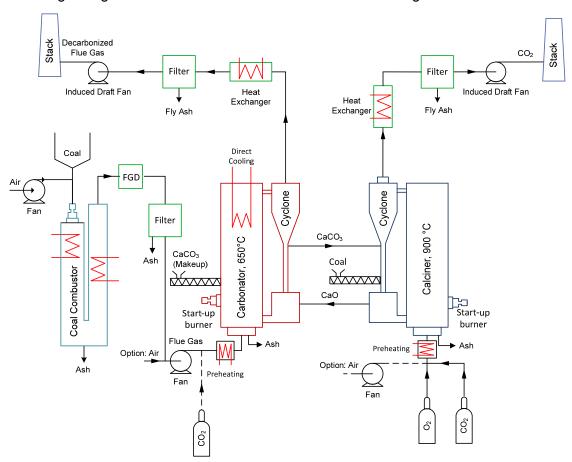


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der 1 MWth Versuchsanlage des EST

Die Versuchsanlage besteht aus zwei miteinander gekoppelten zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren. Zur Untersuchung des Prozesses kann der Versuchsanlage sowohl ein Gemisch aus Luft und CO<sub>2</sub> aus einer Tankanlage, dem "synthetischem Rauchgas" als auch ein reales Rauchgas aus einer Kohlebrennkammer zugeführt werden. Während das synthetische Rauchgas durch Mischen von Luft und Kohlendioxid dargestellt wird, ist für die Erzeugung des realen Rauchgases eine aufwendige Anlagentechnik vorgeschaltet, die für die Versuchsanlage eine Art "Modellkraftwerk" darstellt. Das kohlestämmige Rauchgas wird hierzu in einer Brennkammer mit einer thermischen Leistung von 1 MW durch Verbrennung einer staubförmigen Steinkohle erzeugt und zunächst in einem Wärmeübertrager abgekühlt, bevor es entstaubt und dem Carbonator, elektrisch auf bis zu 350°C erwärmt, zugeführt wird.

Die CO<sub>2</sub>-Einbinding im Carbonator ist stark exotherm und läuft idealerweise bei einer Temperatur von 650°C ab. Um zu vermeiden, dass diese Temperatur überschritten wird, kann dem Prozess durch das Eintauchen von Kühlstäben gezielt Wärme entzogen werden. Nach der Carbonisierung wird das CO<sub>2</sub>-arme Rauchgas in einem Wärmeübertrager abgekühlt und in einem Schlauchfilter entstaubt, bevor es an die Atmosphäre abgegeben wird. Das ausgetragene Material wird prozessintern in einem Zyklonabscheider vom Gasstrom getrennt und über eine Umlaufschleuse in den Carbonator zurückgeführt. Ein Teil des mit CO<sub>2</sub>-angereicherten Bettmaterials wird in den Calcinierungsreaktor gefördert, um das eingebundene CO<sub>2</sub> dort wieder freizusetzen.

Im Calcinator wird das eingebundene  $CO_2$  bei einer Temperatur von 950°C wieder aus dem Sorbens ausgetrieben. Im Gegensatz zur Carbonisierungsreaktion ist dieser Prozess endotherm, d.h. es muss Energie aufgewandt werden, um sowohl die nötige Energie für die  $CO_2$ -Abtrennung bereitzustellen als auch eventuelle Wärmeverluste auszugleichen. Dies geschieht durch Befeuerung des Calcinators mit Kohle. Für die Verbrennung wird reiner Sauerstoff zugeführt und der Reaktor somit im "Oxyfuel-Modus" betrieben. Die zuzuführende Kohlemenge beträgt gemäß Energie- und Massenbilanz 50-150 kg/h. Dies entspricht bei der verwendeten Kohle einer Leistung von ca. 400-1000 kW<sub>th</sub>. Die Kohle wird stückig vorgesiebt angeliefert und in einer Mahlanlage pulverisiert, so dass eine Korngrößenverteilung von 99% kleiner 90  $\mu$ m entsteht. Das calcinierte Material wird anschließend wieder über eine Umlaufschleuse in den Carbonator zurückgeführt und steht wieder zur Absorption von  $CO_2$  zur Verfügung.

Da es beim Betrieb aufgrund der chemischen Reaktionen und durch Abrieb stets zu einem Inventarverlust kommt, besteht die Möglichkeit, dem Reaktor über ein gravimetrisches Dosiersystem Material zuzuführen. Das Dosiersystem ist für eine Fördermenge von bis zu 300 kg/h ausgelegt.

#### 3.1.3 Ergebnisse der Versuchskampagnen

#### 3.1.3.1 Versuche im Batchbetrieb

Zunächst wurden sogenannte "Batch-Versuche" am CFB600 (Carbonator) durchgeführt, um zunächst die CO<sub>2</sub>-Einbindung und -Freisetzung entkoppelt zu untersuchen. Die Versuchskampagne wurde ununterbrochen im 3-Schicht-Betrieb über einen Zeitraum von 1 Woche durchgeführt. Für diese Versuche wurde ein einzelner Reaktor (CFB 600) abwechselnd zur CO<sub>2</sub>-Einbindung und zur CO<sub>2</sub>-Freisetzung verwendet. Zu diesem Zweck wurde der Reaktor mit ca. 220 kg Bettmaterial (CaCO<sub>3</sub>) gefüllt. Dieses Material wurde in einem ersten Schritt calciniert, um CaO für die CO<sub>2</sub>-Einbindung zu erhalten.

Bei den Batchversuchen wurden mehrmals folgende Schritte durchgeführt:

- 1. CO<sub>2</sub>-Einbindung aus synthetischem Rauchgas
- 2. Aufheizen auf 800°C
- 3. Calcinierung bei 800°C
- 4. Abkühlen auf 700°C
- 5. Beginn mit Phase 1

Dabei wurden insbesondere die CO<sub>2</sub>-Konzentration am Reaktorauslass, der Bettdruck als ein Maß für das Bettinventar, die Betttemperatur und der CO<sub>2</sub>-Massenstrom näher betrachtet. Das folgende Diagramm gibt einen Überblick über alle sechs Zyklen von CO<sub>2</sub>-Einbindung und Freisetzung, die durchgeführt wurden.

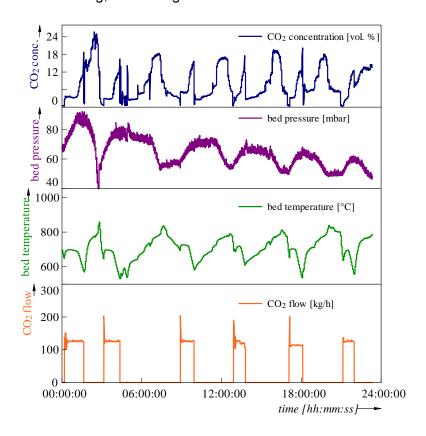


Abbildung 3: Ergebnisse der Batchversuche

Jeder Zyklus besteht aus den 4 genannten Phasen. Zu Beginn der Phase 2 wurde der Reaktor aufgeheizt. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration entsprach hier den Emissionen des Brenners. In Phase 3 begann die CO<sub>2</sub>-Freisetzung aus dem CaCO<sub>3</sub> im Bettmaterial. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration stieg deutlich an, gleichzeitig sank der Bettdruck, da die Bettmasse um das Gewicht des freigesetzten CO<sub>2</sub> abnahm. In Phase 4 wurde der Reaktor heruntergekühlt.

In Phase 1 wurde die  $CO_2$ -Einbindung aus einem synthetischen Rauchgas in der Wirbelschicht untersucht. Hierzu wurde der Primärluft ein konstanter  $CO_2$ -Strom zugegeben. Der  $CO_2$ -Massenanteil betrug ca. 25% am Eintritt (dies entspricht ca. 20 Volumen %). Das  $CO_2$  wurde in diesem Schritt eingebunden und die verbleibende Konzentration am Austritt gemessen. Die  $CO_2$ -Konzentration blieb zunächst konstant, bis das reaktionsfähige CaO weitgehend zu  $CaCO_3$  umgesetzt war. Danach nahm die  $CO_2$ -Einbindungsrate stetig ab, so dass die  $CO_2$ -Konzentration am Auslass entsprechend anstieg. Der Bettdruck nahm zu, da sich die Bettmasse um das Gewicht des eingebundenen  $CO_2$  erhöhte.

Besonderes Augenmerk wurde bei der Auswertung auf die Carbonisierungsphasen gelegt (gekennzeichnet durch den  $CO_2$ -Strom). Hier wurde die gemessene  $CO_2$ -Konzentration mit der theoretischen möglichen Gleichgewichtskonzentration verglichen. Die Gleichgewichtskonzentration gibt die maximal mögliche  $CO_2$ -Einbindung an, geringer kann die gemessene Konzentration nicht werden. Der Vergleich zwischen Messwerten und theoretischen Konzentrationen ist im folgenden Diagramm noch einmal explizit dargestellt.

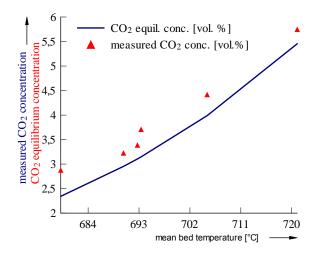


Abbildung 4: Abweichung vom CO<sub>2</sub>-Gleichgewicht während der Batchversuche

Es ist zu erkennen, dass die Gleichgewichtskonzentration während der Carbonisierungsphasen bis auf wenige Zehntel Prozentpunkte erreicht werden konnte. Die Konzentration wurde dementsprechend von 20 Vol. % am Eingang auf ca. 3 Vol. % am Austritt verringert. Das chemische Gleichgewicht ist, wie im obigen Diagramm zu sehen, temperaturabhängig. Zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme bestand noch keine Möglichkeit der Temperaturregelung durch kontrollierten Wärmeentzug aus dem Reaktor (die im Reaktor vertikal verfahrbaren Kühlstäbe stehen beim späteren gekoppelten Versuchsbetrieb zur Verfügung). Es ist davon auszugehen, dass sich die CO<sub>2</sub>-Einbindung mit später vorhandener Temperaturregelung weiter verbessert, da das chemische Gleichgewicht bei 650°C bei ca. 1,2 Vol. % liegt.

Während der Batchversuche wurde in regelmäßigen Abständen an verschiedenen Stellen (Reaktor, Multizyklon) Feststoffproben entnommen. Diese Feststoffproben wurden anschließend zur Analyse an den Projektpartner FIZ geschickt.

#### 3.1.3.2 Optimierte Feststoffprobenahme

Zur optimierten Entnahme von CaO/CaCO<sub>3</sub>-Proben aus den Wirbelschichtreaktoren des EST wurde eine Feststoffentnahmeschleuse konstruiert, die für die Betriebstemperaturen von 650°C bzw. 950°C geeignet ist (siehe Abbildung 5). Das Material wird aus den Umlaufschleusen der Wirbelschichtreaktoren entnommen, indem der Schieber V1 geöffnet wird. Dabei rutscht Material in das Volumen zwischen V1 und V2. V1 wird geschlossen und V2 geöffnet. Das entnommene Material rutscht nun weiter in eine bereitgestellte Blechdose, die sofort geschlossen werden kann. Für die Gewinnung einer Probe muss der Vorgang des Ausschleusens aufgrund des Totvolumens oberhalb von V1 etwa dreimal wiederholt werden, bis "frisches" Material aus der Umlaufschleuse austritt. Nach Abschluss des Ausschleusens wird V1 leicht geöffnet und die Kühlung mit Stickstoff geöffnet (V3). Das Material, das sich im Volumen zwischen V1 und V2 befindet, kühlt nun relativ schnell aus und kann die Schieber nicht mehr durch die hohe Temperatur schädigen. Die Kühlung kann auch verwendet

werden, um eventuelle Verstopfungen in der Entnahme zu beseitigen. Sie dient dann als Materialfluidisierung.

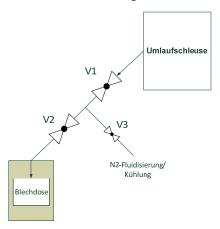


Abbildung 5: Schema der optimierten Feststoffprobenahme

#### 3.1.3.3 <u>Versuche im kontinuierlichen Betrieb (2011)</u>

Im Juli 2011 wurden direkt im Anschluss an die gekoppelte Inbetriebnahme von Carbonator und Calcinator die ersten Versuche zur CO<sub>2</sub>-Einbindung durchgeführt. Die Versuchsanordnung ist Abbildung 6 dargestellt.

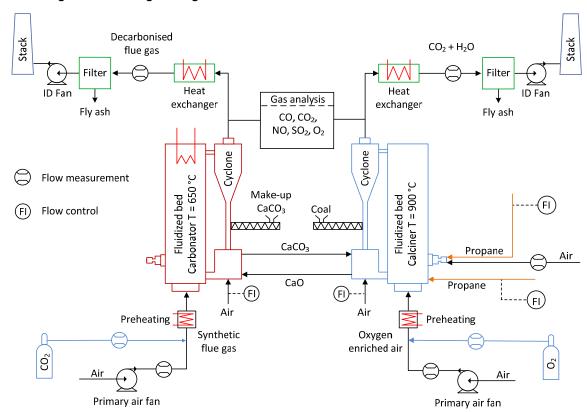


Abbildung 6: Anordnung der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage im kontinuierlichen Betrieb.

Die Primärluft des Carbonators wurde dabei mit CO<sub>2</sub> aus einem Tank bis auf einen CO<sub>2</sub>-Anteil von 12 Vol.-% angereichert. Der Calcinator wurde mit Propan und Luft beheizt. Um genügend Propan zur Calcinierung verbrennen zu können und gleichzeitig die Geschwindigkeit im Calcinator zu begrenzen, wurde die Primärluft des Calcinators zusätzlich

mit Sauerstoff aus einem Tank angereichert. Der Carbonator hielt seine Betriebstemperatur allein durch die bei der CO<sub>2</sub>-Einbindung freigesetzte Reaktionswärme. Um zu verhindern, dass seine Temperatur zu hoch für einen optimalen Betrieb anstieg, wurde über Kühllanzen sogar Wärme in-situ aus dem Reaktor abgezogen.

Der interne Rücklauf des Calcinator-Loopseals war während der Versuche verschlossen, so dass das Bettmaterial nach dem Austrag aus dem Riser des Calcinators direkt in den Carbonator transportiert wurde. Vor den Versuchen wurden ca. 2 t Kalkstein batchweise vorcalciniert und bei ca. 1000 °C getempert, um die mechanische Stabilität des Kalks zu erhöhen.

Während der Versuche wurde 60 – 150 kg/h Make-up zudosiert, um den Materialverlust durch den Abgasstrang des Calcinators auszugleichen. Dieser Materialverlust konnte in späteren Versuchen auf eine Gasrückströmung durch das Loopseal unter dem Zyklon zurückgeführt werden. In der ersten Hälfte des Versuchszeitraums bestand das Make-up aus CaO und wurde danach durch frisches CaCO<sub>3</sub> ersetzt. Zu Beginn wurde das CaO verwendet, welches im Vorfeld der Versuchskampagne im Carbonator erzeugt und zur Erhöhung der mechanischen Stabilität getempert wurde. Im weiteren Verlauf wurde als Make-up-Material zugeführt, welches über den Abgasstrang des Calcinators verlorengegangen und im Abgaswärmetauscher abgeschieden worden war.

In der Zeit vom 11. bis 13. Juli 2011 wurde durchgehend  $CO_2$  aus dem synthetischen Rauchgas eingebunden. Hierbei wurden  $CO_2$  Abscheideraten von 62 - 78 % im Carbonator erreicht, was einer Gesamtabscheiderate von 76 - 86 % entspricht. Von insgesamt 19,1 t  $CO_2$  im Primärgas des Carbonators wurden 13,3 t abgeschieden.

Abbildung 7 zeigt für einen Zeitraum von 13 Stunden die  $CO_2$ -Einbinderate im Carbonator die sich aus der Differenz der  $CO_2$ -Konzentrationen am Ein- und Ausgang des Carbonators ergibt. Zum Vergleich ist die chemische Gleichgewichtskonzentration – die kleinstmögliche erreichbare Konzentration an  $CO_2$  – aufgetragen, die hauptsächlich von der ebenfalls dargestellten Temperatur im Reaktor abhängt.

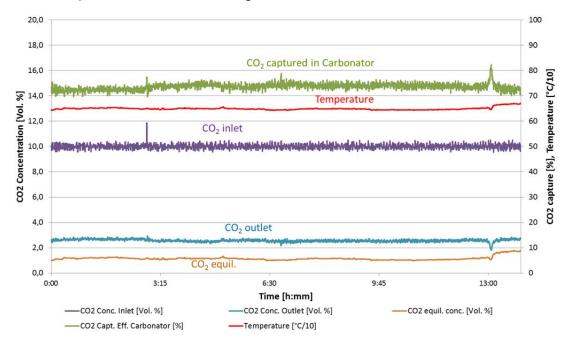


Abbildung 7: Ergebnisse während 13 h stabilen Betriebs der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage

Zu sehen ist, dass die Ausgangskonzentration an CO<sub>2</sub> während dem gezeigten Zeitraum nur um 2 %-Punkte von der kleinstmöglichen CO<sub>2</sub>-Konzentration abweicht. Nach 13 Stunden ist ein positiver Ausschlag bei der Einbinderate zu erkennen, während parallel dazu die Temperatur, die CO<sub>2</sub>-Ausgangskonzentration und der Wert für das chemische Gleichgewicht sinken. Vermutlich hat sich zu diesem Zeitpunkt hochreaktives aber kälteres Material, das sich in einem toten Winkel der Anlage abgelagert hatte, gelöst und zu einer verbesserten Einbindung geführt. Durch die dadurch zusätzlich frei werdende Reaktionswärme steigt die Temperatur auf ein höheres Niveau als zuvor, was zu einer Absenkung der Einbinderate führt.

Für eine detailliertere Analyse wurden sieben Zeitintervalle mit mindestens einer Stunde konstantem Anlagenbetrieb aus den Versuchsdaten herausgefiltert und miteinander verglichen. Wie im folgenden Bild zu erkennen ist, wurden die Intervalle I bis III aus der ersten Phase der Versuche entnommen, als das Make-Up aus CaO bestand, während sich die Intervalle IV bis VII in der zweiten Phase mit CaCO<sub>3</sub> als Make-Up befinden. Neben der Make-Up-Zusammensetzung unterscheiden sich die gewählten sieben Punkte auch in der Make-Up-Menge, die zudosiert wurde, sowie in der CO<sub>2</sub>-Eingangskonzentration des Carbonators.

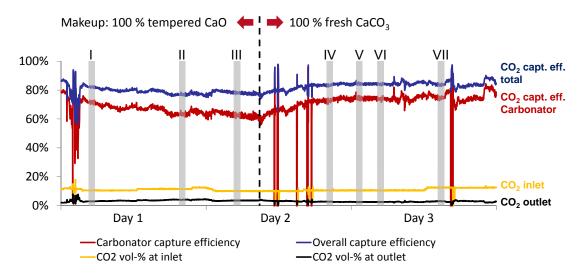


Abbildung 8: Ergebnisse der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage vom Juli 2011

Die Analyse der Versuchsergebnisse zeigte, dass die CO<sub>2</sub>-Abscheiderate während der Versuche stark von der Zusammensetzung des Make-ups abhing. Allgemein wurden in der zweiten Versuchsphase, in der CaCO<sub>3</sub> als Make-up verwendet wurde, höhere Abscheideraten erreicht als in der ersten Phase. Als Grund hierfür wird vermutet, dass die Oberfläche des CaO beim Tempern vor der Versuchsphase versinterte, was zu einer geringeren Oberfläche der CaO-Partikel und damit zu einer verringerten Reaktivität führte. Hinzu kam, dass das Make-up während der ersten Phase aus CaO bestand, das bereits mehrere Carbonisierungs-Calcinierungszyklen durchlaufen hatte. Da die Reaktivität des Materials mit jedem Zyklus weiter abnimmt, führte die Anreichung von altem Material im Prozess zu einer abnehmenden CO<sub>2</sub>-Einbinderate, wohingegen die Zugabe von frischem Material während der zweiten Phase zu zunehmenden Einbinderaten führte.

