

Potentiale der Oxyfuel Technologie in der europäischen Papierindustrie

von

Peter SCHOBESBERGER

als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der dritten Diplomprüfung
der Studienrichtung Wirtschaftsingenieurwesen- Maschinenbau an der
Technischen Universität Graz über das Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

Betreuer
Bernhard GATTERNIG
Prof. Jürgen KARL

Graz, im März 2011

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am (Unterschrift)

KURZFASSUNG

Titel: Potentiale der Oxyfuel Technologie in der europäischen Papierindustrie

Autor: Peter Schobesberger

1. Stichwort: Oxyfuel- Prozess
2. Stichwort: Papierindustrie
3. Stichwort: CO₂ Abscheidung

In der Wissenschaft besteht bereits ein breiter Konsens, wonach sich das Klima der Erde mit hoher Geschwindigkeit ändert. Hauptverantwortlich dafür ist die Klimawirksamkeit des durch die Verbrennung von fossilem Kohlenstoff entstehenden Treibhausgases CO₂.

Um die wirtschaftlichen und gesellschaftlichen Schäden zu begrenzen wurde die Klimarahmenkonvention von Kioto unter führenden Industrienationen beschlossen. Das daraus resultierende Emissionshandelssystem macht den Ausstoß von CO₂ zu einem ernst zu nehmenden Kostenfaktor. Daher wurden Mechanismen zur Abscheidung und Speicherung von CO₂ (CCS) entwickelt.

Diese Arbeit untersucht die Implementierung des sogenannten Oxyfuel- Prozesses in der europäischen Papierindustrie. Bei diesem Prozess findet die Verbrennung anstelle von Luft als O₂ Träger mit reinem Sauerstoff statt. Das entstehende Rauchgas enthält hauptsächlich Wasserdampf und CO₂. Nach deren Trennung kann das CO₂ zur geologischen Speicherung transportiert werden um seine Klimawirksamkeit zu unterbinden.

Die europäische Papierindustrie ist einer der größten industriellen Emittenten von Kohlendioxid. Da die Hälfte der verwendeten Treibstoffe biogen (Holz) sind, wurde eine Abscheidung hier bisher kaum in Betracht gezogen. Die Papier- und Zellstoffindustrie löst aus Holzhackschnitzel mechanisch oder chemisch Zellstoff heraus. Bei den chemischen Verfahren dominiert das Sulfat- klar vor dem Sulfitverfahren. Bei beiden wird eine aufwändige „Regeneration“ genannte Verbrennung vorgenommen, um die eingesetzten Chemikalien wieder zu gewinnen. Bei dieser Verbrennung ergeben sich unter Oxyfuel- Bedingungen neben dem Klimaschutz einige weitere Vorteile:

- Verringerung der Rauchgasverluste
- Reduktion der Baugröße
- Minimierung der SO₂-Emissionen
- Minimierung der NO_x-Emissionen
- Rückgewinnung der Rauchgasfeuchte
- Geringere Brennstoffanforderungen
- Verminderung der Oxyfuel-spezifischen Rezirkulationsrate durch minderwertigeren Brennstoff

Außerdem gibt es in der PPI (Pulp an Paper Industry) einen beträchtlichen Anfall an Reststoffen wie Rinde oder Klärschlamm. Sie werden in zirkulierenden oder stationären Wirbelschichten verbrannt. Vorteile dieser Feuerungsart sind homogene Verbrennungstemperaturen, guter Ausbrand und eventuell eine direkt im Wirbelbett stattfindende Entschwefelung. Auch bei diesen Anlagen kann ein Oxyfuel Prozess eingesetzt werden

Ziel dieser Arbeit ist das Aufzeigen des Standes der Technik bei der CCS, die Art und Verteilung der Speicher für das CO₂ sowie ein Überblick über die Verfahrenswege, Standorte und Arten der papier- und zellstofftechnischen Anlagen.

Abstract

Title: Potentials of the oxyfuel- technology within the european pulp and paper industry

Author: Peter Schobesberger

1st keyword: Oxyfuel- process

2nd keyword: Pulp and paper industry

3rd keyword: CO₂ sequestration

Scientists generally agree that climate is changing with accelerating impacts. The greenhouse gas carbon dioxide produced by burning fossil fuels bears the main responsibility of this development. In order to restrict the social and economic damage leading industrial nations signed the Kyoto framework convention on climate change. Hence the European Emission Trading System ETS was founded. It's aim was to give the emission of CO₂ a price. As a result schemes for sequestration and storage of carbon dioxide where developed (carbon capture and storage CCS).

This thesis's scope is the implementation of the so called oxyfuel- process within the European pulp and paper industry. Oxyfuel furnaces burn fuel with almost pure oxygen instead of air. The resulting flue gas consists mainly of vapour and carbon dioxide. After the sequestration of carbon dioxide from the flue gas, it gets transported to a geological storage, where it has no further effect on the earth's climate.

The European pulp and paper industry is one of the largest industrial sources of CO₂ emissions. Since 50% of the emissions origin in biomass combustion, CCS was rarely reviewed up until now.

Pulp and paper factories dissolve pulp out of wooden chips in a mechanical or chemical conversion (delignification). The major principle within the chemical pulping is the sulphate- process followed by the sulfite- process. Both dissolve the wood chips by cooking them in liquor. After the extraction of the pulp liquor is burned in so called "recovery boilers" in order to recover the cooking chemicals. If the oxyfuel principle is used for these boilers, the following advantages appear:

- Reduction of the flue gas losses
- Decrease in building scale
- Shortening of the sulphur dioxide emissions
- Shortening of the NO_x emissions
- Recovery of the flue gas humidity
- Lower fuel quality requirements
- Reduction of the flue gas recirculation rate due to low grade fuels

The Pulp and Paper Industry produces a vast amount of residues such as bark and sludge. They are burned in stationary or circulating fluidized beds. The advantages of these furnaces are homogenous combustion temperatures, a good burnout and the possibility of direct desulfurization within the combustion. The aim of this work is to identify the state of the art within the Oxyfuel- combustion, the material distribution of the process paths and the location and types of pulp and paper producing plants.

VORWORT

An dieser Stelle möchte ich meinen Unterstützern danken.

Allen voran natürlich meinen Eltern, welchen ich abgesehen von meiner Existenz und meiner genetischen Beschaffenheit auch für persönliche Förderung und Unterstützung dankbar bin.

Selbstverständlich gilt mein Dank dem Betreuer dieser Diplomarbeit, Bernhard Gatternig und dem Unterstützer seitens der AE&E Ulrich Hohenwarter.