Weiterhin zeigte sich, dass auch die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Primärgas des Carbonators einen starken Einfluss auf die Abscheiderate hat. Dies ist damit zu erklären, dass die Carbonisierungsreaktion nur bis zu einer Mindestkonzentration an CO<sub>2</sub> im Reaktor ablaufen kann, da

dann das chemische Gleichgewicht zwischen Einbindung und Freisetzung des  $CO_2$  erreicht ist. Die Lage dieses chemischen Gleichgewichts ist temperaturabhängig. Da die Temperatur im Carbonator während der Versuche annähernd gleich und durch den hohen Make-up-Strom immer genügend reaktives Material vorhanden war, führte eine höhere  $CO_2$ -Konzentration im Primärgas des Carbonators direkt dazu, dass auch mehr  $CO_2$  eingebunden werden konnte, was die Abscheiderate verbesserte.

Während der Versuche wurde in regelmäßigen Abständen an verschiedenen Stellen (Reaktor, Multizyklon) Feststoffproben entnommen. Diese Feststoffproben wurden anschließend zur Analyse an den Projektpartner FIZ geschickt.

#### 3.1.3.4 <u>Versuche im kontinuierlichen Betrieb (2012)</u>

Im Januar/Februar 2012 wurden weitere Versuche zur CO<sub>2</sub>-Einbindung durchgeführt. Die Versuchsanordnung entsprach weitgehend der Anordnung während der Kampagne im Juli 2011 (siehe Abbildung 6). Dem Carbonator wurde ein synthetisches Rauchgas aus Luft und CO<sub>2</sub> zugeführt. In den Calcinator wurde mit Sauerstoff angereicherte Luft als Fluidisierungsmedium und Oxidans eingedüst. Im Vergleich zur letzten Kampagne wurde hier ausschließlich frischer Kalkstein als Bettmaterial und Makeup verwendet. Im ersten Teil der Versuchskampagne wurde der Calcinator weitgehend mit Propan befeuert. Anschließend wurden Versuche mit einem kohlegefeuerten Calcinator durchgeführt. Hierbei wurde zunächst im propangefeuerten Modus begonnen und dann schrittweise die mit dem Propanbrenner zugefeuerte Leistung durch Kohle substituiert. Eine Zugabe der Kohle verändert die Geschwindigkeits- und Druckverhältnisse im Calcinator zum Teil deutlich.

Im Zeitraum vom 27.01. bis 01.02.2012 wurde der Calcinator mit Propan befeuert und durchgehend  $CO_2$  aus synthetischem Rauchgas eingebunden. Hierbei wurden Abscheideraten von 60-85% im Carbonator erreicht. Im kompletten Zeitfenster von ca. 120 Stunden wurde im Mittel 60 kg/h Make-up zudosiert, und von 18,4 t zudosiertem  $CO_2$  wurden 11,9 t abgeschieden. In folgender Abbildung sind die Ergebnisse während eines Zeitraums von 12 Stunden exemplarisch dargestellt:

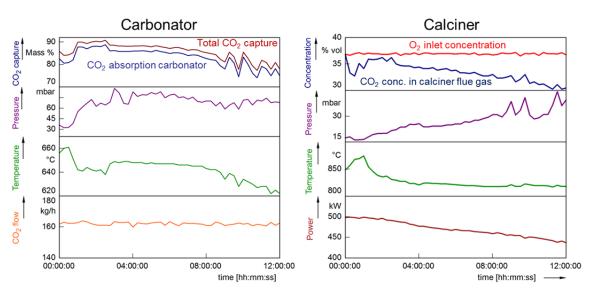


Abbildung 9: Ergebnisse der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage mit Propan befeuertem Calcinator.

Die CO<sub>2</sub>-Abscheidung während der 12 Stunden lag kontinuierlich oberhalb von 80 %, wobei die Makeup-Rate in dieser Zeit bei etwa 30 kg/h lag. In diesem Zeitraum ergibt sich die Gesamtabscheidung zu annähernd 90 %. Die im Juli 2011 aus den Versuchen gewonnenen

Erkenntnisse konnten bestätigt werden. Darüber hinaus zeigte eine Auswertung der Betriebsdaten eine deutliche Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Abscheidung von der Temperatur im Calcinator. Es zeigte sich, dass die optimale Temperatur zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung in diesem Fall bei ca. 640°C lag. Sowohl ein Absenken, als auch eine Temperaturerhöhung verringerten die Abscheiderate. Es liegen zwei temperaturabhängige Einflussfaktoren auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidung vor. Zum einen eine kinetische Limitierung, d.h. bei niedrigen Temperaturen läuft die chemische Reaktion langsamer ab, wodurch weniger CO<sub>2</sub> eingebunden werden kann. Andererseits existiert bei hohen Temperaturen eine Beschränkung über das chemische Gleichgewicht, d.h. hier verschiebt sich das chemische Gleichgewicht der Einbindereaktion zu höheren CO<sub>2</sub>-Konzentrationen. Da die CO<sub>2</sub>-Konzentration nicht unter die Gleichgewichtskonzentration fallen kann, steigt dementsprechend die gemessene Konzentration am Reaktorausgang mit höheren Temperaturen.

Beim Betrieb mit Kohle im Calcinator konnte die thermische Leistung, die im Propanbetrieb aufgrund der Verdampfungsleistung der Propantanks bedingt durch niedrige Umgebungstemperaturen zeitweise auf 400 kW<sub>th</sub> limitiert war, auf 500 bis 750 kW<sub>th</sub> erhöht werden. Dadurch konnte eine Reaktortemperatur von bis zu 930 °C realisiert werden. Bei diesen hohen Temperaturen und großen Leistungen und den damit verbundenen Luftmengen stieg jedoch die Geschwindigkeit im Calcinator deutlich an. Dies hatte unmittelbar einen vergrößerten Feststoffumlauf zur Folge. Der Umlauf erhöhte sich von ca. 2 t/h im Propanbetrieb auf ca. 2,8 t/h im Kohlebetrieb. Um die Geschwindigkeit im Calcinator zu begrenzen, erfolgte eine Sauerstoffanreicherung im Reaktor auf bis zu 50 % Vol. Hierbei traten keinerlei betriebliche Probleme auf. Trotz dieser hohen Sauerstoffanreicherung und Sauerstoffkonzentrationen von 6 – 8 % Vol. im Abgas war ein vollständiger Kohleausbrand nicht zu erreichen, wodurch die real in den Reaktor eingebrachte Leistung geringer als die oben genannten 500 – 750 kW<sub>th</sub> ausfällt. In folgender Abbildung sind die Ergebnisse während eines Zeitraums von 22 Stunden exemplarisch dargestellt:

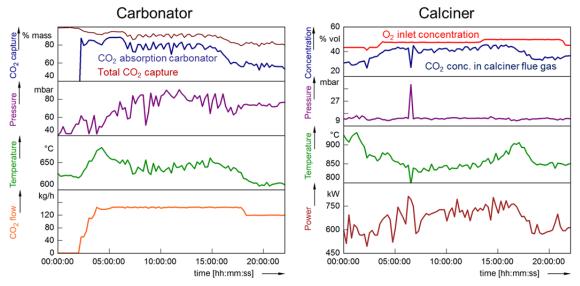


Abbildung 10: Ergebnisse der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage mit Kohle befeuertem Calcinator.

Während eines 20stündigen Kohlebetriebs wurde die Anlage nahezu ohne Zugabe von Makeup betrieben. Die Makeup-Rate lag hier im Mittel bei 8 kg/h. Von den eingebrachten 4,4 t CO<sub>2</sub> wurden 2,8 t abgeschieden. Während der ersten 12 Betriebsstunden wurden von 1,7 t CO<sub>2</sub> 81 % bzw. 1,4 t im Carbonator abgeschieden. Das entspricht einer Gesamtabscheiderate von über 90 %. Danach verringerte sich die Einbinderate vermutlich aufgrund

der Deaktivierung des Kalksteins, der zunehmenden Gipsbildung im System und der damit einhergehenden Verringerung des verfügbaren Sorbensmaterials.

Während des Versuchsbetriebs wurden zahlreiche Feststoffproben an verschiedenen Stellen der Versuchsanlage (Reaktor, Wärmetauscher, Filter) entnommen und anschließend an das FIZ zur weiteren Analyse übermittelt.

### 3.2 AP2 – Entwicklung eines Modells für den Carbonate-Looping-Prozess

#### 3.2.1 Ziele

Ziel des Arbeitspakets war die Abbildung der 1 MW<sub>th</sub>-Versuchsanlage mit dem Simulationsprogramm ASPEN PLUS<sup>TM</sup>. Eigenschaften des CaCO<sub>3</sub>/CaO bzgl. Reaktionsraten und Deaktivierung aus der Literatur sollten in das Programm eingebunden werden. In Zusammenarbeit mit dem FIZ sollte festgelegt werden, welche Stoffe und Reaktionen für die Verwertung in der Zementindustrie relevante Stoffe sollten mit dem Simulationsprogramm bilanziert werden. Für die beiden Wirbelschichtreaktoren sollten eindimensionale Modelle zur Berechnung der relevanten Reaktionen entwickelt und in das Simulationsprogramm implementiert werden. Durch Parametervariationen sollten die optimalen Stoff- und Energieströme bzgl. CO<sub>2</sub>-Einbindung und Verwertung der Feststoffe ermittelt werden. Die in AP1 durchgeführten Versuchsreihen sollten mit dem Simulationsprogramm berechnet und die Modelle anhand von Messdaten validiert werden.

#### 3.2.2 Literaturrecherche

Zunächst wurde eine umfangreiche Literaturrecherche bezüglich der Stoffe und Reaktionen, die für das Carbonate-Looping-Verfahren und der Verwertung der Absorbentien in der Zementindustrie relevant sind, durchgeführt.

Die natürlichen Eigenschaften des Kalksteins spielen eine sehr wichtige Rolle, unter anderem seine chemische Zusammensetzung, Korngröße, Porendurchmesser und –verteilung usw. Partikel mit kleinen Poren haben eine höhere Aufnahmekapazität aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche. Partikel mit größeren Poren haben jedoch eine höhere mechanische Festigkeit. Mit zunehmender Anzahl an Carbonisierungs-/Calcinierungszyklen vergrößern sich die Poren, so dass die Aufnahmefähigkeit abnimmt.

Die Calcinierungsbedingungen sind entscheidend für die Zersetzung von  $CaCO_3$  und die Reaktivität des gebildeten Calciumoxids. Eine hohe Temperatur ist günstig für die Zersetzung. Bei einer Temperatur über 1.200 °C kommt es zum sogenannten "over-burning" oder "dead-burn". Unter diesen Umständen beginnen die Partikel zu sintern. Als Ergebnis erhöht sich die Partikeldichte während sich Porenanzahl und reaktive Oberfläche verringern, was zur Deaktivierung des produzierten Calciumoxids führt. Während zu hohe Temperatur schädlich ist, ist zu niedrige Temperatur auch nicht erwünscht. Für Temperaturen unter 800 °C ist die Zersetzung von Calciumcarbonat sehr langsam und die mechanische Festigkeit nimmt ab. Der Partialdruck des  $CO_2$  in dem System ist sehr wichtig. Sobald der  $CO_2$ -Partialdruck seinen Gleichgewichts-Partialdruck überschreitet, wird eine weitere Zersetzung von Calciumcarbonat zu  $CO_2$  behindert.

Die Calcinierung ist eine endotherme Reaktion. Wärme aus der Verbrennung von Kohle wird benötigt, um diese Reaktion zu ermöglichen. Deswegen sollte die für Kohleverbrennung relevante Kinetik neben der Kinetik der Calcinierung auch im System berücksichtigt werden. Sind Mineralstoffe/Verunreinigungen in der Kohle und im Kalkstein vorhanden, sollte deren Interaktion mit CaCO<sub>3</sub> und CaO ebenfalls berücksichtigt werden. Bei der Kohleverbrennung entsteht eine Atmosphäre mit Gasspezies wie CO, CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub>. Wie nachfolgend dargestellt ist, reagieren diese Spezies mit CaCO<sub>3</sub> und CaO.

Bei der Kohleverbrennung ist auch der Einfluss der Luftzahl der Kohleverbrennung auf die Produktion von CaO zu berücksichtigen. Allgemein gilt, bei höherer Luftzufuhr wird mehr O<sub>2</sub>

zu Verfügung gestellt, als Folge erhöht sich die Temperatur und mehr CO wird zu CO<sub>2</sub> umgewandelt. Mit dem Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration wird die Calcinierung verlangsamt, weniger CaO wird produziert.

Eine große Menge an Schwefel kann in Form von SO<sub>2</sub> (mehrere tausend ppm) im System durch die Verbrennung von Kohle gebildet werden. SO<sub>2</sub> ist wegen seiner direkten und indirekten Sulfatierung mit CaCO<sub>3</sub> zu Bildung von CaSO<sub>4</sub> nicht günstig. Der Nachteil der Sulfatierung ist eindeutig; einerseits wird mehr Kalkstein benötigt, doch andererseits ist die Bildung von CaSO<sub>4</sub> ebenfalls unerwünscht. CaSO<sub>4</sub> hat ein größeres Molarvolumen als CaCO<sub>3</sub> und CaO. Die Bildung von CaSO<sub>4</sub> auf der Oberfläche der Partikel CaCO<sub>3</sub>/CaO wird die Poren dieser Partikel verstopfen. Als Folge wird die weitere Zersetzung oder Reaktionen mit anderen Spezies blockiert, d.h., das Calciumoxid wird deaktiviert. Bei Temperaturen zwischen 500 °C und 800 °C kommt es zur direkten Sulfatierung von CaCO<sub>3</sub>.

Im Gegensatz zu Schwefel, wurde in vielen Experimenten nachgewiesen, dass eine bestimmte Menge von Alkalien (z.B. CaCl<sub>2</sub>, NaCO<sub>3</sub>, KCl) vorteilhaft ist. Die positive Wirkung der Alkalien kommt meist aus den physikalischen Modifikationen des Kalksteins aufgrund der Anwesenheit der Alkalien. Die Anwesenheit von Alkalien verbessert die Porenverteilung des Kalksteins und vergrößert seine Porendurchmesser; dadurch ergibt sich eine bessere Diffusivität für das Reaktionsgas, also eine Verbesserung der Reaktionsfähigkeit. Während sich eine bestimmte Menge an Alkalien positiv auswirkt, ist eine zu hohe Zugabe dieser Substanzen jedoch nachteilig. Zum Beispiel wird berichtet, dass die Zugabe von NaCl bis 0,5 Gew.% die Reaktivität von 20% auf 90% erhöht. Überschreitet man diese Grenze, kommt es zu widersprüchlichen Auswirkungen, bis der negative den positiven Effekt aufgrund des übermäßigen Verlusts von reaktiver Oberfläche bei Sintern dominiert.

Aus experimentellen Untersuchungen mit Kalkstein verschiedener Zusammensetzungen ist bekannt, dass sich Eisenoxid in gewissem Maße positiv auf die Reaktivität von Calciumoxid auswirkt. Siliziumdioxid und Aluminiumoxid sind unerwünscht, weil sie verglasen und somit die Poren von CaO bei einer Temperatur oberhalb 1.030 °C verstopfen.

Wichtige Spezies und relevante Reaktionen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Wichtige Spezies und relevante Reaktionen im Carbonate-Looping-Prozess

Gruppe	Spezies
Kohleverbrennung	Kohle, Koks, O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , HCl, N <sub>2</sub>
Calcination	CaCO <sub>3</sub> , CaO
Mineralien	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaCl, KCl, CaCl <sub>2</sub>
Gruppe	Reaktionen
Kohleverbrennung	Pyrolyse und Koksverbrennung (C + 0.5O₂ → CO)
	Verbrennung der Flüchtigen (detaillierte Gasphasenkinetik für C-, H-, O-,
	N-, S- und Cl-Verbindungen)
Calcination	CaCO <sub>3</sub> → CaO + CO <sub>2</sub>
Interaktion mit	CaO + 2HCl → CaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
Kohleverbrennung	$CaO + SO_2 + 0.5O_2 \rightarrow CaSO_4$
	$CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_4$
	$CaCO_3 + SO_2 + 0.5O_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2$
Reaktionen mit	$CaO + 2SiO_2 \rightarrow CaO(SiO_2)_2$
Mineralien	$3CaO + Al_2O_3 \rightarrow (CaO)_3Al_2O_3$
	$4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow (CaO)_4 Al_2O_3Fe_2O_3$
	CaO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → CaOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 3.2.3 Beschreibung des Prozessmodells

Mit der Software ASPEN PLUS wurde ein Prozessmodell erstellt, welches die Bilanzierung dieser Stoffe ermöglicht. Im Speziellen wurde ein FBR-Code (Fluidized Bed Reactor-Code) entwickelt, der den Carbonator, eine zirkulierende Wirbelschicht, in ASPEN PLUS darstellt. Dieser Code ist in FORTRAN geschrieben und basiert auf den Reaktionsgleichungen für katalytische Fluid-/Feststoffreaktionen und Carbonate Looping spezifischen Formeln. Die Simulation wird wie in einem normalen ASPEN PLUS-Modell durchgeführt, mit dem Unterschied, dass in jedem Durchgang der Berechnungsschleife in ASPEN PLUS vor dem Berechnen des Carbonators der FBR-Code ausgeführt wird. Dieser berechnet den Anteil des umzusetzenden Kohlenstoffdioxids und gibt die Ergebnisse an ASPEN PLUS weiter. Der FBR-Code wird von ASPEN PLUS kompiliert, als externes FORTRAN-Programm gespeichert und vor jeder Berechnung des Carbonators mit den benötigten Variablen aufgerufen. Dem FBR-Code werden alle Gas- und Feststoffströme, die dem Carbonator zugeführt werden, übergeben.

Der FBR-Code unterteilt sich in drei Teile. Der erste Teil dient der Berechnung der Partikelverteilung im Carbonator; insbesondere ist hierbei die Berechnung der Höhe der dichten und dünnen Phase von Interesse, da diese für die spätere Berechnung der Carbonisierungsrate von Bedeutung sind. Im zweiten Teil des Codes wird eine Bilanzierung des Carbonatorraums bezüglich CO<sub>2</sub>, CaO und CaCO<sub>3</sub> vorgenommen. Der dritte Teil beschreibt die Reaktionskinetik und die Einbindung des CO<sub>2</sub>. Hierfür wird der Reaktor in eine dünne und dichte Phase eingeteilt, deren Höhen im ersten Teil des Codes berechnet wurden. Über eine Schleife wird dann die Ausgangskonzentration des CO<sub>2</sub> in den jeweiligen Phasen berechnet. Die Feststoffverteilung im Reaktor wird mit den Gleichungen [1] und [2] bestimmt.

$$L_{mf}(1-\varepsilon_{mf}) = \frac{\varepsilon_{sd}-\varepsilon_{s}}{a} + H_{t}\varepsilon_{sd} - H_{l}(\varepsilon_{sd}-\varepsilon_{s}^{*})$$
 [1]

$$\varepsilon_{\rm se} = \varepsilon_{\rm s}^* + (\varepsilon_{\rm sd} - \varepsilon_{\rm s}^*) {\bf e}^{-a \cdot H_{\rm l}}$$
 [2]

 $\varepsilon_{se}$  gibt den Feststoffvolumenanteil am Ausgang des Carbonators an und mit  $\varepsilon_s^*$  wird der maximale Feststoffvolumenanteil beschrieben, der von einem Gas pneumatisch befördert werden kann. Anders gesagt beschreibt  $\varepsilon_s^*$  den Feststoffvolumenanteil, wenn die Höhe der dünnen Phase  $H_l$  gegen unendlich ginge. Zur Bestimmung von  $\varepsilon_s^*$  ist im FBR-Code ein Austragungsmodell integriert, das den Partikelaustrag in Abhängigkeit der Gasdichte, der Leerrohrgeschwindigkeit und der minimalen sowie Austragungsgeschwindigkeit bestimmt. Das Austragungsmodell nach Geldart ist wie folgt definiert:

$$G^* = 23.7 \cdot \rho_G \cdot u_0 \cdot e^{(\frac{-5.4 \cdot u_T}{u_0})}$$
 [3]

Das Modell wurde an einem Kaltmodell an der TU Darmstadt mit dem für die Versuchskampagnen eingesetzten Material validiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 dargestellt. Es fällt auf, dass die Abweichungen bei steigendenden Geschwindigkeiten abnehmen. Trotzdem wurde im FBR-Code der berechnete Austrag je nach Geschwindigkeit um 25-50 % reduziert.

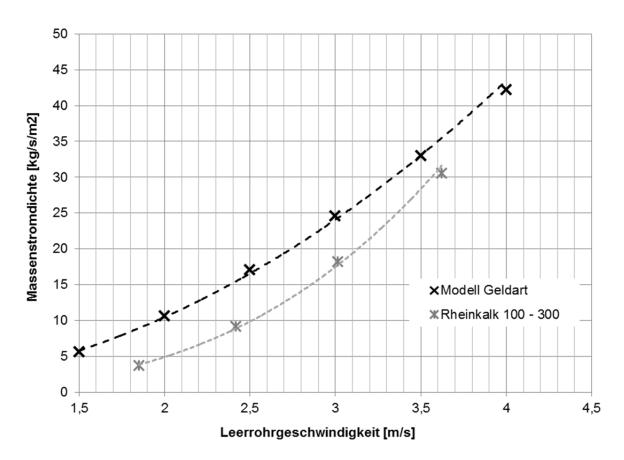


Abbildung 8: Berechneter Partikelaustrag nach Geldart im Vergleich zu experimentell ermittelten Massenstromdichten an einem Kaltmodell der TUD. Kalkstein entspricht dem Material der Versuchskampagnen; Partikel 100-300 µm.

Mit Kenntnis der spezifischen Massenstromdichte kann  $\varepsilon_{s}^{\star}$  berechnet werden.

$$\varepsilon_s^* = \frac{G^*}{(u_0 - u_\tau) \cdot \rho_s}$$
 [4]

 $\varepsilon_{sd}$  gibt den Feststoffvolumenanteil in der dichten Phase der Wirbelschicht an, a ist eine Abklingkonstante für den Feststoffanteil in der dünnen Phase.  $H_l$  beschreibt die Höhe der dünnen Phase und  $L_{mf}$  gibt die Höhe des Bettes bei minimaler Fluidisierung an. Für  $L_{mf}$  muss zunächst ein Startwert gesetzt werden. Zur genauen Berechnung von  $L_{mf}$  ist aber die Kenntnis des Inventars notwendig. Das Inventar kann mit Hilfe des Druckverlaufs p im Reaktor aus den Messdaten ermittelt werden. Aus dem Gesamtinventar  $W_t$  ergibt sich dann mit Kenntnis der Höhen für die dünne und dichte Phase das Inventar für die unterschiedlichen Bereiche im Reaktor. Am Ende wird iterativ der richtige Wert für  $L_{mf}$  bestimmt.

$$W_t = \frac{p \cdot A}{g} = W_d + W_l \tag{5}$$

$$W_d = A_T \cdot \rho_s \cdot H_d \cdot \varepsilon_{sd} \tag{6}$$

$$W_{l} = A_{t} \cdot \rho_{s} \cdot H_{l} \cdot \varepsilon_{s}^{*} + \frac{\left(\varepsilon_{sd} - \varepsilon_{se}\right)}{H_{l} \cdot a}$$
 [7]

 $\varepsilon_{mf}$  beschreibt den Gasvolumenanteil bei minimaler Fluidisierung und H<sub>t</sub> die Gesamthöhe des Carbonators. Um den Feststoffvolumenanteil  $\varepsilon_{se}$  am Ausgang des Carbonators und die Höhe der dünnen Phase zu berechnen, werden Gleichungen 1 und 2 zusammengefasst.

$$L_{mf}(1-\varepsilon_{mf}) = \frac{\varepsilon_{sd} - (\varepsilon_s^* + (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*) \cdot e^{-aH_l})}{a} + H_t \varepsilon_{sd} - H_l(\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*)$$
[8]

Nach Umformung der Gleichung ergibt sich die in Formel [9] dargestellte Abhängigkeit.

$$\frac{L_{mf}(1-\varepsilon_{mf})\cdot a - H_{t}\cdot \varepsilon_{sd} \cdot a - \varepsilon_{sd} + \varepsilon_{s}^{*}}{\varepsilon_{sd} - \varepsilon_{s}^{*}} = -e^{a\cdot H_{l}} - H_{l}\cdot a$$
[9]

Da die Werte auf der linken Seite der Gleichung [9] alle bekannt und konstant sind, kann der Bruch auch als Konstante dargestellt werden.

$$\frac{L_{mf}\left(1-\varepsilon_{mf}\right)\cdot a-H_{t}\cdot\varepsilon_{sd}\cdot a-\varepsilon_{sd}+\varepsilon_{s}^{*}}{\varepsilon_{sd}-\varepsilon_{s}^{*}}=c$$
[10]

Es folgt nach Umstellung von Gleichung [9], unter Berücksichtigung der Konstante aus Gleichung [10], folgender Zusammenhang.

$$f(H_l a) = -e^{-aH_l} - H_l \cdot a - c = 0$$
 [11]

Diese Gleichung kann mit Hilfe des Newton-Verfahren zur Nullstellenbestimmung gemäß in [10] dargestellter Abhängigkeit gelöst werden.

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f(x_n)}$$
 [12]

Als Startwert wird –c gesetzt. Als Ergebnis erhält man einen Wert für  $H_l \cdot a$ , der, dividiert durch die Abklingkonstante a, die Höhe der dünnen Phase ergibt. Die dichte Phase  $H_d$  ergibt sich aus Kenntnis von  $H_l$  und der Gesamthöhe des Reaktors. Die Höhen können wiederum in Gleichung [4] und [5] eingesetzt werden und somit iterativ zur Bestimmung von  $L_{mf}$  beitragen.

Die Partikelverteilung im Reaktor und die Kenntnis über die Höhen der dichten und dünnen Phase ist die Grundlage zur Berechnung der Kohlenstoffdioxideinbindung. Der Kohlenstoffdioxidumsatz in der dichten Zone kann mit folgender Formel berechnet werden.

$$\ln \frac{C_{\text{CO}_{2,A0}}}{C_{\text{CO}_{3,A0}}} = K_{\text{ff}} \frac{\delta H_{\text{d}}}{u_0}$$
[13]

Der Term auf der linken Seite gibt das Verhältnis der Konzentration von Kohlenstoffdioxid am Anfang  $(A_0)$  und Ende  $(A_d)$  der dichten Phase an. Mit  $H_d$  wird die Höhe der dichten Phase bezeichnet und  $u_0$  ist die Leerrohrgasgeschwindigkeit.  $\delta$  beschreibt den Kernanteil des Reaktors (gesamte Fläche des Carbonators ohne Grenzschicht) und kann folgendermaßen berechnet werden:

$$d_{wall} = 0.05 \cdot D_R^{0.74}$$
 [14]

 $D_R$  ist der Durchmesser des Reaktors und  $d_{wall}$  gibt die Dicke der Grenzschicht an. Mithilfe der Dicke der Grenzschicht ergibt sich die Fläche der Grenzschicht zu:

$$A_{wall} = \frac{(D_R^2 - (D_R - 2 \cdot d_{wall})^2 \cdot \pi}{A}$$
 [15]

Die Gesamtfläche des Reaktors beträgt:

$$A_{R} = \frac{\pi \cdot D_{R}^{2}}{4}$$
 [16]

Damit ergibt sich der Kernanteil des Reaktors zu:

$$\delta = \frac{A_R - A_{wall}}{A_R}$$
 [17]

Die Konstante K<sub>ff</sub>, die den gesamten Widerstand des Bettes berücksichtigt, definiert sich zu

$$K_{ff} = \gamma_c \cdot K_r + \frac{1}{\frac{1}{K_{be}} + \frac{1}{\gamma_w \cdot K_R}}$$
 [18]

Dabei sind  $\gamma_c$  und  $\gamma_w$  die Anteile der Partikel im Kern bzw. im Randbereich des Reaktors. Nach von Kunii und Levenspiel empirisch ermittelten Daten liegen diese für  $\gamma_c$  bei 0.01 und für  $\gamma_w$  bei 0.1-0.2.  $K_{be}$  berücksichtigt den Gasaustausch zwischen der partikelarmen, schnellaufsteigenden Kernregion der Wirbelschicht und der partikelreichen Wandregion, während  $K_r$  eine Gesamtreaktionskonstante für die Carbonisierungsreaktion in der Emulsionsphase ist und sich mit wie folgt näher definieren lässt.

$$K_r = \frac{1}{\frac{d_p}{6 \cdot k_g} + \frac{1}{K_n}}$$
 [19]

Hierbei ist k<sub>g</sub> der Stoffübergangskoeffizient von CO<sub>2</sub> zwischen den Partikeln in der Emulsionsphase und wird mithilfe der Sherwood-Zahl berechnet.

$$Sh = \frac{D_{CO_2}}{k_g \cdot d_p} = 2 \cdot \varepsilon_{mf} + \text{Re}_{mf}^{0.5} \cdot Sc^{0.3}$$
 [20]

$$Sc = \frac{\mu_{gas}}{\rho_{gas} \cdot D_{co}}$$
 [21]

$$Re_{mf} = \frac{u_{mf} \cdot d_p \cdot \rho_{gas}}{\mu_{gas}}$$
 [22]

 $D_{CO2}$  beschreibt das Gasdiffusionsvermögen von Kohlenstoffdioxid in Luft.  $\mu_{gas}$  ist die kinematische Viskosität des Gases,  $\rho_{gas}$  die Gasdichte und  $u_{mf}$  beschreibt die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit.  $K_{ri}$  ist die Geschwindigkeitskonstante für die Carbonisierungsreaktion.

$$K_{ri} = K_{s} \cdot \frac{S_{0} \cdot X_{b,N} \cdot \rho_{CaO} \cdot (1 - X)^{2/3}}{M_{CaO}}$$
 [22]

 $S_0$  ist die Fläche eines CaO-Partikels zum Zeitpunkt t=0.  $X_{b,N}$  beschreibt den theoretisch aktiven Anteil von CaO im Carbonator und X bestimmt den Umsatz von CaO zu CaCO $_3$ , der durch die im Code integrierte Massenbilanzierung berechnet wird.  $M_{CaO}$  beschreibt die Molmasse des Calciumoxids.  $K_s$  ist definiert als Konstante für die Carbonisierung in der Emulsionsphase und wird wie von Bathia und Perlmutter beschrieben zu  $5,95\cdot10^{-10}$  m $^4$ /(smol) gesetzt. Gemäß Literaturangaben wird die Fläche  $S_0$  mit  $1.7\cdot10^7$  m $^2$ /m $^3$  angenommen. In einer modifizierten Form des FBR-Codes wurden die Formeln zur

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit um eine durch [Sun2008] erforschte Abhängigkeit erweitert. Ist die Differenz des  $CO_2$ -Partialdrucks zum  $CO_2$ -Gleichgewicht kleiner als ein kalksteinabhängiger Wert  $\Delta p_{CO_2}$ 

$$\Delta p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2 \in Q} \quad [kPa]$$
 [23]

dann ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach Gleichung [24]**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** 1. Ordnung (n=1). Ist die Differenz größer als dieser Wert ist die Reaktion gleich 0. Ordnung (n=0).

$$k_s = 1.67 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-E}{R_t \cdot T}\right) \text{ für } (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_{2,\text{eq}}}) > 5 \text{ kPa und } n = 0, \ \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} (\text{kPa})^{-n}\right]$$
 [24]

$$k_s = 1.67 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-E}{R_t \cdot T}\right) \text{ für } (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_{2,\text{eq}}}) < 5 \text{ kPa und } n = 1, \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} (\text{kPa})^{-n}\right]$$
 [25]

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  ist gleich 24 kJ/mol. Dieser Sachverhalt wurde von Sun [2008] experimentell ermittelt, siehe Abbildung 9. Die quadratischen Markierungen stellen die Ergebnisse bei 850 °C dar, die Markierungen mit Dreiecken die Ergebnisse bei 600 °C. Die Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt Null ist über der Differenz der  $CO_2$ -Konzentration und dem  $CO_2$ -Gleichgewicht aufgetragen. Die Ergebnisse wurden von Sun durch Geraden approximiert. RSME stellt die mittlere quadratische Abweichung der Geraden von den Versuchsergebnissen dar. Für die Simulationen wurde 5 kPa als Grenzwert für den Umschlag der Reaktionsordnung genommen. Dieser Wert korreliert mit den Ergebnissen aus der Kurve für 600 °C. Für Simulationen mit der von Sun ermittelten Abhängigkeit muss Gleichung [22] durch folgenden Zusammenhang ersetzt werden:

$$K_{ri} = 3 \cdot r \cdot (1 - X)^{2/3} \cdot X_{b,N} = M_{CaO} \cdot k_s \cdot (P_{CO_2} - P_{CO_{2,eq}})^n \cdot S_0 \cdot X_{b,N}$$
 [26]

Da sich die Einheiten der spezifischen Oberfläche zu den von Bhatia und Perlmutter verwendeten Einheiten unterscheiden, muss die Fläche  $S_0$  in  $m^2/g$  angegeben werden. Nach Umrechnung wurden je nach Kalkstein Werte zwischen 18 und 29  $m^2/g$  für die Simulation eingesetzt.

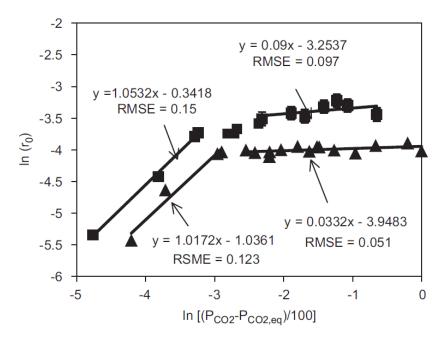


Abbildung 9: Ergebnisse der Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt Null von Sun [2008]

Der durchschnittliche Anteil von aktivem Calciumoxid  $X_{b,N}$  nach mehreren Calcinierungs/Carbonisierungs Zyklen ist nach Abanades definiert als:

$$X_{b,N} = \frac{f_m \cdot (1 - f_w) \cdot \dot{m}_{MU}}{\dot{m}_{MU} + \dot{m}_{CaO,rec} \cdot (1 - f_m)} + f_w$$
 [27]

wobei  $\dot{m}_{\text{MU}}$  der zugeführte Strom an Makeup und  $\dot{m}_{\text{CaO, rec}}$  der zurückgeführte Strom an CaO aus dem Calcinator ist.  $f_{\text{m}}$  und  $f_{\text{w}}$  sind kalksteinspezifische Kenngrößen, die für den in den Versuchskampagnen verwendeten Kalkstein auf  $f_{\text{m}} = 0.77$  und  $f_{\text{w}} = 0.10$  angenommen wurden. Die Endreaktivität  $f_{\text{w}}$  beschreibt die molare Konversion des Calciumoxids nach einer großen Anzahl an Calcinierungs- und Carbonisierungszyklen. Je größer der Wert dieser Kenngröße, desto größer ist die theoretisch an der Carbonisierungsreaktion teilnehmende Fraktion an Calciumoxid. Für die Simulationen wurde unter anderem dieser Wert variiert.

Nach der Berechnung des Kohlenstoffdioxidumsatzes in der dichten Phase wird im FBR-Code die Einbindung in der dünnen Phase berechnet.

In der dünnen Phase gilt folgender Zusammenhang zwischen der Eingangs- und Ausgangskonzentration:

$$\ln \frac{C_{CO_{2,Ad}}}{C_{CO_{2,Aex}}} = \frac{(1 - \varepsilon_f)_{bed} \cdot K_r}{u_0 \cdot a} \cdot \left[ (1 - e^{-aH_f}) - \frac{1 - \eta_{bed}}{1 + a/a} \cdot (1 - e^{-(a+a')H_f}) \right]$$
[28]

Der Bruch im Logarithmus gibt das Verhältnis der Kohlenstoffdioxidkonzentration am Ende der dichten Phase ( $A_d$ ) zum Ende des Reaktors ( $A_{ex}$ ) an. 1- $\varepsilon_f$  beschreibt den Gasvolumenanteil im Bett, a ist die bereits beschriebene Abklingkonstante des Feststoffanteils in der dünnen Phase und a' ist eine Abklingkonstante von Clustern. Die Werte wurden von Kunii und Levenspiel empirisch für große Fluidisierungsgeschwindigkeiten ermittelt und in den FBR-code integriert. Mit  $\eta_{bed}$  wird die Kontaktfähigkeit zwischen Partikeln und Blasen in der dünnen Phase beschrieben.

$$\eta_{bed} = (\gamma_{core} + \frac{1}{\frac{K_r}{K_{be}} + \frac{1}{\gamma_{wall}}}) \cdot \frac{\delta}{(1 - \varepsilon_f)}$$
[29]

Der Kohlenstoffdioxidumsatz in der dünnen Phase wird analog zu den für die dichte Phase vorgestellten Gleichungen [14] bis [29] berechnet.

Aufgrund der sich permanent mit der CO<sub>2</sub>-Konzentration ändernden Reaktionsgeschwindigkeit wird es nötig, die CO<sub>2</sub>-Konzentration in jeder Höhe des Reaktors zu bestimmen. Hierfür wurde eine Schleife in den FBR-Code implementiert, die den Carbonator in 1 cm große Längenabschnitte einteilt und für jeden Zentimeter die neue CO<sub>2</sub>-Konzentration berechnet.

Um das an die Anlage angepasste ASPEN PLUS-Modell zu validieren, wurde das Auswertungsprogramm um eine integrierte Simulationsroutine erweitert. Der Ablauf der Simulationsroutine ist in Abbildung 10 dargestellt. Die exportierten Messwerte werden aufbereitet und importiert, danach als Randbedingungen an das ASPEN PLUS-Modell übergeben und die Simulation durchgeführt. Die Simulationsergebnisse werden ausgelesen sowie tabellarisch und visuell aufbereitet. Die Kopplung von ASPEN PLUS ermöglicht es, die Betriebspunkte der Versuchstage zu simulieren. Dabei wurden mehrere tausend Simu-

lationen durchgeführt. Weiterhin bietet es die Möglichkeit, Parameter aus dem Modell oder dem FBR-Code zu variieren und somit Parameterstudien zu automatisieren.