Der Universitätsleitung, dem Dekanat für Maschinenbau und den Organen des Universitätsbetriebes möchte ich zu diesem beispiellos perfekt organisierten Studienablauf gratulieren. Berichte von Studenten anderer Universitäten veranlassen mich, dies explizit zu erwähnen.

Zuletzt möchte ich noch auf die Bedeutung der Universitäten verweisen, als Triebfeder des menschlichen Fortschritts, der persönlichen Entfaltung und der Freiheit des Geistes abseits wirtschaftlicher Zwänge.

Graz, 14.2.2011

INHALTSVERZEICHNIS

1	<u>EINLEITUNG</u>	1
2	<u>EINFÜHRUNG IN DIE PAPIERINDUSTRIE</u>	4
2.1	Österreichische Papierindustrie	5
2.1.1	Grundlagen der Papier und Faserindustrie	5
2.1.2	Daten der österreichischen Papierindustrie	5
2.1.3	Geographische Gegebenheiten (Papierregionen)	6
2.1.4	Material- und Primärenergieeinsatz	7
2.2	Europäische Papierindustrie	8
2.2.1	Standorte und Großregionen	9
2.2.2	Regionale Besonderheiten	9
2.2.3	Primärenergiebedarf	10
2.3	CO₂ Reduktionspotential	11
3	<u>PAPIER UND FASERHERSTELLUNG</u>	14
3.1	Holzvorbereitung	14
3.1.1	Entrindung	14
3.1.2	Rindenverwertung	15
3.1.3	Hacken	15
3.1.4	Sortieren	15
3.2	Faserherstellung	16
3.2.1	Mechanische Zerfaserung	16
3.2.2	Sulfitverfahren	18
3.2.3	Sulfatverfahren	22
3.3	Bleiche	28
3.3.1	Sauerstoffbleiche	29
3.3.2	Chlordioxidbleiche	29
3.3.3	Ozonbleiche	29
3.3.4	Peroxidbleiche	30
3.3.5	Peressigsäure	30
3.4	Papierherzeugung	30
3.4.1	Füllstoffe und Additive	30
3.4.2	Die Papiermaschine	31
4	<u>BEWERTUNG DER CO₂ EMISSIONEN</u>	32
4.1	Verminderung von CO₂ Emissionen	32
4.2	Das Kyoto-Protokoll	35
4.2.1	Joint Implementation	36
4.2.2	Clean Development Mechanism	36
4.2.3	Emission Trading	36
4.3	Das europäische Emissionshandelssystem	37
4.3.1	Carbon Leakage [18]	38
4.3.2	Die Handelsperioden des ETS	40

5 DER OXYFUEL- PROZESS **42**

5.1 Luftzerlegungsanlage	44
5.1.1 Verdichter	46
5.1.2 Vorkühler	47
5.1.3 Reinigung	47
5.1.4 Cold Box	47
5.2 Kesselanlage	48
5.3 Rauchgas und CO₂ Behandlungskette	49
5.3.1 Entstaubung	51
5.3.2 Entstickung	51
5.3.3 Entschwefelung	51
5.3.4 Entfeuchtung	53
5.3.5 CO ₂ Verflüssigung	54
5.4 Stand der Technik und Ausführungen	54
5.5 Kostenbetrachtung	54

6 CO₂ NUTZUNG UND SPEICHERUNG **55**

6.1 Prozessexterne Nutzung [32]	55
6.2 Prozessinterne Nutzung	57
6.3 Transport zur Einlagerung	58
6.4 Rechtliche Grundlagen	58
6.5 Mögliche geologische Lagerstätten	59
6.5.1 Erschöpfte Öl- und Gasfelder	60
6.5.2 Aquifere	60
6.5.3 Enhanced Oil and Gas recovery	61
6.5.4 Enhanced Coal Bed Methane Recovery ECBMR [27]	62
6.6 Sonstige Lagerstätten	62
6.6.1 Bildung von Carbonaten	62
6.6.2 Speicherung in der Tiefsee	63

7 ANWENDUNG AUF DIE PAPIERINDUSTRIE **64**

7.1 Typische Energieanlagenarten	67
7.2 Veränderung für die Energieanlagen und Prozesse	68
7.3 Sulfitverfahren	69
7.3.1 Laugenkessel Sulfitzellstoff	69
7.3.2 Oxyfuel im Sulfitverfahren	70
7.4 Sulfatverfahren	72
7.4.1 Laugenkessel Sulfatzellstoff	72
7.4.2 Oxyfuel im Sulfatverfahren	75
7.5 Reststoffverwertung	76
7.5.1 Rinden- und Reststoffkessel	76
7.5.2 Oxyfuel bei der Rinden und Reststoffverwertung	79
7.5.3 Waschlaugenkessel	79
7.6 Innovative Konzepte für die Papierindustrie	80
7.6.1 Direkte Kaustifizierung	81
7.6.2 Laugenvergasung	81
7.7 Papiermaschine	82
7.8 CO₂ Negativität	82

8 WIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNG DES OF-PROZESSES 83

8.1 Preisentwicklungen	83
8.1.1 CO ₂ Vermeidungskosten	83
8.1.2 Zukünftige Transportkosten	85
8.1.3 Zukünftige Zertifikatskosten	85
8.1.4 Zukünftige Verpressungskosten	86
8.1.5 Zukünftige Brennstoffkosten	86
8.1.6 Zukünftige Strom- und Wärmekosten [41][42]	87
8.2 Erwartete Synergieeffekte	89
8.2.1 Wasser	89
8.2.2 Sauerstoff	89
8.2.3 Kohlendioxid	90
8.3 Wirtschaftliche Randbedingungen der Papierindustrie	91
8.4 Voraussichtliche Preisparität	91
8.5 Marktpotential	91

9 SCHLUSSFOLGERUNGEN 93

9.1 Kurzfristiges Marktpotential (Nachrüstung)	93
9.2 Langfristiges Marktpotential (Neubau)	93
9.3 Ausblick und Forschungsanregungen	94
9.3.1 Oxyfuel beim Sulfitkessel	94
9.3.2 Oxyfuel beim Sulfatkessel	94
9.3.3 Oxyfuel beim Reststoffkessel	94
9.3.4 Untersuchung auf Dampf- und Energieströme	94