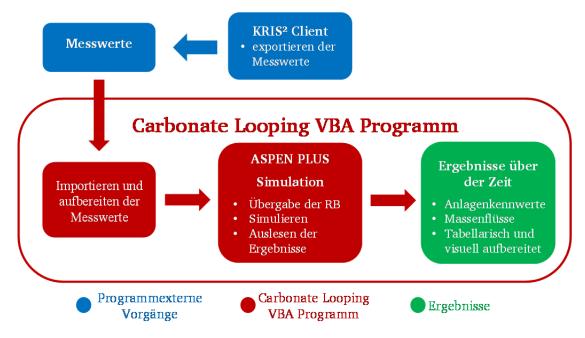


Abbildung 10: Schematischer Ablauf der ASPEN PLUS-Simulationsroutine aus dem Carbonate Looping VBA-Programm

### 3.2.4 Ergebnisse der Prozesssimulationen

Mit dem Aspen-Modell und dem integrierten FBR-Wirbelschichtcode wurden zwei Versuchskampagnen nachsimuliert. In der ersten Kampagne von Juli 2011 wurde der Calcinator mit Propan gefeuert. In einer weiteren Kampagne von Februar 2012 wurde Kohle in einer sauerstoffangereicherten Atmosphäre verbrannt. Da in den gasgefeuerten Versuchen keine Asche oder Gips in das System eingetragen wurde, konnte deren Auswirkung auf das Modell gut mit den kohlegefeuerten Versuchen verglichen werden. In Abbild 11 ist das Ergebnis der Feststoffverteilung der gasgefeuerten Versuchskampagne mit einem Inventar von 200 kg und die Mittelung der Versuchsergebnisse zum Vergleich abgebildet. Der Feststoffanteil der dichten Phase hat die Standardeinstellung von 0,24. Das Profil der dünnen Phase konvergiert am Anfang langsamer und nach oben hin schneller gegen die Mindestbeladung des Gasstromes im Vergleich zu den Ergebnissen aus der Carbonate Looping Anlage. Man kann aber erkennen, dass die Feststoffverteilung sehr gut durch die Simulationen abgebildet werden konnte, zumal auch nur vier Feststoffverteilungen über die fünf Druckmessungen berechnet werden konnten (siehe Abbildung 11).

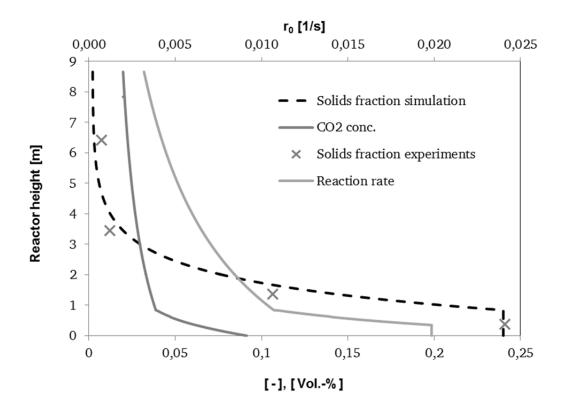


Abbildung 11 Berechnete Feststoffverteilung, Reaktionsrate und CO<sub>2</sub> Konzentrationsverlauf aus dem FBR-Code mit 200 kg Inventar und der gemittelte Feststoffanteil aus dem Versuch aufgetragen über die Reaktorhöhe.

In Abbildung 12 ist die simulierte Feststoffverteilung mit einem mittleren Inventar von 250 kg im Vergleich zu den Messwerten der kohlegefeuerten Versuchskampagne abgebildet. Man kann erkennen, dass die Höhe der dichten Phase in den kohlegefeuerten Versuchen mit ca. 0,3 m etwas zu niedrig berechnet wird. In den gasgefeuerten Versuchen aus Abbildung 12 ist die Höhe der berechneten dichten Phase ca. 1 m. Dieser Wert stimmt gut mit den Messwerten überein. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist der Volumenanteil der Partikel in der dichten Phase. In der kohlegefeuerten Kampagne wurde ein Partikelvolumenanteil von ca. 0,48 errechnet, es handelt sich demnach um eine sehr dichte aber kleine Phase. Im Vergleich wurde bei der Gaskampagne ein Volumenanteil von ca. 0,24 errechnet, der sich über die Höhe des Reaktors aber nicht so schnell abbaut wie bei den kohlegefeuerten Ergebnissen. Man kann erkennen, dass in Abbildung 13 der Partikelvolumenanteil in der Mitte des zweiten Messkontrollvolumens schon bei unter 0,05 liegt. Im Vergleich lag der Messwert bei der Gaskampagne noch bei über 0,1. Es muss beachtet werden, dass bei den gasgefeuerten Versuchen im Juli 2011 Kalkstein mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 430 µm eingesetzt wurde, wohingegen bei den kohlegefeuerten Versuchen feinerer Kalkstein mit ca. 180 µm zum Einsatz kam. Das Fluidisierungsverhalten der Partikelklassen hat unmittelbaren Einfluss auf die Ausbildung der Wirbelschichtzustände. Bei der Gaskampagne könnten sich gröbere Partikel im Bett angesammelt haben, wohingegen feinere Partikel sofort ausgetragen wurden. Demnach konnte sich eine größere, wenn auch lichtere untere Phase ausbilden. Bei den feineren Partikeln aus der Kohlekampagne haben sich keine großen Partikel in der unteren Reaktorregion angesammelt, da die gröbsten Partikel lediglich 300 µm groß waren. Es könnte hingegen zu Agglomerationen im unteren Bereich gekommen sein. Erwähnt werden muss auch, dass der Carbonator in den gasgefeuerten Versuchen mit ca. 4 m/s betrieben wurde, wohingegen die Leerrohrgeschwindigkeit in der Kohlekampagne mit mittleren 2,4 m/s eher niedrig war.

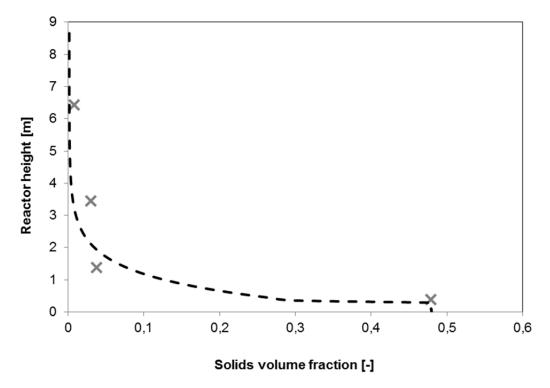


Abbildung 12: Berechnete Feststoffverteilung aus dem FBR-Code mit 250 kg Inventar und der gemittelte Feststoffanteil aus dem Versuch aufgetragen über die Reaktorhöhe.

In Abbildung 13 sind die Abscheideeffizienz der Versuche vom Juli 2011 und die Simulationsergebnisse mit denselben Randbedingungen über die Zeit aufgetragen. In den ersten anderthalb Tagen mit getemperten CaO als Makeup ist die simulierte Abscheideeffizienz besser als die tatsächliche. Dies bestätigt, dass das getemperte Material eine schlechtere Reaktivität oder eine langsamere Reaktionskinetik als frisches Material hat. In den zweiten anderthalb Tagen mit frischem CaCO<sub>3</sub> als Makeup hingegen liegen die tatsächliche und die simulierte Abscheideeffizienz nahe beieinander.

Ab dem Makeup-Wechsel gleichen sich die beiden Abscheideeffizienzen an und überlagern sich in großen Teilen. Beurteilt man den qualitativen Verlauf der beiden Ergebnisse, fällt auf, dass sie größtenteils sehr ähnlich verlaufen und denselben Ausschlag nach oben oder unten haben. Beträgt der Makeup-Strom null, konvergiert die Simulation gegen null, weil sich kein Umlauf in der Simulation einstellt. Weiter wurde in den ersten anderthalb Tagen die Abscheideeffizienz mit frischem CaO simuliert, um einen Vergleich zum getemperten Material zu ziehen. Hier ist der Unterschied durch die größere Molanzahl, die pro Kilogramm Makeup in die Anlage gefahren wird, noch größer.

Innerhalb der Versuchszeit wurden in Abbildung 13 signifikante Punkte markiert, deren Verläufe im Folgenden kurz erläutert werden. Bei Markierung 1 sieht man, wie die Simulation die Messwerte qualitativ gut nachsimuliert. Hier hat lediglich der Abfall des Makeup-Stroms am Ende von Markierung 1 im Modell größere Auswirkung auf die Abscheidung als in den Versuchen. Der Grund dafür liegt darin, dass ein Makeup Abfall über Gleichung [27] im FBR-code einen direkten Rückgang der theoretisch aktiven Fraktion von CaO zur Folge hat. In

den Versuchen macht sich ein Rückgang von Makeup kurzfristig nicht bemerkbar sondern verändert die Aktivität mit zeitlicher Verzögerung.

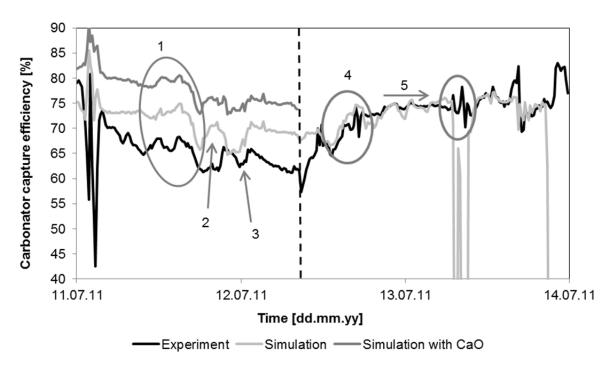


Abbildung 13: Versuchs- und Simulationsergebnisse der Versuchstage. Die ersten anderthalb Tage wurden sowohl mit CaO als auch mit CaCO3 als Makeup aufgetragen

Im Punkt 2 wird der Makeup-Strom von 73 kg/h auf 90 kg/h erhöht und danach wieder auf 67 kg/h reduziert. Die simulierte CO<sub>2</sub>-Abscheidung folgt dem Verlauf. Es zeigt sich wiederum, dass dynamische Effekte eine direkte Auswirkung auf das Modell haben, wohingegen der Effekt in der Realität kurzfristig nicht zu sehen wäre. Die um 5 % ansteigende Abscheide-effizienz der Anlage am Ende von Markierung 2 wird durch eine Temperaturabsenkung der Primärluft um 33 °C verursacht. In den Simulationsergebnissen spiegelt sich dies nicht wieder, weil die Absenkung des Makeups die Temperaturreduktion im Carbonator mehr als kompensiert.

Markierung 3 zeigt die Reaktion der Anlage und der beiden Simulationen auf eine Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Konzentration am Eingang des Reaktors um 2 Vol.-%, von 11 Vol.-% auf 9 Vol.-%. Alle drei Verläufe zeigen eine ähnliche Reaktion, die simulierte Abscheideeffizienz mit CaCO<sub>3</sub> als Makeup reagiert etwas stärker als die simulierte Abscheideeffizienz mit CaO. Durch die geringere eingebundene Menge an CO<sub>2</sub> steigt die durchschnittliche Masse an aktivem CaO in der Simulation mit CaCO<sub>3</sub> im Verhältnis mehr als im simulierten Fall mit CaO als Makeup.

In Abschnitt 4 wird das Makeup von 60 kg/h auf 120 kg/h erhöht, was eine Inventarerhöhung von 180 kg auf 200 kg zur Folge hat. Die dadurch verbesserte CO<sub>2</sub>-Abscheidung wird von den Simulationen gut abgebildet. Diese beiden Parameteränderungen beeinflussen die Simulation sofort, die Anlage wird jedoch nur durch die Inventarsteigerung sofort beeinflusst. Langfristig steigt die Abscheideeffizienz der Anlage wegen der Makeup-Erhöhung und auch wegen des Makeup-Wechsels. Das Anlagenverhalten wird zusätzlich noch durch andere Effekte und Störungen überlagert. Das lokale Minimum und Maximum der Störung wurde durch die längere Mittelung gedämpft und von der Simulation ignoriert. Am Ende von Markierung 4 sinkt die simulierte Abscheideeffizienz durch eine Makeup-Reduzierung um

30 kg/h sehr schnell. Kurz nach Markierung 4 steigt das Makeup langsam wieder um ca. 40 kg/h bis auf 140 kg/h an und die Abscheideeffizienz der Simulation erhöht sich gleichermaßen, bis die Abscheideeffizienzen der Simulation und der Versuche übereinander liegen.

Bei Markierung 5 liegen die Abscheideeffizienzen der Versuche und der Simulation größtenteils übereinander, mit kleinen Makeup- und Inventar-abhängigen Ausreißern der Simulation. In diesem Zeitraum wurde die Anlage nur mit kleinen Parameteränderungen relativ konstant gefahren. Das Minimum am Anfang von Markierung 5 wird durch eine Inventarschwankung von -50 kg hervorgerufen und dann wieder durch eine Erhöhung des Makeups um +40 kg/h und des Inventars um +20 kg kompensiert. Am Ende von Markierung 5 wurde das Makeup um 30 kg/h erhöht, was den Sprung nach oben erklärt.

Wie bereits angesprochen, ist das größte Problem beim Vergleich der Simulationen mit den Versuchen der Unterschied zwischen der instationären Anlage und den stationären Simulationen von ASPEN PLUS. Die Abscheiderate der Anlage ist immer vom vorherigen Betrieb abhängig, die Simulation in ASPEN PLUS simuliert nur mit konstanten Randbedingungen. Wenn man den Carbonate Looping-Prozess genauer betrachtet, reagiert der Prozess auf unterschiedliche Gradienten von Randbedingungen unterschiedlich schnell. Eine Änderung der Temperatur im Carbonator hat einen sofortigen Einfluss auf die Abscheiderate und die Anlage kann sich relativ schnell in den neuen stationären Betriebspunkt bewegen. Der Makeup-Strom ist der Parameter, auf den der Carbonate Looping-Prozess am langsamsten reagiert. Das Inventar weist eine durchschnittliche Reaktivität nach Gleichung [27] von Abanades [2004] auf, die größtenteils abhängig von Umlauf und Makeup ist. Da aber ein veränderter Makeup-Strom bei einer Größe von 5 %, 10 % und 30 % des Inventars der Anlage pro Stunde ca. 44 h, 21 h und 6 h braucht, um über 90% des Inventars auszutauschen, verändert sich die Reaktivität dementsprechend langsam in Richtung des neuen stationären Betriebspunktes. Hingegen reagiert die Simulation direkt auf die neuen Randbedingungen.

Um diesen Effekt auszugleichen, wurde eine Routine entwickelt die einen zum instationären Verhalten der Anlage äquivalenten konstanten Makeup-Strom ausgibt. Diese Routine berechnet das Alter in Umläufen  $n_{loops}$  des gesamten Inventars in Abhängigkeit der zeitlichen Verläufe von Makeup-Strom  $\dot{m}_M$ , Inventar  $m_{lnv}$  und Umlauf  $\dot{m}_S$ , siehe Formel [29]. Der vom Produktoperator eingeschlossene Teil in Formel [29] berechnet den Anteil des Inventars in der Zeitspanne  $\Delta t$  zum Zeitpunkt -i, welcher zum Zeitpunkt i=0 noch immer in der Anlage ist. Dieser Anteil wird mit der Anzahl an Umläufen multipliziert. Die Anzahl der Umläufe berechnet sich mit dem Quotienten aus Umlauf und Inventar zum Zeitpunkt -i multipliziert mit der Zeitspanne  $\Delta t$ . Das Ergebnis jeder Zeitspanne wird aufsummiert und ergibt das Alter des Inventars der Anlage in Umläufen zum Zeitpunkt i=0. In einem nächsten Schritt der Routine wird ein konstanter Makeup-Strom mittels der Gleichung [30] und einer Iteration des Makeups-Stromes berechnet, mit dem sich das gleiche Alter des Inventars zum Zeitpunkt i=0 einstellen würde. In Gleichung [30] sind Inventar und Umlauf gleich dem betrachteten Betriebspunkt und nicht mehr variabel mit dem zeitlichen Verlauf.

$$n_{\text{loops}} = \sum_{i=0}^{n} \left[ \frac{\dot{m}_{S,-i}}{m_{\text{lnv},-i}} \Delta t \prod_{i=0}^{n} \left( 1 - \frac{\dot{m}_{M,-i} \Delta t}{m_{\text{lnv},-i}} \right) \right]$$
 [29]

$$n_{\text{loops}} = \sum_{i=0}^{n} \left[ \frac{\dot{m}_{\text{S,0}}}{m_{\text{lnv,0}}} \Delta t \prod_{i=0}^{n} \left( 1 - \frac{\dot{m}_{\text{M,constant}} \Delta t}{m_{\text{lnv,0}}} \right) \right]$$
 [30]

In Abbildung 14 sieht man den Vergleich zwischen dem real in der Anlage eingestellten Makeup Strom, sowie dem berechneten äquivalenten Makeup. Man sieht, dass der berechnete Makeup-Strom den starken Schwankungen der Versuchseinstellung langsam folgt. Starke Ausschläge werden gedämpft und somit wird die langfristige Auswirkung der Makeup Änderung auf die Simulation übertragen.

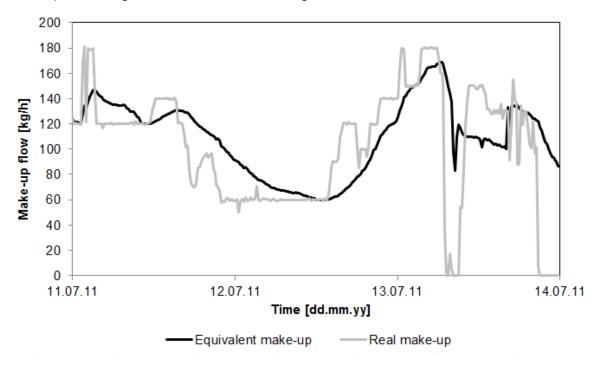


Abbildung 14: Äquivalentes Makeup und tatsächliches Makeup über die Versuchstage aufgetragen

In Abbildung 15 wurden die Versuche mit äquivalentem Makeup anstatt mit realem Makeup simuliert. Auf den ersten Blick sieht man, dass der Graph der simulierten Abscheideeffizienz glatter verläuft und die Simulationsergebnisse mit null Abscheidung nicht mehr existieren. Dies liegt an dem sich langsamer ändernden äquivalenten Makeup-Strom und daran, dass er nicht mehr null wird. Die Abscheideeffizienz trifft jetzt auch an den kritischen Stellen die Versuchsergebnisse, der Unterschied zwischen stationärer Simulation und instationärer Anlage ist meistens geringer geworden

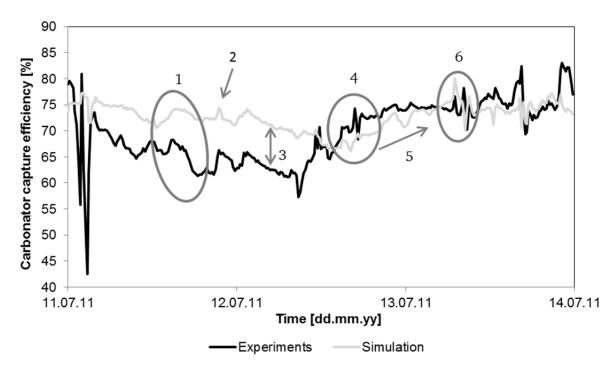


Abbildung 15: Abscheideeffizienz der Versuche und der Simulation über die Versuchstage aufgetragen. Simulationen wurden mit äquivalentem Makeup durchgeführt.

In Abschnitt 1 konnten keine signifikanten Verbesserungen der Simulation erzielt werden, da das äquivalente Makeup zu diesem Zeitpunkt nur sehr wenig sinkt und dadurch nur einen geringen Einfluss auf die Simulation ausübt. Der Abfall der Abscheideeffizienz am Ende von Markierung 1 wird fast nur durch die steigende Temperatur im Carbonator erzeugt. Die unterschiedlichen Gradienten der Abscheidung zwischen Versuchen und Simulation zeigt, dass der Temperatureinfluss im Modell nicht so stark ist wie in der Realität. Der schwächere Einfluss der Temperatur in der Simulation kommt unter anderem durch das nicht implementierte Temperaturprofil des Carbonators zustande.

Markierung 2 zeigt dieselbe Stelle wie Markierung 2 in Abbildung 14. Mit dem äquivalenten Makeup folgt diesmal die simulierte Abscheidung dem Verlauf der Anlage. Die kurzzeitige Makeup-Erhöhung wird von dem äquivalenten Makeup praktisch ignoriert, wie auch in Abbildung 15 zu sehen ist

Markierung 3 zeigt eine Phase, in der die Simulation und die Versuchsergebnisse parallel zueinander verlaufen; hier erzeugt der gegen 60 kg/h konvergierende äquivalente Makeup-Strom eine den Versuchen angepasste Reduzierung der Sorbensaktivität. Der Unterschied zwischen Simulation und Versuchsergebnissen wird hier nur durch die schlechtere Aktivität des in den Versuchen benutzten getemperten Materials verursacht. Die qualitative Abweichung der Simulationsergebnisse von den Versuchsergebnissen durch kurzzeitige Makeup-Erhöhungen wird durch das äquivalente Makeup ignoriert, ein Beispiel dafür ist Markierung 4.

Bei Markierung 5 ist der Einfluss des konstant steigenden äquivalenten Makeups im Vergleich zu den Versuchsergebnissen zu sehen. Mit dem äquivalenten Makeup konvergiert die simulierte Abscheideeffizienz langsamer gegen die tatsächliche Abscheideeffizienz als mit dem tatsächlichen Makeup-Strom. Die Anlagenstörungen bei Markierung 6 können mit dem äquivalenten Makeup sehr gut nachsimuliert werden und Simulationsergebnisse mit null Abscheidung werden komplett vermieden.

Die folgenden Diagramme zeigen die Simulationsergebnisse der kohlegefeuerten Versuche vom Februar 2012. Der betrachtete Zeitraum umfasst ca. 30 Stunden. Der FBR-code basiert auf den in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Gleichungen. Hierbei wurden zunächst Simulationen mit der von Sun veröffentlichten Korrelation der sich ändernden Reaktionsordnungen durchgeführt (vgl. Gleichung 23-26). Als Vergleich wurden die Versuche erneut mit der von Abanades beschriebenen Korrelation für die Umsatzrate simuliert (vgl. Gleichung 22). Um die Auswirkung des FBR-Codes auf die Simulation zu verdeutlichen, wurden die Versuche ebenfalls ohne Wirbelschichtmodell im Carbonator mit festen angenommenen Konversionen simuliert. Dargestellt werden hierbei jeweils die Abscheidung im Carbonator sowie die Gesamtabscheidung des Prozesses. Die Abscheidungsraten sind unterschiedlich, da zusätzlich zur Abscheidung im Carbonator noch das gesamte CO<sub>2</sub> aus der Kohleverbrennung im Calciner abgeschieden wird. Abbildung 16 zeigt die Simulationsergebnisse für die Kohlekampagne mit den von Sun beschriebenen Gleichungen für die Reaktionskinetik.

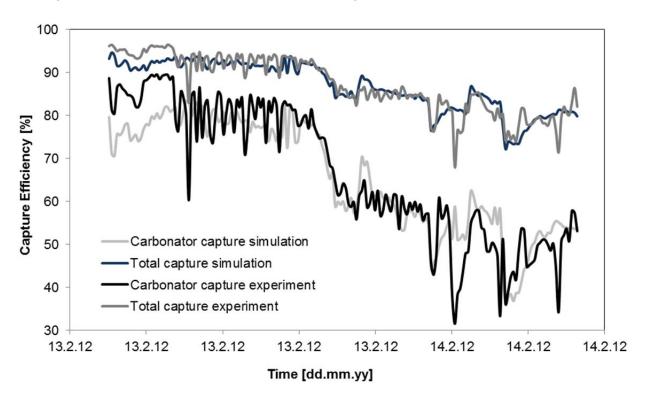


Abbildung 16: Abscheideeffizienz der kohlegefeuerten Versuche von Februar 2012 und der Simulation über die Versuchstage aufgetragen. Simulationen wurden mit äquivalentem Makeup und der Korrelation nach SUN durchgeführt. Annahme von 30 % vor und 40 % Asche nach Massenstromreduzierung.

Man kann erkennen, dass die Simulationen sehr gut mit den Messwerten übereinstimmen. Eine für die Prozesssimulation wichtige Randbedingung ist der Ascheanteil am umlaufenden Massenstrom. Da während der Versuche das Probenentnahmesystem der Versuchsanlage noch nicht ausgereift war, konnte keine sichere Erkenntnis über den Ascheumlauf erlangt werden. Aus diesem Grund wurde für die Simulation durch selektive Ascheausschleusung der Anteil der Asche am umlaufenden Massenstrom variiert. Da innerhalb der 30 Stunden mit hoher Wahrscheinlichkeit kein stationärer Betriebspunkt in Bezug auf den Ascheanteil erreicht werden konnte, wurde der Ascheanteil im System dynamisch angenommen und von 30% auf 40% gesteigert. Man sieht deutlich, dass es nach ca. 16 h zu einem generellen Abfall der Abscheidungen kommt. Der Grund dafür liegt im Rückgang der Schnecken-

förderung und des damit verbundenen umlaufenden Massenstroms. Außerdem wurde relativ lange kein Makeup in die Anlage gefahren. Die Reduzierung des Umlaufs und die schlechtere CO<sub>2</sub>-Abscheidung verringerte wiederrum die Temperatur im Carbonator, woraufhin auch die Reaktionsgeschwindigkeit gesunken ist. Außerdem wurde das Carbonator-Inventar durch die beschriebenen Effekte reduziert. Abbildung 17 und Abbildung 18 zeigen die Effekte, die für den generellen Rückgang der Abscheidung verantwortlich sind.

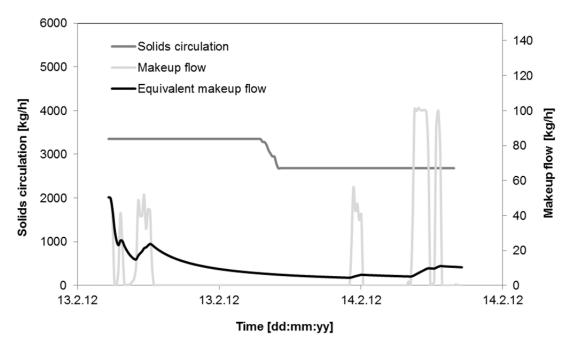


Abbildung 17: Umlaufender Massenstrom, eingebrachtes Makeup und äquivalenter Makeup Massenstrom für die kohlegefeuerten Versuche von Februar 2012

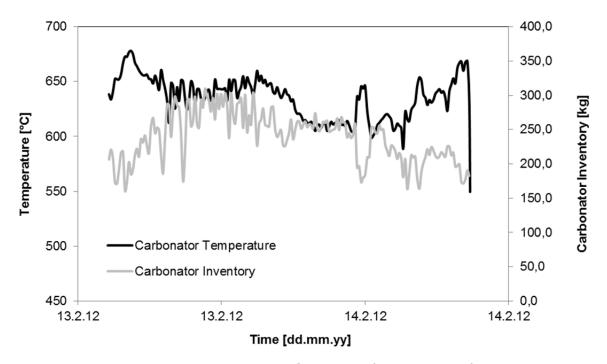


Abbildung 18: Temperatur und Inventar im Carbonator für die kohlegefeuerten Versuche von Februar 2012

Im Wirbelschichtcode ist für die theoretisch an der Reaktion teilnehmende Fraktion an Calciumoxid eine Korrelation hinterlegt (vgl. Gleichung 27), die vom umlaufenden Massenstrom, vom zugeführten Makeup und von kalksteinspezifischen Kenngrößen abhängig ist. Eine dieser Kenngrößen ist die Endreaktivität  $f_w$ , die für die Simulationen nach Vorgabe des Kalksteinlieferanten Rheinkalk auf 10 % festgesetzt wurde.  $F_w$  ist die molare Konversion des Calciumoxids nach einer großen Anzahl an Calcinierungs- und Carbonisierungszyklen. Je größer der Wert dieser Kenngröße, desto größer ist die theoretische an der Carbonisierungsreaktion teilnehmende Fraktion an Calciumoxid. Eine weitere Möglichkeit die molare Konversion des Kalksteins zu beeinflussen wäre gewesen, die Endreaktivität  $f_w$  zu erhöhen. In der Literatur sind ebenfalls Werte zwischen 15-20 % zu finden. Als Folge hätte man daraufhin den Ascheanteil verkleinern können.

In einer zweiten Simulation mit der Korrelation von Sun wurde die Asche dynamisch von 0 % auf 40 % erhöht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 zu sehen.

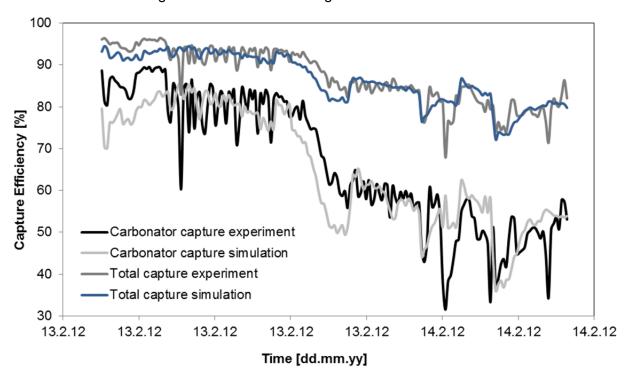


Abbildung 19: CO<sub>2</sub>-Abscheideeffizienzen der kohlegefeuerten Versuche von Februar 2012 und der Simulation über die Versuchstage aufgetragen. Simulationen wurden mit äquivalentem Makeup und der Korrelation nach SUN durchgeführt. Annahme einer dynamischen Ascheanhäufung von 0-40% über die Versuchszeit.

Die Ergebnisse sind für eine Simulation ebenfalls sehr passabel, allerdings verschlechtern sich die Simulationsergebnisse im Vergleich zu den in Abbildung 16 dargestellten Werten. Es fällt außerdem auf, dass sich die Gesamtabscheidungen zwischen Simulation und Versuch in beiden Fällen weniger stark unterscheiden, als die Abscheidungen im Carbonator. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass systembedingt eine große Wärmemenge für die Calcinierung bereitgestellt und demnach viel Kohle in das System eingebracht werden musste. Das Verhältnis zwischen abgeschiedenem  $CO_2$  im Carbonator und durch die Kohleverbrennung direkt abgeschiedenen  $CO_2$  im Calcinierer lag während der ausgewerteten 30 Stunden mehr auf der Seite des Calcinierers.

Als Vergleich wurden die Versuche ebenfalls mit der von Abanades veröffentlichten Umsatzrate aus Gleichung 22 simuliert. Hierbei wurde für die temperaturabhängige Reaktionskonstante  $k_s$  ein fester Wert eingesetzt. Dieser Wert wurde von Bhatia und Perlmutter veröffentlicht und gilt für 650 °C. Da sich die Temperatur im Carbonator, wie in Abbildung 18 zu sehen, allerdings verändert, kommt es hierbei zu einem zu erwartenden Fehler. Abbildung 20 zeigt die Simulationsergebnisse für die kohlegefeuerte Versuchskampagne. Die Simulationen wurden mit der Annahme einer dynamischen Aschezunahme von 10 % auf 20 % durchgeführt (die Simulationen mit mehr Asche und einer dynamischen Zunahme von 0 % auf 40 % zeigten größere Abweichungen).

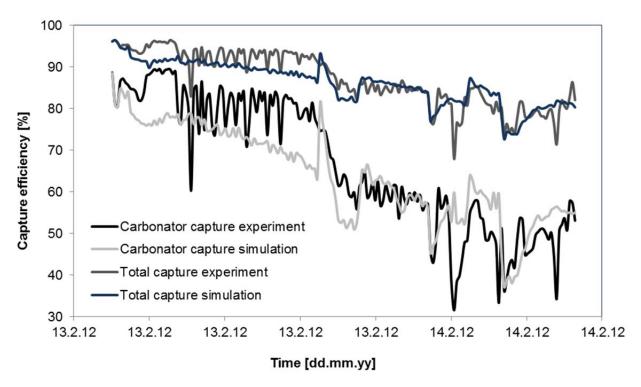


Abbildung 20: Abscheideeffizienz der kohlegefeuerten Versuche von Februar 2012 und der Simulation über die Versuchstage aufgetragen. Simulationen wurden mit äquivalentem Makeup und der Korrelation nach Abanades durchgeführt. Annahme von 10% vor und 20% Asche nach Massenstromreduzierung.

Man sieht einen deutlichen Rückgang der Übereinstimmung zwischen Versuch und Simulationsergebnissen. Die Trends und Schwankungen konnten durch die Sun-Korrelation wesentlich besser abgebildet werden. Man sieht allerdings direkt nach Rückgang der Schneckenförderung einen Bereich mit konstanter Temperatur, der gute Übereinstimmung zeigt.

Um den Einsatz des FBR-Codes zu legitimieren, wurde eine weitere Simulation der Kohle-kampagne durchgeführt, bei der die molare Konversion auf einen bestimmten Wert festgesetzt und der Wirbelschichtcode nicht eingesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 dargestellt. Die Simulationen wurden mit einer mittleren molaren Aktivität von 5 % und 10 % durchgeführt. Man sieht deutlich, dass das Verhältnis von eingebundenem CO<sub>2</sub> zu umlaufendem CaO zwischen den angesetzten Werten liegt. Außerdem wird klar erkennbar, dass die Messwerte ohne den Wirbelschichtcode nur vom generellen Trend her richtig nachsimuliert werden. Der Einsatz des FBR-Codes mit der Abbildung der hydrodyna-

mischen Verhältnisse einer zirkulierenden Wirbelschicht ist unmittelbare Voraussetzung für eine erfolgreiche Simulation der Versuchsergebnisse.

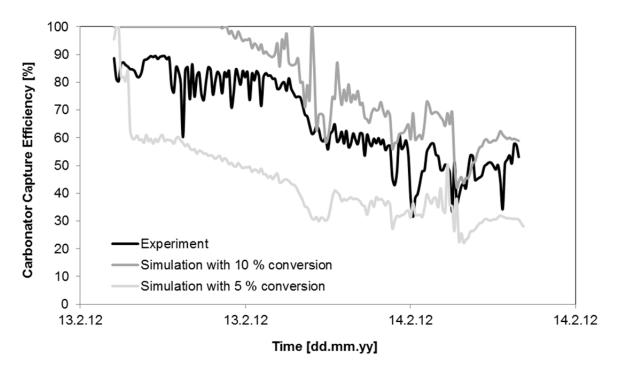


Abbildung 21: Abscheideeffizienz der kohlegefeuerten Versuche von Februar 2012 und der Simulation über die Versuchstage aufgetragen. Simulationen wurden ohne FBR-code durchgeführt und die molare Konversion wurde auf 5 % und 10 % festgesetzt. Konstanter Ascheanteil im System.

## 3.3 AP3 – Verwertung der Feststoffe in der Zementindustrie

Im Arbeitspaket 3 war die Frage zu klären, ob deaktiviertes Sorbens aus dem Carbonate-Looping-Prozess als alternativer Rohstoff für die Herstellung von Zementklinker zu verwerten ist. Im herkömmlichen Klinkerbrennprozess werden die Rohmaterialien Kalkstein, Ton und Kalkmergel in Steinbrüchen gewonnen und anschließend aufbereitet. Je nach Lagerstätte kann es erforderlich sein, dass der Rohmaterialmischung gewisse Korrekturstoffe wie z.B. Eisenoxidträger oder Siliciumdioxidträger zugefügt werden, um die gewünschte Rohmehlzusammensetzung zu erreichen. Für die Zusammensetzung von Rohmehlen aus deutschen Zementwerken können die folgenden Spannbreiten [25] angegeben werden (siehe *Tabelle* 2):

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung deutscher Zementrohmehle [25]

Bestandteil	Gehalt in M%				
	max.	Ø	min.		
CO <sub>2</sub>	38,0	34,5	31,0		
H <sub>2</sub> O	1,5	1,0	0,5		
CaO	45,0	42,5	40,0		
SiO <sub>2</sub>	16,0	14,0	12,0		
$Al_2O_3$	5,0	3,5	2,0		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	1,8	0,5		
MgO	2,5	1,0	0,5		
$Mn_2O_3$	0,4	0,05	0,02		
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,2	0,1		
$P_2O_5$	0,15	0,08	0,01		
K <sub>2</sub> O	1,2	0,7	0,2		
Na <sub>2</sub> O	0,25	0,10	0,01		
SO <sub>3</sub>	1,5	0,5	0,05		

Bei dem deaktivierten Sorbens aus dem Carbonate-Looping-Prozess handelt es sich in der Regel um teilweise oder überwiegend entsäuerte Kalksteine. Dieses Material könnte einen Teil der üblichen Rohmaterialmischung ersetzen. Die Tatsache, dass das Sorbens zum Teil bereits calciniert ist, würde bei einer Verwertung im Klinkerbrennprozess zu einer Verminderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen und zu einem geringeren Energieverbrauch führen.

Um die Verwertungsmöglichkeiten beurteilen und anschließend weiter untersuchen zu können, wurde die chemische Zusammensetzung von Proben aus der 1 MW-Versuchsanlage bestimmt. Zunächst wurden die Hauptkomponenten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (bzw. IR für CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O und Gravimetrie für Glühverlust) analysiert. Nachfolgend sind die Analysendaten von Proben aus der Messkampagne im Februar 2012 zusammengestellt, bei der die Feuerung des Calcinators mit Kohle erfolgte. In diesen Proben ist auch die Asche aus der Kohleverbrennung enthalten, die im Klinkerbrennprozess stofflich verwertet werden kann.