10 ZUSAMMENFASSUNG 96

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: CO ₂ Emissionen, Konzentration und Temperaturveränderung (Quelle: http://www.frischkorn.de).....	1
Abbildung 2-1: Papierproduktion ausgewählter Länder (Austropapier Jahresbericht 2009) ...	4
Abbildung 2-2: Kostenstruktur der Papiererzeuger [3].	5
Abbildung 2-3: Standorte der ö. Papierindustrie [3]	6
Abbildung 2-4: Primärenergieeinsatz d. ö. Papierindustrie [3]	7
Abbildung 2-5: Biomassegefeuerte KWK- Anlagen in Ö. [3].....	8
Abbildung 2-6: CO ₂ intensive PPI Standorte (Punkte), Regionen mit hohem CO ₂ Ausstoß in der PPI (blaue Schattierungen) [4].....	10
Abbildung 2-7: Kohlendioxid Emissionen in Europa 2007 [8].....	12
Abbildung 2-8: Verteilung der für CCS adressierbaren Kohlendioxidemissionen in Europa 2007 [8].	12
Abbildung 3-1 Materialfluss Sulfitzellstofferzeugung [eigene Grafik]	16
Abbildung 3-2 Druckholzscheifer (PGW) [5].....	17
Abbildung 3-3: Prozessstufen der Kochsäure beim Sulfitverfahren [eigene Grafik].....	18
Abbildung 3-4: Diskontinuierlicher Kocher [5]	19
Abbildung 3-5: Schaltbild Eindampfung mit Druckstufung [9]	20
Abbildung 3-6: Erforderliche Reaktionsbedingungen im Sulfitlaugenkessel [2]	21
Abbildung 3-7: Schwefeldioxydrückgewinnung aus dem Rauchgas [5].....	22
Abbildung 3-8: Anlagenschema eines kontinuierlichen Kochers mit Mischvorrichtung und Imprägnierbehälter [eigene Grafik].....	24
Abbildung 3-9: Fallfilmverdampfer [9].....	25
Abbildung 3-10: Schaltbild einer Eindampfung mit Brüdenkompression [9].....	26
Abbildung 3-11: Ablaugenkessel Sulfatverfahren	27
Abbildung 3-12: Weltproduktion an Zellstoff nach Bleichverfahren (1990 bis 2002) [9].	28
Abbildung 3-13: Einordnung der Sauerstoffbleiche zwischen Kochung und weiteren Bleichen [2]	29
Abbildung 4-1: Vermeidungspotential und Vermeidungskosten verschiedener Klimaschutzmaßnahmen. Ein Rechteck gibt eine Maßnahme zur Klimaschutz an. Die Breite beschreibt das weltweite Einsparpotential der Emission, die Höhe trifft aussage über die Kosten der Maßnahme [15].....	34
Abbildung 4-2: Preisentwicklung der Emissionsberechtigungen in Handelsperiode I [20]....	40
Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Volumenströme und Massenanteile in Mol-% [25]	43
Abbildung 5-2: Schaltbild Oxyfuel, A: Luftzerlegung, B: Kraftwerksprozess, C: Rauchgasbehandlung und CO ₂ Verflüssigung [27]	44
Abbildung 5-3: Grundprinzip der Verflüssigung [28].....	45
Abbildung 5-4: Rauchgasbehandlung [eigene Grafik].....	49
Abbildung 5-5: Erreichbare CO ₂ Konzentrationen im trockenen Rauchgas [25].....	50
Abbildung 5-6: Anordnung der Entstickung: nach dem Rezirkulationsabzweig links, vor dem Rezirkulationsabzweig rechts [25].....	51
Abbildung 5-7: Anordnung der Entstickung und der Entschwefelung nach der CO ₂ Verflüssigung [25].....	53
Abbildung 6-1: Untertage Gasspeicher in Europa/ Zentralasien [14]	60
Abbildung 7-1: Bevorzugte Bereiche für die Bildung von CO ₂ Clustern ohne (oben) und mit Berücksichtigung biogener Emissionen (unten) [4]	65
Abbildung 7-2: Sulfitablaugenkessel (links) mit nachgeschalteter Regeneration (rechts) [11]	70
Abbildung 7-3: Sankey- Diagramm eines Oxyfuel- Sulfitkessels [eigene Grafik]	71
Abbildung 7-4: Entwicklung der Laugenkapazität von Regenerationskessel [36]	73
Abbildung 7-5: Ausführung eines modernen Sulfatlaugenkessel [36].....	75
Abbildung 8-1: Obere und untere Erwartungswerte der Kosten des Transportes über dem Transportvolumen [14]	85
Abbildung 8-2: Merit Order (exemplarisch) [41]	88

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Standorte der ö. Papierindustrie [3].....	6
Tabelle 2-2: Zellstoffproduktion und Marktanteil in Europa [6].....	8
Tabelle 2-3: Daten zur Europäischen Papierindustrie 2008 [3].....	9
Tabelle 2-4: Aufschlüsselung von Emissionsquellen größer als 0,1Mt _{CO2} /Jahr [4].....	11
Tabelle 3-1: Arten und Eigenschaften versch. Sulfitprozesse [2].....	18
Tabelle 3-2: Durchschnittliche Bestandteile von Papier [Gew%] [2].....	30
Tabelle 4-1: Emissionsreduktionsverpflichtungen innerhalb des EU- ETS [17][16].....	37
Tabelle 4-2: Vom CO2 Handel ausgenommene Sektoren (selektiv) [18].....	39
Tabelle 5-1:Modifikationen durch den Einsatz Reinsauerstoffgefeuerter Kessel.....	49
Tabelle 6-1:Einsatzbereiche von Kohlendioxid.	56
Tabelle 6-2:Verteilung einzelner Speicherpotentiale in Europa [27].....	60
Tabelle 7-1: Spezifischer Energieverbrauch in Papier und Zellstofffabriken [21].....	66
Tabelle 7-2: Eigenschaften einiger Brennstoffe [7].	68
Tabelle 7-3: Zusammensetzung von Sulfitlauge, verglichen mit Erdöl [35].....	69
Tabelle 7-4: Effekte durch die Anwendung einer Reinsauerstofffeuerung bei einem Sulfitlaugekessel.....	72
Tabelle 7-5: Elementarzusammensetzung trockener Hartholz- und Weichholzlauge [7].....	74
Tabelle 7-6: Eckdaten verschiedener Kesselgenerationen [36].....	74
Tabelle 7-7: Veränderung der Rauchgasmengen im Oxyfuel Betrieb [9].....	76
Tabelle 7-8: Effekte durch die Anwendung einer Reinsauerstofffeuerung bei einem Sulfatlaugenkessel.....	76
Tabelle 7-9: Einfluss der Feuchtigkeit auf den Brennwert von Rinde [7].....	77
Tabelle 7-10: Gaskomposition bei Vergasung von Schwarzlauge in einem Chemrec-Vergaser (950°C, 32bara) [37].....	81
Tabelle 8-1: Datenvergleich Oxyfuel/ Konventionell [38].....	84
Tabelle 8-2: Transportkosten Onshore und Offshore [8] verglichen mit dem Speicherpotential [27].....	85
Tabelle 8-3: Spezifische Verpressungskosten nach Lagerstätte und Tiefe [31].....	86
Tabelle 8-4: Preiserwartungen verschiedener Treibstoffe [40].....	86
Tabelle 8-5: Anzahl, Kapazität und thermische Energieerzeugung von Sulfatkesseln [37] ..	92