Die Probenahmen wurden an folgenden Stellen durchgeführt (siehe auch Abbildung 2):

- Calcinator (CFB 400)
- Carbonator (CFB 600)
- Filter nach Calcinator (Filter 400)
- Filter nach Carbonator (Filter 600)
- Calcinator Boden
- Carbonator Boden

Die Ergebnisse der Analysen sind in der nachfolgenden *Tabelle 3* zusammengestellt. Die in typischen Rohmehlen enthaltenen oxidischen Komponenten (siehe *Tabelle 2*) sind auch in den Sorbensproben enthalten. Je nach Probenahmestelle ist der Entsäuerungsgrad der Proben sehr unterschiedlich, was sich in den sehr verschiedenen CaO- und CO<sub>2</sub>-Gehalten bzw. den unterschiedlichen Glühverlusten zeigt.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung von Proben aus der Messkampagne im Februar 2012

Parameter	Einheit	Calcinator (CFB 400)	Calcinator Boden	Filter 400	Carbonator (CFB 600)	Carbonator Boden	Filter 600
Kohlendioxid	M%	41,7	13,5	5,59	5,68	16,6	8,82
Wasser	M%	0,42	1,53	1,93	0,26	0,56	1,44
Glühverlust	M%	42,1	15,0	7,52	5,94	17,1	10,3
Calciumoxid	M%	55,2	78,3	38,7	83,8	74,0	50,6
Silicium(IV)oxid	M%	0,77	2,90	31,8	4,45	2,34	23,1
Aluminiumoxid	M%	0,12	0,31	10,4	1,20	0,23	8,35
Eisen(III)oxid	M%	0,56	1,21	4,27	1,27	3,01	2,97
Magnesiumoxid	M%	0,55	0,67	1,34	0,89	0,75	1,27
Mangan(III)oxid	M%	0,02	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05
Titandioxid	M%	0,44	0,89	0,54	0,60	2,54	0,51
Phosphor(V)oxid	M%	0,01	0,02	0,09	0,02	0,02	0,08
Kaliumoxid	M%	0,01	0,01	1,20	0,03	0,01	1,00
Natriumoxid	M%	0,02	0,03	0,61	0,07	0,01	0,52
Natriumequivalent	M%	0,03	0,04	1,40	0,08	0,02	1,17
Sulfat als SO <sub>3</sub>	M%	0,04	0,50	2,80	2,27	0,33	1,18

Im Calcinator erfolgt die Freisetzung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>. In den untersuchten Proben zeigen sich die höchsten Entsäuerungsgrade allerdings erst bei Proben von der Probenahmestelle "Calcinator Boden". Die vergleichsweise hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalte in den Proben aus den Filtern sind höchstwahrscheinlich auf den Ascheanteil aus der Kohleverbrennung zurückzuführen.

Grundsätzlich sprechen die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen dafür, dass die Sorbentien im Klinkerbrennprozess verwertet werden können. Neben den oxidischen (Haupt)-Komponenten sind auch die Gehalte der Spurenelemente von Bedeutung bezüglich einer Beurteilung der Verwertungsmöglichkeiten. Erhöhte Einträge von Spurenelementen könnten u.U. die Kreisläufe im Ofensystem und damit auch die Emissionssituation beeinflussen. Darüber hinaus könnten erhöhte Einträge von Spurenelement auch Auswirkungen auf die Klinkermineralogie haben und die Bildung bestimmter Klinkerphasen beeinflussen. Über die üblichen Spurenelementgehalte von Rohmehlen liegen umfangreiche Daten vor [26]. In der nachfolgenden *Tabelle 4* sind die Gehalte eines typischen Rohmehls zusammengestellt.

Tabelle 4: Spurenelementgehalte (50%-Perzentil) von deutschen Rohmehlen in mg/kg [26]

Probe	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn
Rohmehl	5,30	0,32	4,70	25,0	13,0	0,03	228
Probe	Ni	Pb	Sb	Sn	TI	V	Zn

In den aus der Carbonate-Looping-Versuchsanlage ausgeschleusten Sorbensproben wurden die in der nachfolgenden *Tabelle 5* zusammengestellten Spurenelementgehalte gefunden.

Tabelle 5: Spurenelementgehalte von Proben aus der Messkampagne im Februar 2012

Element	Einheit	Calcinator (CFB 400)	Calcinator Boden	Filter 400	Carbonator (CFB 600)	Carbonator Boden	Filter 600
As	mg/kg	< 1,00	< 1,00	1,60	< 1,00	< 1,00	2,53
Cd	mg/kg	0,09	0,22	0,86	0,13	0,25	0,27
Со	mg/kg	< 0,10	4,47	8,08	2,62	3,00	7,33
Cr	mg/kg	< 1,00	65,3	217	17,0	9,39	77,1
Cu	mg/kg	5,42	5,00	26,6	7,40	6,04	31,2
Hg	mg/kg	< 0,02	< 0,02	0,23	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Mn	mg/kg	149	222	305	252	218	311
Ni	mg/kg	11,5	20,2	44,9	28,2	20,1	41,2
Pb	mg/kg	1,77	3,15	12,8	< 0,50	4,62	7,86
Sb	mg/kg	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00
Sn	mg/kg	3,23	5,52	11,4	3,83	6,20	< 2,00
TI	mg/kg	< 0,20	< 0,20	0,43	< 0,20	< 0,20	< 0,20
V	mg/kg	1,73	11,7	131	31,0	19,0	112
Zn	mg/kg	3,80	17,6	81,0	34,7	14,5	80,2

Ergänzend dazu sind in der nachfolgenden *Tabelle 6* noch die Spurenelementgehalte des Kalksteins (Make-Up-Material) und der bei den Versuchen eingesetzten kolumbianischen Kohle zusammengestellt. Die Bestimmungen wurden mit ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) bzw. AAS (Atomabsorptionsspektrometrie) durchgeführt.

Tabelle 6: Spurenelementgehalte des in der Versuchsanlage verwendeten Kalksteins und der Kohle

Element	Einheit	CaCO₃ (Ausgangsmaterial)	Kohle "El Cerrejón"
As	mg/kg	< 1,00	2,44
Cd	mg/kg	0,12	0,29
Со	mg/kg	4,08	37,1
Cr	mg/kg	7,02	8,71
Cu	mg/kg	3,89	7,08
Hg	mg/kg	1,43	0,28
Mn	mg/kg	150	82,6
Ni	mg/kg	30,8	13,0
Pb	mg/kg	3,79	2,10
Sb	mg/kg	< 1,00	< 1,00
Sn	mg/kg	< 2,00	< 2,00
TI	mg/kg	< 0,20	< 0,20
V	mg/kg	1,85	25,6

Die Analysenergebnisse zeigen, dass in den meisten Fällen keine signifikant erhöhten Spurenelementgehalte festgestellt wurden. Lediglich die Gehalte von einzelnen Elementen in einzelnen Proben (z.B. Hg-Gehalt im Kalkstein) machen eine weitergehende Überwachung des Rohmehls erforderlich. Es ist aber anzunehmen, dass sich innerhalb der Anlage an dem umlaufenden Sorbensmaterial Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge der Spurenelemente abspielen, zumindest bei den leichter flüchtigen und mittelflüchtigen Komponenten. Durch die Abkühlung des Gas- und Materialstroms in den Filtern kommt es zur Kondensation von Spurenelementen und damit zu einem Anreicherungseffekt in den Filterproben. Beispielsweise zeigen die Spurenelementgehalte an den Probenahmestellen des Calcinators stets eine Anreicherung bei den Proben des zugehörigen Filters. Abgesehen davon sind wahrscheinlich auch die Partikeleigenschaften für einen solchen Effekt mitverantwortlich, da in feineren Kornfraktionen mit einer Anreicherung der Spurenelemente zu rechnen ist.

Die nachfolgenden *Abbildungen 22* und *23* zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Sorbensproben. Man erkennt die makroporöse (Porendurchmesser > 50 nm) Struktur der Sorbensmaterialien, durch die eine große innere Oberfläche gebildet wird.

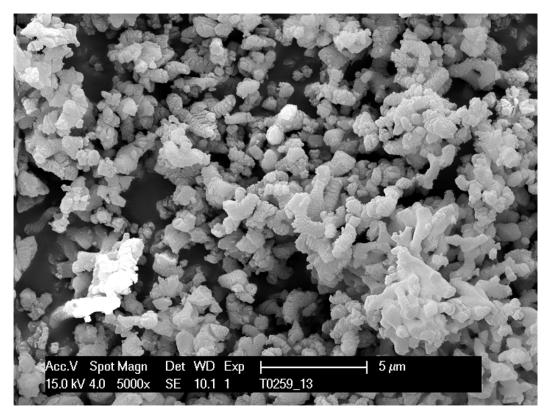


Abbildung 22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe "Carbonator"

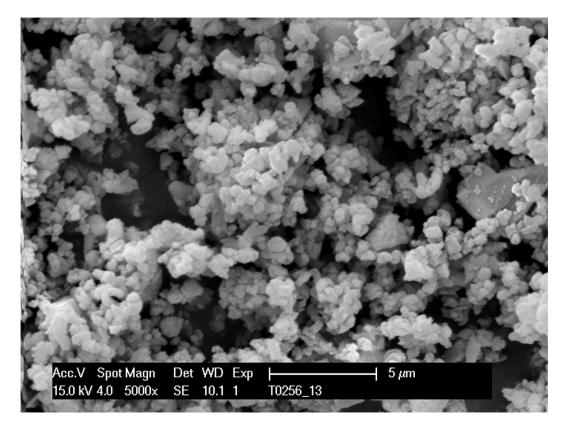


Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe "Calcinator Boden"

In *Abbildung 24* ist die Korngrößenverteilung der Sorbensproben dargestellt. Für die am Calcinator und Carbonator genommenen Proben zeigte sich ein ähnlicher Verlauf, während die an den Filtern genommenen Proben deutlich feiner sind. Bei der lasergranulometrischen Untersuchung der Proben ergaben sich die in *Tabelle 7* dargestellten Lageparameter x' und Steigungsmaße n.

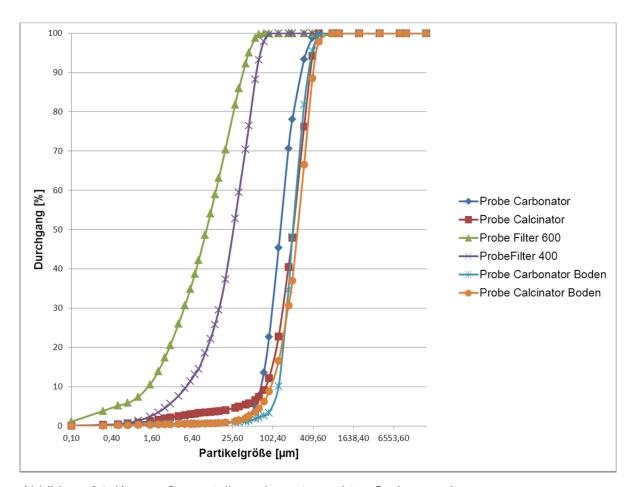


Abbildung 24: Korngrößenverteilung der untersuchten Sorbensproben

Tabelle 7: Feinheitsparameter der RRSB-Funktion der untersuchten Proben

Probe	Dichte [g/cm³]	Lageparameter x' [µm]	Steigungsmaß n
Probe "Carbonator"	3,12	158,4	2,57
Probe "Calcinator"	2,72	540,0	0,89
Probe "Filter 600"	2,74	15,47	0,91
Probe "Filter 400"	2,53	33,85	1,25
Probe "Carbonator Boden"	3,05	228,62	3,38
Probe "Calcinator Boden"	2,96	285,24	2,05

#### 3.4 AP4 – Laborversuche mit Klinkerbrand

#### 3.4.1 Brennen von Zementklinker

Die chemische Zusammensetzung der Sorbens-Proben aus dem Carbonat-Looping-Prozess zeigte, dass das deaktivierte Sorbens als alternatives Rohmaterial im Klinkerbrennprozess verwertet werden könnte. Portlandzementklinker enthält die in *Tabelle 8* angegebenen chemischen Bestandteile, angegeben in oxidischer Form. Neben dem Calciumoxid als Hauptkomponente sind SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie weitere oxidische Komponenten in kleineren Prozentanteilen im Klinker enthalten.

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung (Angaben in oxidischer Form) von Portlandzementklinker nach Duda [27]

Komponente	Massenanteil [%]	Komponente	Massenanteil [%]
CaO	58 – 67 %	TiO <sub>2</sub>	0 – 0,5 %
SiO <sub>2</sub>	16 – 26 %	MgO	1 – 5 %
$Al_2O_3$	4 – 8 %	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0 – 1%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 – 5 %	SO₃	0,1 – 2,5 %
$Mn_2O_3$	0 – 3 %	$P_2O_5$	0 – 1,5 %
Glühv	/erlust	0,5 –	- 3 %

Um bei den Laborversuchen mit Klinkerbrand eine geeignete Zusammensetzung der Rohmaterialmischungen zu erreichen, mussten den Sorbens-Proben Korrekturstoffe zugesetzt werden, und zwar Eisenoxid-Träger, Siliciumoxid-Träger und Aluminiumoxid-Träger. Dazu wurden Microsilica (Nebenprodukt bei der Herstellung von Ferrosilicium, SiO<sub>2</sub>-Gehalt ca. 98%), Eisen(III)oxid, und Aluminiumhydroxid zugefügt und daraus folgende Rohmehlmischungen hergestellt:

Tabelle 9: Rohmehlmischungen (RM A bis D) für die Klinkerbrände

Komponente	Rohmehlmischungen				
	"RM A" (mit Probe "Calcinator Boden")	"RM B" (mit Probe "Carbonator Boden")	"RM C" (mit Probe "Calcinator")	"RM D" (mit Probe "Carbonator")	
	Einwaagen in [g]				
Sekundärrohstoff	169,4	179,3	238,3	158,3	
Microsilica	37,3	38,0	40,8	35,1	
Aluminiumhydroxid	14,5	14,7	15,0	12,0	
Eisenoxid	11,1	7,7	12,5	11,2	

Die Mischungen wurden in einer Porzellanschale innig vermengt und mit Wasser angeteigt. Anschließend wurde die Mischung ca. einen Tag bei 40°C im Trockenschrank getrocknet. Danach wurde der resultierende Kuchen (siehe *Abbildung 25* grob gebrochen und die Bruchstücke ("Granalien") in Platintiegel eingefüllt. Durch diese Vorgehensweise lassen sich vergleichbare Granalien wie bei der Verwendung eines Granuliertellers herstellen.



Abbildung 25: Getrockneter "Kuchen" der Rohmaterialmischung

Anschließend wurden die Tiegel in einen Laborofen überführt (siehe *Abbildung 26*) und die Laborklinker gebrannt. Nach Ende des Brennprozesses wurden die Proben mit Luft abgekühlt. Die Brennbedingungen sind in *Tabelle 10* zusammengestellt.



Abbildung 26: Laborofen zur Herstellung der Laborklinker (Labor-Hochtemperaturofen LHT807GN1G, Fa. Nabertherm)

Tabelle 10: Aufheizprogramm zur Herstellung der Laborklinker

	Endtemperatur	Aufheizrate	Dauer
Aufheizen auf 900°	900°C	1.600°C/h	
konstant	900°C		30 min
Aufheizen auf 1.450°C	1.450°C	600°C/h	
konstant	1.450°C		60 min

Die bei dieser Vorgehensweise resultierenden Klinkergranalien sind in *Abbildung 27* dargestellt. Die hergestellten Klinkerproben wurden anschließend auf ihre Phasenzusammensetzung untersucht.





Abbildung 27: Im Laborofen gebrannte Klinkergranalien (links: Granalien in Platintiegeln)

#### 3.4.2 Charakterisierung der Zementklinker

Beim Brennen des Zementklinkers wird die Rohmaterialmischung auf Temperaturen bis ca. 1.450°C zum Sintern erhitzt und die so genannten Klinkerphasen gebildet. Dabei handelt es sich um Calciumsilikate und Calciumaluminate, die dem Zement seine charakteristischen Eigenschaften bei der hydraulischen Erhärtung geben. Alit, Belit, Aluminat und Ferrit sind die Hauptgemengeanteile eines üblichen Portlandzementklinkers. Alit und Belit (ursprünglich aus der Mikroskopie stammende Bezeichnung für Calciumsilikate des Klinkers, die immer geringe Mengen Aluminium-, Eisen und Magnesiumoxid enthalten) entstehen im Wesentlichen durch Festkörperreaktionen und liegen bei der Sintertemperatur auch im festen Zustand vor. Dagegen ist die Grundmasse bei diesen Temperaturen geschmolzen und kristallisiert beim Abkühlen in Form der sekundären Phasen, vorwiegend als Aluminat und Ferrit, aus.

Tricalciumsilikat  $(C_3S)$  ist die wichtigste Klinkerphase und maßgeblich für die Festigkeit des Zementsteins verantwortlich. Das kalkärmere Dicalciumsilikat  $(C_2S)$  erhärtet ebenfalls hydraulisch, jedoch wesentlich langsamer als das  $C_3S$ , und erreicht nach längerer Zeit die gleichen oder sogar höhere Festigkeiten. Im Calciumaluminatferrit  $(C_2(A,F))$ ist der größte Teil des im Klinker enthaltenen Eisenoxids und ein Teil des Aluminiumoxids gebunden. Zur hydraulischen Erhärtung trägt das Calciumaluminatferrit nur wenig bei. Im Tricalciumaluminat  $(C_3A)$  ist der größere Anteil des Aluminiumoxids gebunden. In Verbindung mit den Silikaten erhöht das  $C_3A$  die Frühfestigkeit des Zements. Nebenbestandteile des Zementklinkers sind das freie CaO (Freikalk) und das freie MgO (Periklas). Bei der Reaktion mit Wasser bilden sich daraus die Hydroxide  $Ca(OH)_2$  und  $Mg(OH)_2$ , die für das Kalk- und Magnesiumtreiben verantwortlich sind. Zur Verhinderung des Magnesiatreibens ist in der deutschen Zementnorm der MgO-Gehalt auf maximal 5% begrenzt.

Für die Phasenzusammensetzung von Zementklinkern können die in *Tabelle 11* angegebenen Spannbreiten genannt werden.

Tabelle 11: Phasenzusammensetzung von Zementklinkern [28]

Klinkerphase	Kurzbezeichnung	Gehalte in [M%]		6]
		hoch	mittel	niedrig
Tricalciumsilicat (Alit)	C <sub>3</sub> S	80	63	45
Dicalciumsilicat (Belit)	C <sub>2</sub> S	32	16	0
Calciumaluminatferrit	C <sub>2</sub> (A,F)	14	8	4
Tricalciumaluminat	C <sub>3</sub> A	15	11	7
Freies CaO (Freikalk)		3	1	0,1
Freies MgO (Periklas)		4,5	1,5	0,5

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der hergestellten Laborklinker wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) bestimmt. Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen sind in der nachfolgenden *Tabelle 12* zusammengestellt. Die Bezeichnung der Klinker (Klinker A bis D) entspricht der Bezeichnung der zugehörigen Rohmehlmischungen.

Tabelle 12: Phasenzusammensetzung der Laborklinker gemäß Röntgenbeugungsanalyse

Parameter	Einheit	Klinker "A"	Klinker "B"	Klinker "C"	Klinker "D"
Alit (C <sub>3</sub> S)	[%]	62,3	59,3	62,0	57,4
Belit (C <sub>2</sub> S)	[%]	13,5	16,4	10,4	20,4
C <sub>3</sub> A kub.	[%]	2,2	5,7	1,5	1,4
C <sub>3</sub> A orth.	[%]	< 1	3,8	1,1	-
C <sub>2</sub> (A,F)	[%]	16,5	12,5	16,8	14,2
Freikalk	[%]	3,9	0,7	7,7	3,8
Periklas	[%]	< 0,3	Spuren	Spuren	-
Quarz	[%]	< 0,3	-	Spuren	-
Calcit	[%]	0,6	-	< 0,5	1,4
Gips	[%]	-	-	-	< 0,5
Anhydrit	[%]	-	-	-	0,7
Rückstand nach MS-Aufschluss *	[%]	20,2	22,9	20,1	21,6

<sup>\*</sup> Methanol/Salicylsäure (MS)-Aufschluss: Silikatphasen und Freikalk werden gelöst

Es ist erkennbar, dass die wichtigsten Klinkerphasen Alit und Belit im üblichen Umfang gebildet wurden (vergleiche mit *Tabelle 11*). Auch der Gehalt an Calciumaluminatferrit liegt annähernd im üblichen Bereich. Die Gehalte an Calciumaluminat und auch an Freikalk liegen bei diesen Proben z.T. nicht im üblichen Rahmen, doch wäre dies wahrscheinlich durch eine Optimierung des Brennvorgangs in dem Laborofen zu korrigieren. Eine Übersicht über die Röntgendiffraktogramme der Laborklinker zeigt die nachfolgende *Abbildung 28*.