Abkürzungsverzeichnis

CO ₂	...	Kohlendioxid
IPCC	...	International Panel on Climate Change
AE&E	...	Andritz Energy and Environment
ppm	...	Parts per million
CCS	...	Carbon capture and storage
Mio	...	Millionen
Mrd	...	Milliarden
Mt	...	Millionen Tonnen
PPI	...	Pulp and Paper Industry
PZI	...	Papier- und Zellstoffindustrie
TJ	...	Terajoule
KWK	...	Kraft- Wärmekopplung
GWh	...	Gigawattstunden
CEPI	...	Confederation of European Pulp and Paper Industries
PF	...	Papierfabrik
MW	...	Megawatt
Hz	...	Hertz
GW	...	Groundwood
SGW	...	Stone Groundwood
PGW	...	Pressure Groundwood
TGW	...	Thermo Groundwood
RMP	...	Refiner Mechanical Pulp
TMP	...	Thermo Mechanical Pulp
RTS TM	...	Retention Time, Temperature, Speed
CMP	...	Chemimechanical Pulp
CTMP	...	Chemithermo Mechanical Pulp
ECF	...	Elemental Chlorine Free
TCF	...	Total Chlorine Free
PCC	...	Precipitated Calcium Carbonate
UN	...	Vereinte Nationen
WBGU	...	Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen
KP	...	Kioto Protokoll
CDM	...	Clean Development Mechanism
JI	...	Joint Implementation
ET	...	Emission Trading
ERU	...	Emission Reduction Unit
CER	...	Certified Emission Reduction
AAU	...	Assigned Amount Unit
ETS	...	Emission Trading Scheme

HP	...	Handelsperiode
NACE	...	Nomenclature statistique des activités économiques dans la Communauté européenne
MEA	...	Monoethanolamin
BMWI	...	Bundesministerium für Wirtschaft und Industrie
LZA	...	Luftzerlegungsanlage
IGCC	...	Integrated Gasification Combined Cycle
TERM	...	Technologien zur Erschließung der Ressource Mikroalgen
EOR	...	Enhanced Oil Recovery
EGR	...	Enhanced Gas Recovery
ECBMR	...	Enhanced Coal Bed Methane Recovery
OSPAR	...	Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic
BAT	...	Best Available Technology
BEP	...	Best Environmental Technology
ADt	...	Tons of Air Dried Pulp
RG	...	Rauchgas
SWS	...	Stationäre Wirbelschicht
ZWS	...	Zirkulierende Wirbelschicht
DARS	...	Direct Alkali Regeneration System
COR	...	Cost of Reduction
EEX	...	European Energy Exchange

1 EINLEITUNG

Durch den Einsatz und die Verbrennung fossiler Primärenergieträger wie Kohle, Öl und Erdgas und deren Verbrennung gelangt Kohlendioxid in die Erdatmosphäre. Dies ermöglicht eine unnatürlich hohe Konzentration von CO₂ in der Atmosphäre. Kohlendioxid ist wie Wasserdampf, Ozon, Methan und Andere ein Treibhausgas. Treibhausgase ermöglichen das Leben auf der Erde wie wir es kennen, da sie die Durchschnittstemperatur von -18°C auf +15°C auf der Erdoberfläche erhöhen [1].

Durch die exzessive Nutzung fossiler Brennstoffe stieg der Anteil des CO₂ in der Atmosphäre von über hunderttausende Jahre relativ konstanten 280ppm (Parts per Million) auf knapp 400ppm im Jahr 2011 (Abbildung 1-1). Der gesamte temperaturerhöhende Effekt des Kohlendioxids wird mit etwa 7°C angegeben. Die seit der Industriellen Revolution vom Menschen verursachte Temperaturerhöhung beträgt 0,5 bis 1°C. Der Internationale Weltklimabeirat der Vereinten Nationen (IPCC) hält die Folgen einer weiteren Temperaturerhöhung um mehr als 2°C für gesellschaftlich unverträglich [1].