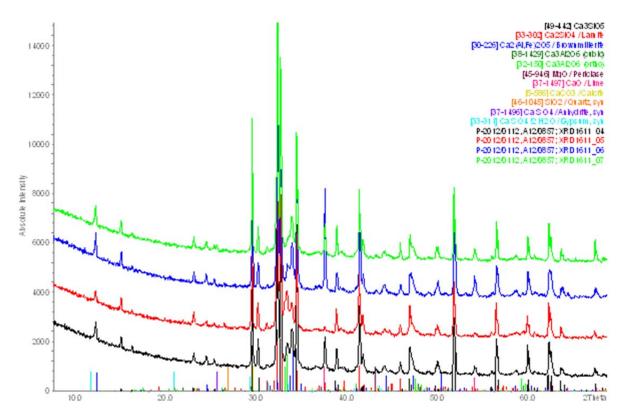


Abbildung 28: Röntgendiffraktogramme der Klinker A (schwarz), B (rot), C (blau) und D (grün)

Anschließend wurden von den hergestellten Klinkergranalien angeätzte Anschliffe hergestellt und diese danach lichtmikroskopisch untersucht, um das Klinkergefüge zu charakterisieren. Die folgenden *Abbildungen 29* bis *31* zeigen beispielhaft lichtmikroskopische Aufnahmen des Laborklinkers "B". Dabei zeigt sich ein typisches alitreiches Gefüge mit geringen Gehalten an Belit und Freikalk (siehe *Abbildung 29*). In *Abbildung 30* ist erkennbar, dass vereinzelt auch Ca-reiches Material enthalten ist (Freikalknester), das eventuell aus der sekundären Rohmaterialkomponente stammt. Dieses Phänomen ist für einen technischen Klinker nicht ungewöhnlich und schränkt die weitere Verwendung des Klinkers nicht ein. In Abbildung 31 zeigt sich ein differenziertes Bild einer Grundmasse mit den Phasen C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF.

Insgesamt zeigen die klinkermikroskopischen Untersuchungen, dass neben der chemischmineralogischen Zusammensetzung auch das Klinkergefüge einem technischen Portlandzementklinker entspricht.

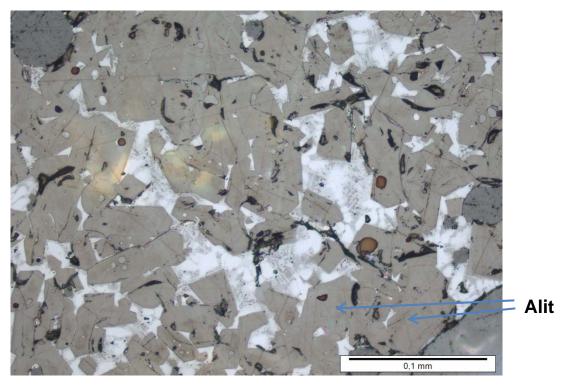


Abbildung 29: Anschliff des Laborklinkers "B"; Alit mit im Gefüge verteiltem Freikalk

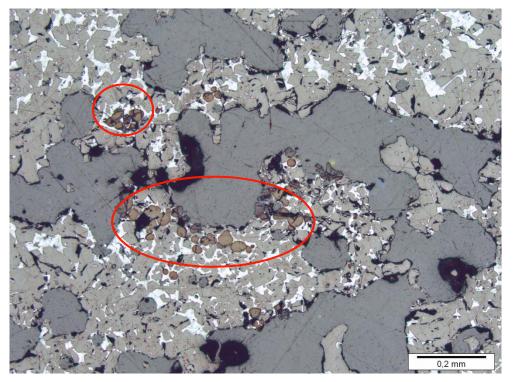


Abbildung 30: Anschliff des Laborklinkers "B"; Freikalknester rot markiert

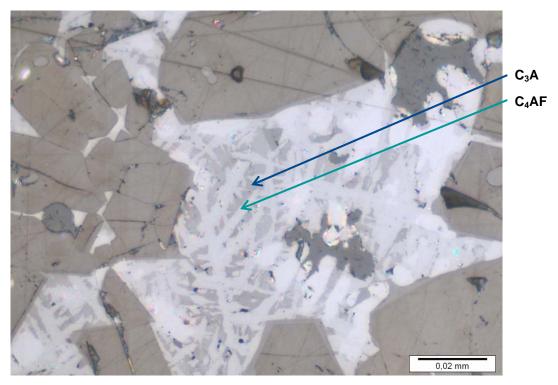


Abbildung 31: Anschliff des Laborklinkers "B"; gröber körnig ausgebildete Grundmasse mit C₄AF als dominierender Phase

# 3.4.3 Herstellung von Laborzementen

Aus den hergestellten Laborklinkern sollten Laborzemente mit einer mittleren Mahlfeinheit hergestellt werden, die üblicherweise im Bereich zwischen 2.800 und 4.000 cm²/g liegt (Oberfläche nach Blaine). Dazu wurden die Laborklinker mit 3% Sulfatträger (Gemisch aus Anhydrit und Halbhydrat) gemischt und in einer Laborkugelmühle (siehe *Abbildung 32*) auf eine spezifische Oberfläche von ca. 3.400 cm²/g (Zielwert) aufgemahlen. Insgesamt wurden auf diese Weise jeweils ca. 400 g eines Laborzements hergestellt.



Abbildung 32: Laborkugelmühle zur Mahlung von Laborzementen (Stahlzylinder mit Mahlkugeln auf einer Rollbank)

Nach der Mahlung wurde die spezifische Oberfläche nach Blaine bestimmt (siehe *Tabelle 13*). Die hergestellten Zemente wurden nach den als Ausgangsstoff verwendeten Klinkern benannt.

Tabelle 13: spezifische Oberfläche nach Blaine und Reindichte der Laborzemente

	spez. Oberfläche [cm²/g]	Reindichte [g/cm³]
Zement "Klinker A"	3.400	3,22
Zement "Klinker D"	3.250	3,23

# 3.4.4 Untersuchungen der Laborzemente

Auf Grund der begrenzten Menge der hergestellten Laborzemente konnten keine umfangreichen Untersuchungen der Zementeigenschaften durchgeführt werden. Auch die Aufgabenstellung des Projekts erforderte keine vollständige Charakterisierung der Laborzemente oder eine Prüfung mehrerer Normenanforderungen. Daher wurden nur Druckfestigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurden kleine Mörtelprismen mit den Abmessungen 1,5 cm x 1,5 cm x 6 cm hergestellt (so genannte "Miniprismen") (siehe Abbildung 32). Die Rezeptur der Mörtel sowie die Herstellung und Lagerung der Prismen erfolgte gemäß der Norm DIN EN 196-1. Entgegen den Normenanforderungen wurden hier jedoch Gerätschaften und Prüfapparaturen eingesetzt, die an die kleinere Größe der Miniprismen (Normprismen: 4 cm x 4 cm x 16 cm) angepasst waren.



Abbildung 32: Miniprismen für Druckfestigkeitsuntersuchungen

Für einen Zement der Festigkeitsklasse 42,5 N müssen die in *Tabelle 14* angegebenen Druckfestigkeiten erreicht werden.

Tabelle 14: Anforderungen nach DIN EN 197-1 [29]

Festigkeitsklasse	Druckfestigkeit [MPa]		
	Anfangsfestigkeit 2 d	Normfestigkeit 28 d	
42,5 N	≥ 10,0	≥ 42,5	≤ 62,5

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsmessungen der Laborklinker (siehe *Tabelle 15*) zeigen, dass z.B. die Anforderungen nach DIN EN 197-1 [29] an einen CEM I-Zement der Druckfestigkeitsklasse 42,5 N erfüllt werden.

Tabelle 15: Ergebnisse der Druckfestigkeitsmessungen

Bezeichnung des Klinkers	Druckfestigkeit [MPa]	
	2 d	28 d
Zement "Klinker A"	24,2	54,3
Zement "Klinker D"	19,5	50,5

Auch diese Untersuchungen zeigen, dass bei Verwertung von deaktiviertem Sorbens im Klinkerbrennprozess auch Zemente hergestellt werden können, die bestimmte Mindestanforderungen wie z.B. eine ausreichende Druckfestigkeit aufweisen.

# 3.5 AP5 – Modellierung des Zementklinkerbrennprozesses

## 3.5.1 Beschreibung des Prozessmodells

Der Einsatz des deaktivierten Sorbens aus dem Carbonate-Looping-Prozess im Klinkerbrennprozess mit einem praxisorientierten Computermodell untersucht, mit dem der Anlagenbetrieb einer Zementofenanlage realistisch nachgebildet werden kann [30-35]. Das Modell beschreibt den Klinkerbrennprozess von der Ofenmehlaufgabe bis zum Austritt des Klinkers aus dem Kühler und besteht aus Teilmodellen für die Anlagenkomponenten Vorwärmer, Calcinator, Bypass, Drehrohrofen und Rostkühler. Weiterhin können auch die Anlagenteile des äußeren Kreislaufs, d. h. Verdampfungskühler, Rohmahlanlage und Staubabscheider, einbezogen werden. Alle Einzelmodelle können rechnerisch miteinander verbunden werden (siehe *Abbildung 34*). Damit ist es möglich, einen stationären Zustand für die gesamte Drehofenanlage zu beschreiben. Aufgrund des modularen Aufbaus können unterschiedliche Anlagenschaltungen vergleichsweise leicht und flexibel rechnerisch nachgebildet werden.

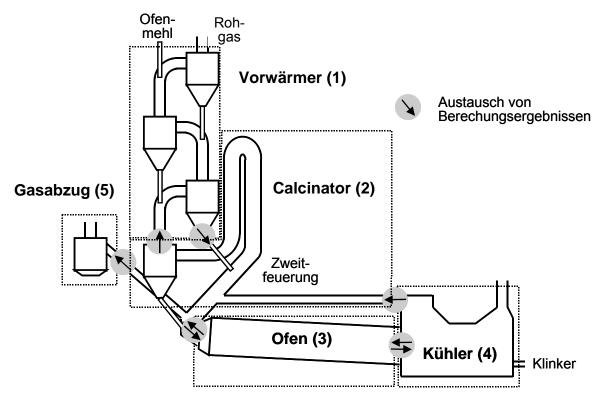


Abbildung 34: Modularer Aufbau des verfahrenstechnischen Prozessmodells in Bilanzräume und Berechnungsreihenfolge

Ebenso können die einzelnen Anlagenteile geometrisch definiert werden, so dass unterschiedliche Anlagengrößen abgebildet werden können. Die Berechnungen selbst umfassen die Energie- und Stoffbilanzen für die Brenngut-, Staub- und Gasflüsse. Dabei werden neben der Verbrennungsrechnung der Brennstoffe und der Wärmeübertragung auch die relevanten chemisch-mineralogischen Feststoffreaktionen und die Gasphasenreaktionen sowie Gas-Feststoff-Reaktionen berücksichtigt. Als Ergebnis liefern die Berechnungen umfangreiche Prozessgrößen wie Massen- und Volumenströme sowie deren Zusammensetzungen einschließlich der Klinkerzusammensetzung, Gas- und Feststofftemperaturen und Wärmeverluste sowie den spezifischen Energiebedarf zum Brennen des Klinkers.

Um die Effekte zu quantifizieren, wird ein Referenzzustand festgelegt. Dieser Zustand spiegelt einen stabilen und ausgewogenen Ofenbetrieb wieder, dem sich während der Simulationen wieder angenähert werden soll. Dieses betrifft insbesondere ein optimales Temperaturprofil mit Sintertemperaturen von 1.450°C und einen Vorentsäuerungsgrad von 95% im Ofeneinlauf.

Ausgangspunkt der Betrachtungen bildet eine sogenannte BAT-Ofenanlage (Best Available Techniques) mit einem spezifischen Energiebedarf von ca. 3.000 kJ/kg Klinker bei einer mittleren Produktionskapazität von 3.000 t/d. Die Anlagenschaltung sieht einen fünfstufigen Vorwärmer, Calcinator mit Tertiärluftleitung, Drehrohrofen und Rostkühler vor. Als Referenzbrennstoff wird Steinkohlestaub angenommen. Die in der Simulation hinterlegte Zusammensetzung des Brennstoffs und des Rohmaterials wurde aus unterschiedlichen Analysenergebnissen berechnet, so dass eine mittlere virtuelle Zusammensetzung erzeugt wurde.

# 3.5.2 Rohmehlzusammensetzung bei unterschiedlichen Substitutionsraten

Für die chemische Zusammensetzung des alternativen Rohmaterials wurden die Analysendaten der Probe "Carbonator Boden" eingesetzt, siehe Tabelle 16:

Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung des alternativen Rohmaterials

Probe: "Carbonator Boden"					
Komponente	Gehalt [M%]		Komponente	Gehalt [M%]	
CaO	78,3		$P_2O_5$	0,02	
SiO <sub>2</sub>	2,9		SO <sub>3</sub>	0,5	
$Al_2O_3$	0,3		TiO <sub>2</sub>	0,9	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2				
MgO	0,7		CO <sub>2</sub>	13,5	
K <sub>2</sub> O	0,01		H <sub>2</sub> O	1,5	
Na <sub>2</sub> O	0,03		Glühverlust	15,0	
$Mn_2O_3$	0,04				

Für das "Standardrohmaterial" wurde die im Prozessmodell hinterlegte chemische Zusammensetzung verwendet. Damit ergeben sich bei Substitutionsraten von 0, 10, 30 und 50% (d.h. Anteile des alternativen Rohmaterials/Sorbens im Rohmehl) die in *Tabelle 17* zusammengestellten Rohmehlzusammensetzungen.

Tabelle 17: Rohmehlzusammensetzungen bei unterschiedlichen Substitutionsraten

Komponente / Parameter	Substitutionsrate			
	0%	10%	30%	50%
CaO	42,29	44,67	49,25	53,82
SiO <sub>2</sub>	13,57	14,41	15,89	17,31
$Al_2O_3$	3,50	3,59	3,92	4,39
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,06	0,06	0,06
$P_2O_5$	0,04	0,04	0,04	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	2,16	2,34	2,62
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,05	0,05	0,05
MgO	1,33	1,24	1,06	0,88
SO <sub>3</sub>	0,53	0,53	0,52	0,52
S <sup>2-</sup>	0,05	0,05	0,05	0,05
K <sub>2</sub> O	0,76	0,69	0,56	0,42
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,06	0,08	0,11
CI	0,01	0,01	0,01	0,01
С	0,10	0,10	0,10	0,10
H <sub>2</sub> O	1,0	1,0	1,0	1,0
CO <sub>2</sub>	34,64	31,34	25,07	18,62
Glühverlust	35,64	32,34	26,07	19,62
Summe	100	100	100	100
Kalksteinanteil (Material aus Steinbruch)	0,92	0,79	0,55	0,30
Bauxit *	0,01	0,01	0,03	0,05
Eisenoxid *	0,02	0,02	0,02	0,01
Sand *	0,06	0,07	0,11	0,13
alternatives Rohmaterial (Sorbens)	0,00	0,10	0,30	0,50

<sup>\*</sup> Korrekturstoffe

Mit zunehmendem Anteil des alternativen Rohmaterials geht der Bedarf an dem herkömmlichen Rohmaterial aus dem Steinbruch zurück. Gleichzeitig erhöht sich aber auch der Bedarf an Korrekturstoffen wie Bauxit (Aluminiumoxidträger), Eisenoxid und Sand, um die festgelegte Rohmehlzusammensetzung zu erreichen (siehe *Abbildung 35*).

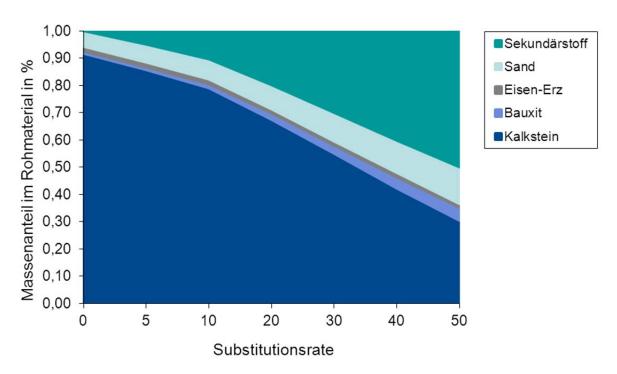


Abbildung 35: Anteile des herkömmlichen und des alternativen Rohmaterials sowie der Korrekturstoffe

#### 3.5.3 Auswirkungen des alternativen Rohmaterials auf den Ofenbetrieb

Würde man bei den unterschiedlichen Substitutionsraten die Ofenmehlaufgabe konstant lassen, d.h. in diesem Fall bei ca. 200 t/h, so ergäben sich die in *Tabelle 18* zusammengestellten Auswirkungen auf den Ofenbetrieb. Die Betrachtungen beschränken sich auf Substitutionsraten bis 30%, da bei höheren Anteilen keine Berechnungsergebnisse mehr geliefert werden.

Tabelle 18: Betriebsdaten der Ofenanlage bei unterschiedlichen Substitutionsraten (0 / 10 / 30 %) und bei gleichbleibender Aufgabe von Ofenmehl (ca. 200 t/h)

Betriebsdaten	Einheit	0%	10%	30%
Rohmehl ohne alternatives Rohmaterial	[kg/h]	200.025	180.022	140.017
alternatives Rohmaterial / Sorbens	[kg/h]	0	20.003	60.008
Klinker	[kg/h]	125.430	131.556	142.971
Vorentsäuerungsgrad im Ofenmehl	[%]	0	11,1	35,5
Vorentsäuerungsgrad im Ofeneinlauf	[%]	93,0	94,3	98,4
Brennstoffmenge Hauptfeuerung	[kg/h]	5.370	5.625	6.580
Brennstoffmenge Calcinatorfeuerung	[kg/h]	8.520	7.290	4.380
spezifischer Brennstoffenergiebedarf	[kJ/kg Klinker]	3.007	2.665	2.081
spezifische CO <sub>2</sub> -Emissionen	[kg CO <sub>2</sub> /kg Klinker]	0,816	0,712	0,537

Bei gleichbleibender Ofenmehlaufgabe und ansteigendem Anteil von entsäuertem Rohmaterial (Sorbens) nimmt die die Klinkerproduktion zu, und zwar von ca. 125 t/h auf 143 t/h. Gleichzeitig kann die Brennstoffmenge für die Calcinatorfeuerung deutlich reduziert werden

und auch die insgesamt benötigte Brennstoffmenge wird geringer. Die Abnahme des Brennstoffenergiebedarfs bzw. der spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen ist in den nachfolgenden *Abbildungen 36* und *37* dargestellt.

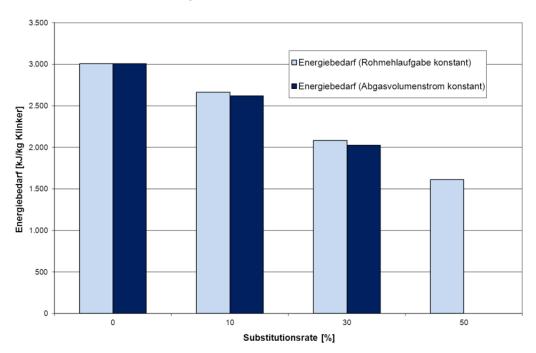


Abbildung 36: spezifischer Brennstoffenergiebedarf bei unterschiedlichen Substitutionsraten (Berechnungen für unterschiedliche Voraussetzungen: Rohmehlaufgabe konstant oder Abgasvolumenstrom konstant)

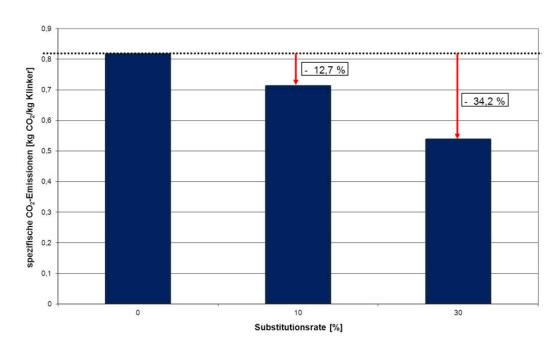


Abbildung 37: spezifische CO<sub>2</sub>-Emissionen bei unterschiedlichen Substitutionsraten

Die Brennstoffaufteilung zwischen Hauptfeuerung und Calcinatorfeuerung ändert sich mit zunehmender Substitutionsrate deutlich: der Anteil des Brennstoffs in der Calcinatorfeuerung nimmt deutlich ab (bedingt durch den hohen Entsäuerungsgrad des sekundären Rohmaterials), während der Brennstoffanteil der Hauptfeuerung etwas zunimmt.

Eine ansteigende Substitutionsrate hat auch außerdem Auswirkungen auf den Ofenbetrieb und führt zu einem veränderten Temperaturprofil. Ein zunehmender Anteil des sekundären Rohmaterials führt zu einer Erhöhung der maximalen Gastemperaturen in der Sinterzone um bis zu 50°C (siehe *Abbildung 38*). In diesem Fall wäre zu untersuchen, ob es zu nachteiligen Auswirkungen auf das Feuerfestmaterial kommt. Richtung Ofeneinlauf kommt es insbesondere bei einer 30%igen Substitutionsrate einem deutlichen Temperaturanstieg. Dies könnte Auswirkungen auf die Bildung bestimmter Ansätze haben, die möglicherweise in den unteren Bereich des Vorwärmers verschoben wird und dort zu Verstopfungen führen könnten. Bei einer hohen Substitutionsrate weist das in den Ofen eintretende Material einen hohen Entsäuerungsgrad auf, wodurch es auch zu einem Anstieg der Materialtemperatur in der Nähe des Ofeneinlaufs kommt (siehe *Abbildung 39*).

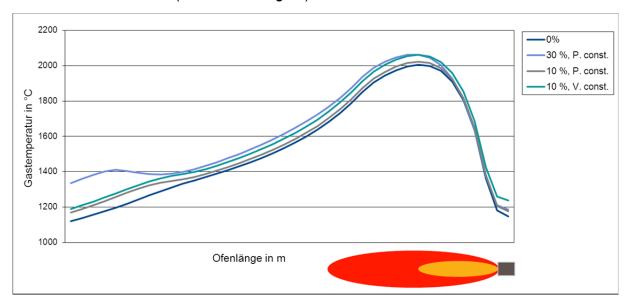


Abbildung 38: Profil der Gastemperaturen über die Ofenlänge bei verschiedenen Substitutionsraten

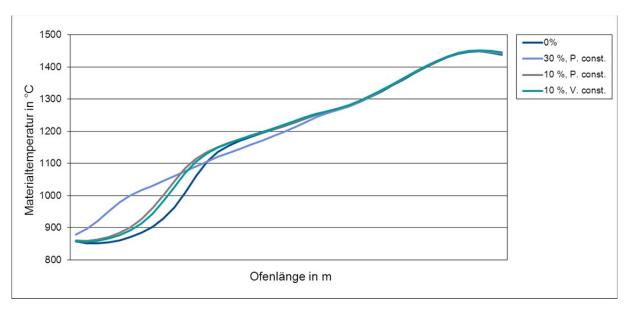


Abbildung 39: Profil der Materialtemperaturen über die Ofenlänge bei verschiedenen Substitutionsraten

## 3.5.4 Bewertung des Einsatzes des deaktivierten Sorbens im Klinkerbrennprozess

Bei den Berechnungen mit dem Prozessmodell wurde der Einsatz des deaktivierten Sorbens in einer so genannten BAT-Ofenanlage betrachtet, die dem heutigen Stand der Technik entspricht. Dabei zeigte sich, dass mit der Verwertung des teilweise entsäuerten Rohmaterials (deaktiviertes Sorbens) eine beträchtliche Verringerung des Brennstoffenergiebedarfs möglich wäre und darüber hinaus eine Verringerung der spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen bis zu über 30%. Es zeigte sich aber auch, dass bei einer Verwertung an einer herkömmlichen Ofenanlage (BAT-Anlage) gewisse verfahrenstechnische Grenzen gegeben sind, die im Bereich einer Substitutionsrate von ca. 30% liegen könnten.

Grundsätzlich bietet die Verwertung des deaktivierten Sorbens aus dem Carbonate-Looping-Prozess beim Klinkerbrennprozess Synergieeffekte für beide industrielle Sektoren. Die Anwendung des Carbonate Looping-Verfahrens in einem Kraftwerk scheint nach heutigem Wissen zu geringeren Kosten und mit einer geringeren Energy Penalty möglich zu sein als z.B. andere Post-Combustion-Verfahren (wie z.B. die Aminwäsche). Je nach Größe der Zementofenanlage ließen sich pro Tag mehrere Hundert bis über tausend Tonnen des deaktivierten Sorbens verwerten. Um dabei Transportkosten zu sparen, wäre eine räumliche Nähe des Zementwerks zu dem Kraftwerk vorteilhaft. Im Falle von räumlich benachbarten Standorten des Zementwerks und des Kraftwerks wäre auch eine gemeinsame CO<sub>2</sub>-Abscheidung von beiden Abgasströmen zu überlegen, wodurch sich eine nochmals verbesserte Effektivität des Carbonate-Looping-Verfahrens ergeben würde [36-41].

# 4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Durch Verzögerungen bei der Durchführung der Messkampagnen zu Beginn der Projektlaufzeit wurde es erforderlich, das Projekt kostenneutral um ein Jahr zu verlängern. Durch diese Verlängerung konnte der Rückstand aufgeholt werden und die geplanten Untersuchungen und Modellierungen durchgeführt werden.

Das Forschungspersonal wurde stets in erforderlichem Umfang eingesetzt, so dass das vorgesehene Budget eingehalten werden kann. Insgesamt waren die Arbeiten angemessen und notwendig, um die Forschungsziele zu erreichen.

# 5 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die Verwertung der im IGF-Projekt erarbeiteten Ergebnisse erfolgt auf den in der Industrie üblichen Wegen. Die entsprechenden Maßnahmen sind in der folgenden Tabelle (mit Angabe der Termine der bereits durchgeführten Maßnahmen) zusammengestellt.

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum /Zeitraum
Information des Projekt- begleitenden Ausschusses (PbA)	Diskussion der Forschungs- ergebnisse, Versuchs- planung, Transfer in die Industrie	PbA-Sitzungen	<ol> <li>Sitzung am 04.10.2010</li> <li>Sitzung am 03.07.2012</li> <li>Sitzung am 15.05.2013</li> </ol>
Vortrag in VDZ- Fachgremien	Information der Zementunternehmen	VDZ-Ausschuss "Umwelt und Verfahrenstechnik"	Sitzungen am 21.10.2010, 27.10.2011 in Düsseldorf, 08.11.2012 in Waldegg, 17.10.2013 in Rohrdorf
Vortrag in DVV- Fachgremien	Information der Unternehmen im Bereich Verbrennung und Feuerungen	DVV- Fachausschusssitzung	12.11.2010 in Essen 18.11.2011 in München 16.11.2012 in Essen 15.11.2013 in Essen
Veröffentlichung im Internet	Forschungsthema bekannt machen	www.est.tu- darmstadt.de www.vdz-online.de	spätestens 4 Monate nach Projektende
Veröffentlichung in Fachzeitschriften	Information der Fachöffentlichkeit	Cement International BWK (Brennstoff/ Wärme /Kraftwerk)	2014
Vorträge auf Tagungen	Information der Energiebranche	VGB Kraftwerke	2014
Vorträge auf Tagungen	Information der Zementunternehmen	VDZ-Fachtagung "Verfahrenstechnik", VDZ-Herbsttagung	2014
Vorträge auf Tagungen	Information der Fachöffentlichkeit	DVV-Flammentag	2015
Ausbildung	Ausbildung von Ingenieuren	Vorlesungen an der TU Darmstadt: "Energie und Klima- schutz", "Mehrphasen- strömungen"	ab 2012
Weiterbildung	Weiterbildung von Fachpersonal der Zementunternehmen	VDZ-Bildungswerk	ab 2013

### 6 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen

Die Technologie des Carbonate Looping kann bei fossil befeuerten Verbrennungsprozessen zur Verringerung von CO<sub>2</sub>-Emissionen eingesetzt werden. Kleinere und mittlere Energieversorgungsunternehmen können mit dem Betrieb von dezentralen Feuerungen kombiniert mit der Carbonate-Looping-Technologie kostengünstig Strom/Wärme bei geringen CO<sub>2</sub>-Emissionen erzeugen. Auch kleinere und mittlere Produzenten energieintensiver Materialien (z.B. Stahl, Kalk, Zement) können ihre CO<sub>2</sub>-Emissionen durch Anwendung der Carbonate-Looping-Technologie deutlich senken. Durch den Verkauf von CO<sub>2</sub>-Zertifikaten könnten diese Unternehmen ihre Wettbewerbsfähigkeit deutlich steigern. Die Verwendung der CaOhaltigen Feststoffe in der Zementindustrie erhöht für den Betreiber die Wirtschaftlichkeit einer Carbonate-Looping-Anlage, da diese Stoffe dann nicht als "Abfallstoff" kostenpflichtig entsorgt werden müssen, sondern als Wertstoff an Zementwerke verkauft werden können.

Die Zementindustrie gehört zu den industriellen Sektoren, die prozess- und energiebedingt hohe CO<sub>2</sub>-Emissionen aufweisen. In den kommenden Jahren wird der Druck zunehmen, die CO<sub>2</sub>-Emissionen weiter zu vermindern, z.B. durch eine Verknappung von Emissionszertifikaten. Insbesondere kleine und mittlere Unternehmen (KMU) mit nur einem Produktionsstandort haben nicht die Möglichkeit, durch Verlagerung der Produktion ihre CO<sub>2</sub>-Emissionen zu optimieren. Daher haben alle Möglichkeiten der CO<sub>2</sub>-Minderung gerade für kleinere Unternehmen eine hohe Bedeutung. Der Einsatz von teilweise entsäuerten Rohmaterialien (z.B. aus dem Carbonate-Looping-Prozess) in bestehenden Ofenanlagen ist eine Möglichkeit, sowohl die CO<sub>2</sub>-Emissionen als auch den Energieeinsatz signifikant zu reduzieren, ohne dass erhebliche Investitionen für die Installation von CO<sub>2</sub>-Abscheideverfahren notwendig wären. Dadurch könnte die Wettbewerbsfähigkeit von KMU's mittel- und langfristig erhalten werden.

# 7 Veröffentlichungen

Die Ergebnisse werden auf den Internetseiten der beteiligten Institute veröffentlicht.

Weiterhin sind Veröffentlichungen in Fachzeitschriften (Cement Intenational, VGB PowerTech) geplant.

# 8 Angaben über gewerbliche Schutzrechte

Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

#### 9 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 361 ZN der Forschungsvereinigung "Deutsche Vereinigung für Verbrennungsforschung e.V" wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

### 10 Literaturverzeichnis

- [1] L. Strömberg, Discussion on the potential and cost of different CO<sub>2</sub> emission control options, VGB Power Tech, 10/2001 (2001).
- [2] G. Sekkappan, P.J. Melling, M. Anheden, G. Lindgren, F. Kluger, I.S. Molinero, C. Maggauer, A. Doukelis, Oxyfuel technology for CO<sub>2</sub> capture from advanced supercritical pulverised fuel power plants, in: 8th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norway, 2006.
- [3] S. Hellfritsch, P.G. Gilli, N. Jentsch, Concepts for a lignite-fired power plant based on the optimised oxy-fuel process with CO<sub>2</sub>-recovery, VGB Power Tech 8/2004 (2004).
- [4] A.L. Ortiz, D.P. Harrison, Hydrogen production using sorption enhanced steam reforming, Ind. Chem. Eng. Res., 40 (2001) 5102-5109.
- [5] K. Johnsen, H.J. Ryu, J.R. Grace, C.J. Lim, Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as acceptor, Chemical Engineering Science, 61 (2006) 1195-1202.
- [6] J.C. Abanades, E.J. Anthony, D.Y. Lu, C. Salvador, D. Alvarez, Capture of CO<sub>2</sub> from combustion gases in a fluidized bed of CaO, AlChE Journal, 50 (2004) 1614-1622.
- [7] J.C. Abanades, E.J. Anthony, J. Wang, J.E. Oakey, Fluidized bed combustion systems integrating CO<sub>2</sub> capture with CaO, Environm. Sci. .Technol., 39 (2005) 2861-2866.
- [8] R.W. Hughes, D.Y. Lu, E.J. Anthony, A. Macchi, Design, process simulation and construction of an atmospheric dual fluidized bed combustion system for in situ CO<sub>2</sub> capture using high-temperature sorbents, Fuel Processing Technology, 86 (2005) 1523-1531.
- [9] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub>-lime reaction, AIChE Journal, 29 (1983) 79-86.
- [10] D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidization Engineering, Butterworth-Heinemann, Newton, 1991.
- [11] E.H. Baker, The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres, Journal of the Chemical Society (Resumed), (1962) 464-470.
- [12] B.R. Stanmore, P. Gilot, Review--calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration, Fuel Processing Technology, 86 (2005) 1707-1743.
- [13] W. Forsthoff, R. Wiegers, Kalkbrennen in der zirkulierenden Wirbelschicht, ZKG International, 53 (2000) 510-517.
- [14] N. Nsakala, G. Liljedal, J. Marion, C. Bozzuto, H. Andrus, R. Chamberland, Greenhouse gas emissions control by oxygen firing in circulating fluidized bed boilers. , in: Second Annual National Conference on Carbon Sequestration, , Alexandria, VA, USA, 2003.
- [15] T. Hyppänen, A. Hotta, Development in oxy-coal combustion boiler: A view from boiler manufacturer, in: Foster Wheeler Inaugural Workshop in Oxyfuel Combustion, Cottbus, Germany, 2005.
- [16] J.C. Abanades, The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>, Chemical Engineering Journal, 90 (2002) 303-306.

- [17] J.C. Abanades, D. Alvarez, Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with Lime, Energy & Fuels, 17 (2003) 308-315.
- [18] A. Silaban, M. Narcida, D. Harrison, Characteristics of the reversible reaction between CO<sub>2</sub> (g) and calcined dolomite, Chemical Engineering Communications, 146 (1996) 149-162.
- [19] P. Sun, J.R. Grace, C.J. Lim, E.J. Anthony, The effect of CaO sintering on cyclic CO<sub>2</sub> capture in energy systems, AIChE Journal, 53 (2007) 2432-2442.
- [20] H.-J. Ryu, J.R. Grace, C.J. Lim, Simultaneous CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> capture characteristics of three limestones in a fluidized-bed reactor, Energy & Fuels, 20 (2006) 1621-1628.
- [21] L. Jia, R. Hughes, D. Lu, E. Anthony, I. Lau, Attrition of calcining limestones in circulating fluidized-bed systems, Industrial & Engineering Chemistry Research, 46 (2007) 5199-5209.
- [22] B. Epple, J. Ströhle,  $CO_2$  capture based on chemical and carbonate looping, VGB PowerTech, 88 (2008) 85-89.
- [23] J. Ströhle, A. Galloy, B. Epple, Feasibility study on the carbonate looping process for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from coal-fired power plants, Energy Procedia, 1 (2009) 1313-1320.
- [24] L.M. Romeo, J.C. Abanades, J.M. Escosa, J. Paño, A. Giménez, A. Sánchez-Biezma, J.C. Ballesteros, Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO<sub>2</sub> capture in existing power plants, Energy Conversion and Management, 49 (2008) 2809-2814.
- [25] F.W. Locher, Zement Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau+Technik, Düsseldorf, 2000.
- [26] Interne Datensammlung des VDZ, 2013.
- [27] W.H. Duda, Cement Data Book, Band 1, Internationale Verfahrenstechniken der Zementindustrie, 3. Auflage, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, 1985.
- [28] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.): Zement-Taschenbuch. 51. Ausgabe, Verlag Bau+Technik GmbH, 2008.
- [29] DIN EN 197-1 (September 2009): Zement Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, Deutsches Institut für Normung e.V., 2009.
- [30] G. Locher, Mathematische Modellierung zum Prozess des Brennens von Zementklinker. Teil 1: Reaktionen und Grundoperationen, ZKG INTERNATIONAL, 55 (2002) 29 38.
- [31] G. Locher, Mathematische Modellierung zum Prozess des Brennens von Zementklinker. Teil 2: Vorwärmer, Calcinator und Bypass, ZKG INTERNATIONAL, 55 (2002) 39 50.
- [32] G. Locher, Mathematische Modellierung zum Prozess des Brennens von Zementklinker. Teil 3: Drehofen, ZKG INTERNATIONAL, 55 (2002) 68 80.
- [33] G. Locher, Mathematische Modellierung zum Prozess des Brennens von Zementklinker. Teil 4: Rostkühler, ZKG INTERNATIONAL, 55 (2002) 46 57.
- [34] G. Locher, Mathematische Modellierung zum Prozess des Brennens von Zementklinker. Teil 5: Gesamtanlage, ZKG INTERNATIONAL 55 (2002) 25.
- [35] H. Klein, V. Hoenig, Modellrechnungen zum Brennstoffenergiebedarf des Klinkerbrennprozesses, Cement International, 4 (2006) 44-63.

- [36] C.C. Dean, J. Blamey, N.H. Florin, M.J. Al-Jeboori, P.S. Fennell, The calcium looping cycle for CO<sub>2</sub> capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production, Chemical Engineering Research and Design, 89 (2011) 836-855.
- [37] P.S. Fennell, N. Florin, T. Napp, T. Hills, CCS from industrial sources, in: Sustainable Technologies, Systems & Policies 2012, Carbon Capture Workshop 17, 2012.
- [38] C.C. Dean, D. Dugwell, P.S. Fennell, Investigation into potential synergy between power generation, cement manufacture and CO<sub>2</sub> abatement using calcium looping cycle, Energy & Environmental Science, 4 (2011) 2050-2053.
- [39] L.M. Romeo, D. Catalina, P. Lisbona, Y. Lara, A. Martinez, Reduction of greenhouse gas emissions by interation of cement plants, power plants and CO<sub>2</sub> capture systems, Greenhouse Gas Sci. Technol., 1 (2011) 72-82.
- [40] N. Rodríguez, M. Alonso, G. Grasa, J.C. Abanades, Process for Capturing CO<sub>2</sub> Arising from the Calcination of the CaCO<sub>3</sub> Used in Cement Manufacture, Environmental Science & Technology, 42 (2008) 6980-6984.
- [41] M.C. Romano, M. Spinelli, S. Campanari, G.S. Consonni, C. M. Marchi, E. Borgarello, The calcium looping process for low  $CO_2$  emission cement and power, Energy Procedia, 37 (2013) 7091-7099.