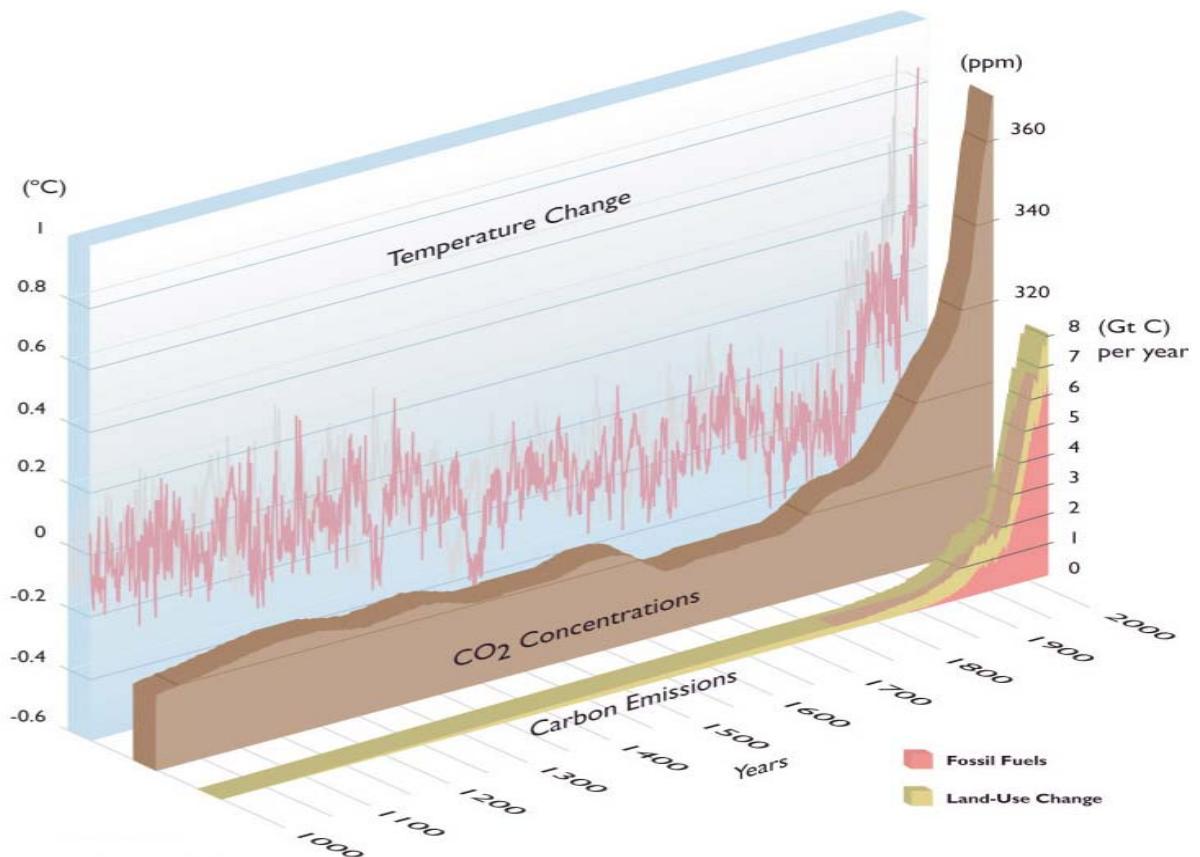


Abbildung 1-1: CO₂ Emissione, Konzentration und Temperaturveränderung (Quelle: <http://www.frischkorn.de>)

In Kioto, Japan, wurde deshalb im Jahr 1997 ein Vertrag zum Schutz des Weltklimas unterzeichnet. In mehreren Folgeabkommen und Verträgen wurde ein Emissionshandelssystem eingerichtet, um zu wirtschaftlich günstigsten Bedingungen die Freisetzung verschiedener Treibhausgase zu reduzieren.

Neben Energiesparmaßnahmen, Effizienzsteigerungen und der Verwendung regenerativer Energien gibt es die rechtlich noch nicht gedeckte Variante der CO₂ Abscheidung und Speicherung (CCS). Dabei gibt es mehrere Varianten:

- Pre-Combustion
- Post-Combustion
- Oxyfuel

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz der Oxyfuel- Technologie. Hierbei wird konventioneller Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt. Bei idealem Brennstoff mit idealer Verbrennung würden im Rauchgas nur Wasserdampf und Kohlendioxid vorkommen (Gl. 1-1).



Der entstehende Wasserdampf wird aus dem Rauchgas auskondensiert und der verbleibende CO₂ Strom verdichtet wonach er durch zeitliche Festsetzung an der Klimawirksamkeit gehindert wird. Diese Festsetzung kann durch Speicherung in geologischen Strukturen, in Ozeanen oder durch stoffliche Verwertung erfolgen.

Bei der Verbrennung von Biomasse entsteht per Definition kein klimaschädliches Kohlendioxid, da Pflanzen den in ihnen enthaltenen Kohlenstoff aus dem Kohlendioxid der Atmosphäre entnehmen. Die Verbrennung von Biomasse und die anschließende Freisetzung des entstandenen CO₂ sind klimaneutral. Daher wurde bei der Feststellung der größten CO₂-Emittenten nur auf den Ausstoß fossilen CO₂'s geachtet. Der Einsatz von CCS für die Verbrennung biogener Treibstoffe wurde kaum in Erwägung gezogen.

Eine dieser Industriesparten mit hohem Ausstoß biogenen CO₂'s ist die Papier- und Zellstoffindustrie. Die erzeugten Emissionen lassen sich durchaus mit denen von häufig erwähnten Emittenten wie Zement- oder Eisen- und Stahlerzeugung vergleichen. Augenmerk wird auf mögliche Synergien durch den Einsatz der Oxyfuel- Technologie in der Papier- und Zellstoffindustrie gelegt. Die zwei Grundprinzipien der Zellstoffherstellung sind mechanische Zerkleinerung und chemische Kochung

Bei der mechanischen Zerkleinerung wird Holz solange z.B. durch einen Schleifstein mechanisch beansprucht, bis sich die Fasern aus dem Holzverbund lösen. Die chemische Kochung löst mit der sogenannten Kochsäure oder Kochlauge in einem erhitzten Behälter die Fasern aus den Holzhackschnitzeln. Die gelösten Holzbestandteile (Lignin) werden gemeinsam mit der verwendeten Kochflüssigkeit verbrannt, wobei Energie erzeugt, und die Kochchemikalien zurückgewonnen werden können [2]. Die verwendeten Brennstoffe sind in großen Fabriken hauptsächlich biogen. Den größten Anteil an biogenen Brennstoffen besitzt Ablauge aus dem Kochungsprozess.

Sollte die verträgliche Konzentration des CO₂ in der Atmosphäre überschritten sein, so kann diese durch bloße Reduktion der Emissionen nicht vermindert werden. Durch eine biogen betriebene Feuerung mit anschließender CO₂ Abscheidung und Speicherung besteht die Möglichkeit die Atmosphäre zu „reinigen“. Außerdem könnten schwer vermeidbare fossile Emissionen kompensiert werden.

Durch die Zusammenführung der Energieanlagen der Papierindustrie mit dem Thema Oxyfuel sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, welche die noch nicht gegebene Wirtschaftlichkeit in diesem Einsatzgebiet verbessern können.

2 EINFÜHRUNG IN DIE PAPIERINDUSTRIE

Die Menschheit stellt nachweislich seit etwa 2.000 Jahren Papier her. Heute gehört die Papierindustrie mit 243.300 Mitarbeitern (2008) zu den größten Industriezweigen in Europa. Die jährliche Erzeugung lag 2008 bei ca. 100 Mio. Tonnen Papier und 42 Mio. Tonnen Faserstoff (2008), wovon Österreich 5 Mio. Tonnen Papier und 2 Mio. Tonnen Faserstoff produzierte. Die Papierindustrie geriet zuletzt zunehmend unter Druck. Kurzfristig bestand die Herausforderung darin, die Wirtschaftskrise zu überwinden, langfristig sind es Belastungen wie steigende Umweltkosten, zunehmender Kostendruck durch chinesische Exporte und ein allgemeiner Rückgang des Papierverbrauchs aufgrund der rasanten Zunahme der Onlinemedien. Die weltweit größte Erzeugung von Papier ist China, das vor kurzem die USA von Platz eins abgelöst hat. Neben den großen Industrieländern wie den USA, Japan oder Deutschland haben vor allem walddreiche Länder wie Schweden, Finnland, Brasilien oder Kanada nennenswerte Anteile an der Weltpapierproduktion (Abbildung 2-1) [3].

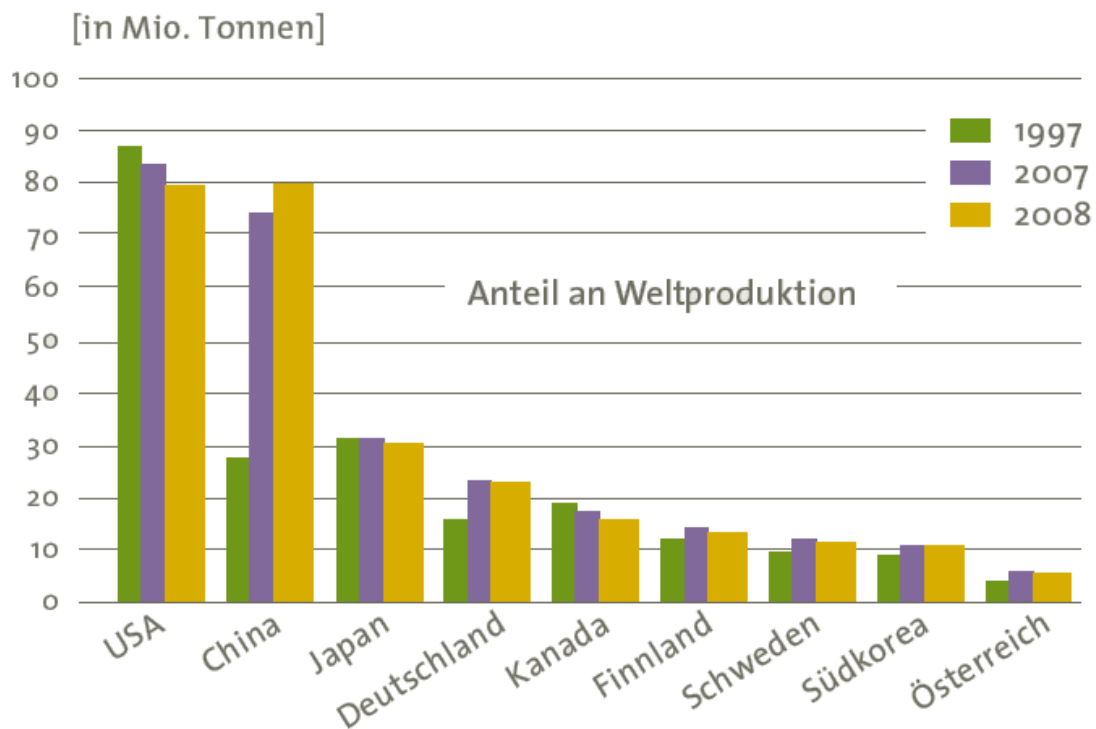


Abbildung 2-1: Papierproduktion ausgewählter Länder (Austropapier Jahresbericht 2009)

Zurzeit findet in der Papier und Zellstoffindustrie eine Marktkonzentration hin zu großen Anlagen statt [4]. Die Weltpapierproduktion steigerte sich von 320 Mio. t 2000 auf 422 Mio. t 2010 (+32%), die Welfaserproduktion (Zellstoff 46%, Holzstoff 10%, Altpapier 44%) stieg im selben Zeitraum von 319 Mio. t auf 396 Mio. t (+24%) [2].

2.1 Österreichische Papierindustrie

Bereits im 14. Jahrhundert wurde in Österreich nahe Baden mit der Papierherstellung begonnen. Erst die Papiermaschine ermöglichte es Holz als Faserstoff einzusetzen, was die industrielle Produktion von Papier vor etwa 200 Jahren einleitete. Heute hat die österreichische Papierindustrie einen Exportanteil von 85%, was sowohl auf ihre hohe Qualität als auch auf preisliche Wettbewerbsfähigkeit zurückzuführen ist [3].

2.1.1 Grundlagen der Papier und Faserindustrie

Österreich weist aufgrund seiner geographischen Gegebenheiten eine bedeutende Holz- und Papierindustrie auf, welche umsatzmäßig durchaus mit der Eisen- und Stahlindustrie vergleichbar ist. Sie gehört zur internationalen Spitze und ist einer der großen Papier- und Zellstoffexporteure der Welt. Die Papierindustrie verbessert die österreichische Handelsbilanz um 2,6 Mrd. Euro (2009), was einem Anteil von 2,7% entspricht. Neben Rohstoffkosten nehmen Personal und Energie die meisten finanziellen Ressourcen in Anspruch (Abbildung 2-2). Aufgrund der Subventionierung von aus Biomasse erzeugtem Strom, wofür vor allem Hackschnitzel verwendet werden, ist ein deutlicher Anstieg der Rohstoffkosten in den letzten Jahren zustande gekommen [3]. Da die Angebotsseite nur sehr träge auf die Nachfrageschwankungen reagiert, wird sich diese Konkurrenzsituation erst mit gewisser Verzögerung entschärfen.

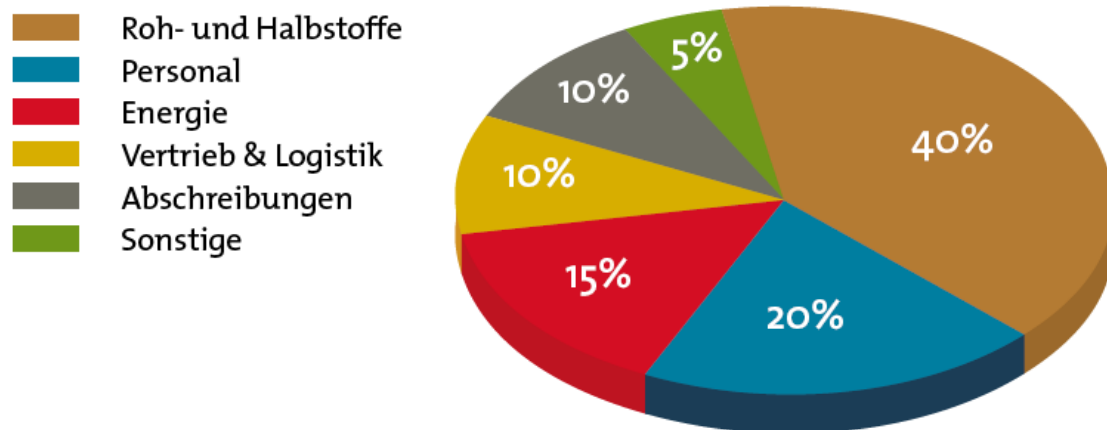


Abbildung 2-2: Kostenstruktur der Papiererzeuger [3].

2.1.2 Daten der österreichischen Papierindustrie

Die österreichische Papierindustrie beschäftigte im Jahr 2009 8.309 Mitarbeiter, davon sind 47% in der Region Nord (Oberösterreich, Niederösterreich) 43% in der Region Süd (Kärnten, Steiermark) und 10% in der Region West (Vorarlberg, Tirol, Salzburg) beschäftigt.

Es wurden 2008 5.1 Megatonnen Papier (Platz 7 in Europa) und 2,0 Megatonnen Zellstoff erzeugt was in etwa 5% der europäischen Produktion entspricht. Im Jahr 2009 wurden 0,43Mt Papier exportiert und 1,2Mt importiert [3].

2.1.3 Geographische Gegebenheiten (Papierregionen)

Die österreichische Papierindustrie konzentriert sich auf das ober- und niederösterreichische Alpenvorland und den Südosten des Landes (Steiermark, Niederösterreich), kleinere Papier und Zellstofffabriken gibt es in Salzburg, Vorarlberg und Tirol (Abbildung 2-3).

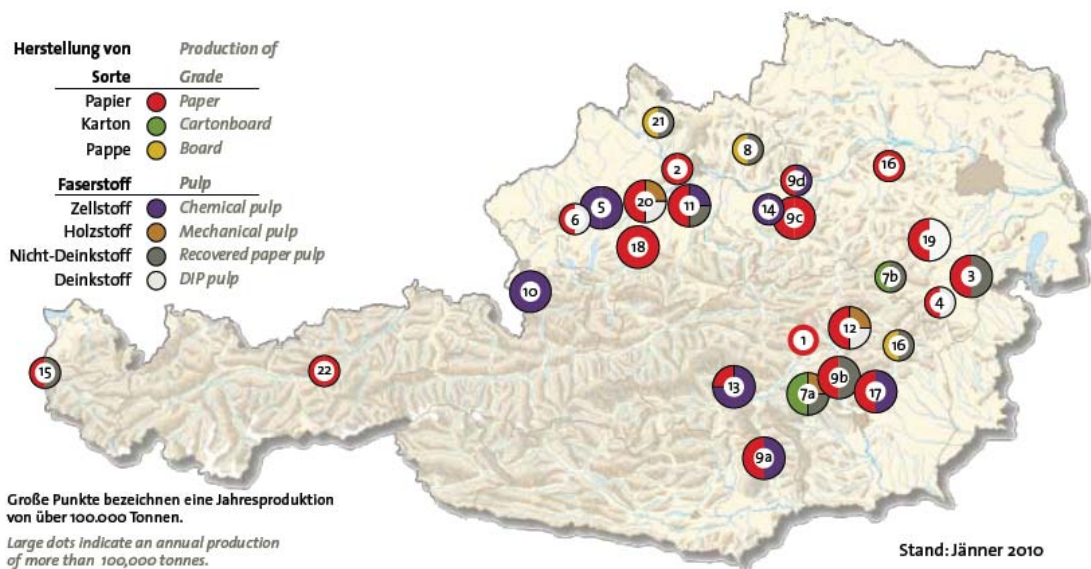


Abbildung 2-3: Standorte der ö. Papierindustrie [3]

Nr.:	Name	Ort	Nr.:	Name	Ort
1	Brigl & Bergmeister	Niklasdorf	12	Norske Skog Bruck GmbH	Bruck/Mur
2	Dr. Franz Feuerstein GmbH	Traun	13	Zellstoff Pöls AG	Pöls
3	W. Hamburger GmbH	Pitten	14	Poneder GmbH	Hausmening
4	Paul Hartmann GmbH	Grimmenstein	15	Rondo Ganahl AG	Frastanz
5	Lenzing AG	Lenzing	16	Salzer Papier GmbH	St. Pölten
6	Lenzing Paper GmbH	Lenzing	17	Sappi Austria Produktions GmbH & Co KG	Gratkorn
7	Mayr- Melnhof Karton AG	Frohnleiten, Hirschwang	18	SCA Grapic Laakirchen AG	Laakirchen
8	Merckens Karton- und Papierfabrik GmbH	Schwertberg	19	SCA Hygiene Products GmbH	Ortmann/Pernitz
9	Mondi AG	Frantschach, Frohnleiten, Hausmening, Kematen	20	UPM- Kymmene Austria GmbH	Steyrermühl
10	M-real Hallein	Hallein	21	Papierfabrik Wagner KG	Neufelden
11	Nettingsdorfer Papierfabrik AG & Co KG	Haid	22	Papierfabrik Wattens GmbH & Co KG	Wattens

Tabelle 2-1: Standorte der ö. Papierindustrie [3]

2.1.4 Material- und Primärenergieeinsatz

Die österreichische Papier- und Zellstoffindustrie (PZI oder PPI nach dem englischen Pulp- and Paper Industry) verbrauchte 2009 63.763 Terajoule (TJ) an Primärenergie, etwa die Hälfte davon war Biomasse. Den Löwenanteil (ca. 75%) an biogenen Brennstoffen stellt Ablauge dar, welche bei der Faserproduktion anfällt. Durch die Verbrennung der Ablauge wird einerseits die vollständige Verwertung des eingesetzten Holzes sichergestellt, andererseits wird dadurch der Materialkreislauf der eingesetzten Kochchemikalien geschlossen. Die Ablauge des Sulfatverfahrens besteht vor der Eindickung (Konzentrationserhöhung der Feststoffe) zu 14 bis 18% aus Feststoffen, wobei der Rest Wasser ist. Die Feststoffe bestehen zu:

65% aus organischen Komponenten, darunter:

- Alkalilignin, Harze, Fettsäuren, Abbauprodukte der Kohlehydrate
- Sonstige organische Holzkomponenten

35% aus anorganischen Komponenten:

- Natriumcarbonat, Natriumthiosulfat
- Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid

Der Verbrauch an fossilen Brennstoffen konzentriert sich auf Erdgas (ca. 80%), die Bedeutung von Kohle und Heizöl sind stetig zurückgegangen (Abbildung 2-4) [3][5].

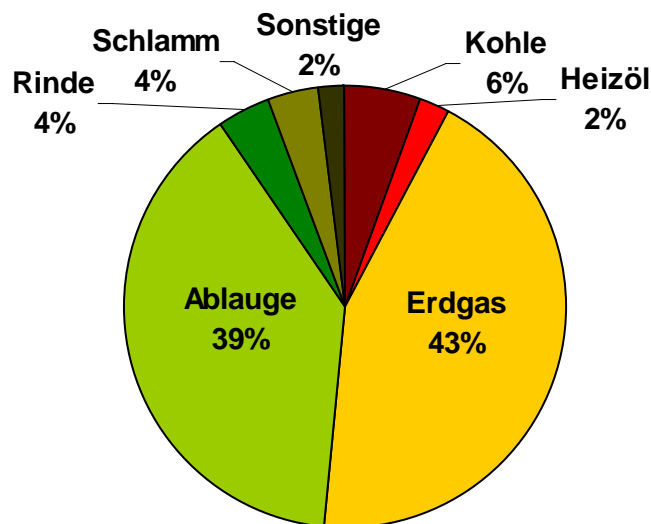


Abbildung 2-4: Primärenergieeinsatz d. ö. Papierindustrie [3]

Bei der Stromerzeugung werden von 3.631GWh 65% mit Dampfgedruckt bzw. Dampfkondensationskraftwerken erzeugt, der Rest (35%) entfällt auf Gasturbinen. Bemerkenswert ist der hohe Anteil der Kraft- Wärme- Kopplung (KWK) von 93,7%. Im Jahr 2009 wurde etwa ein Viertel des Stromverbrauches fremdbezogen [3].

Aufgrund des hohen Wärme- und Stromverbrauchs in der Papiererzeugung werden etwa drei Viertel der verbrauchten Strommenge in eigenen Anlagen mit Wärmeauskopplung produziert. An insgesamt elf österreichischen Standorten werden biomassegefeuerte Wirbelschicht- oder Laugenkessel betrieben (Abbildung 2-5) [3].

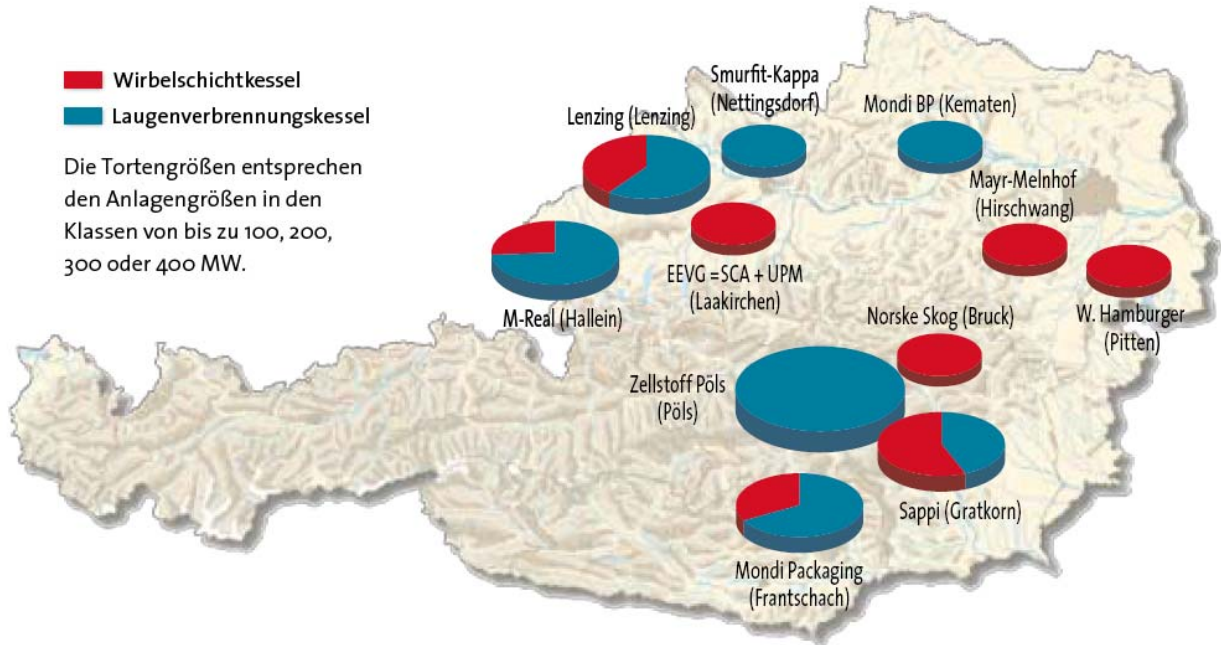


Abbildung 2-5: Biomassegefeuerte KWK- Anlagen in Ö. [3]

Die derzeitigen Bemühungen der Papierindustrie bewegen sich in Richtung Wärmeverkauf und Ethanolisierung von Ablauge (Biodieselerzeugung) oder Erzeugung von anderen marktfähigen Chemikalien.

2.2 Europäische Papierindustrie

Die europäische Papierindustrie ist mit 28,1% der Weltproduktion und 26,5% des Weltpapierverbrauches größter Hersteller, wie auch größter Konsument der Welt. Die gesamte Zellstoffproduktion in Europa betrug im Jahr 2009 35,4Mio.Adt. Die Aufteilung der Produktion auf die verschiedenen Verfahren ist in Tabelle 2-2 Ersichtlich [6].

	Produktion [1000ADt/Jahr]		Marktanteil [%]
	2008	2009	2009
Mechanischer Holzstoff	13.552	10.956	31
Sulfitzellstoff	2.196	2.038	6
Sulfatzellstoff	25.195	22.369	63
Summe	40.944	35.363	-

Tabelle 2-2: Zellstoffproduktion und Marktanteil in Europa [6]

2.2.1 Standorte und Großregionen

Die Hauptproduzenten im europäischen Papiergeschäft sind die Wirtschaftsmächte Deutschland (22 Mt/Jahr), Italien und Frankreich (jeweils 9 Mt/Jahr) sowie die waldreichen nordischen Staaten Finnland (13 Mt/Jahr) und Schweden (12 Mt/Jahr) [6].

	ANZAHL			PAPIER			ZELLSTOFF & HOLZSTOFF		ALTPAPIER			
	Papierfabriken	Zellstofffabriken ¹	Mitarbeiter	Produktion	Verbrauch	Pro-Kopf-Verbrauch ²	Produktion	Verbrauch	Aufkommen	Verbrauch	Rücklaufquote	Einsatzquote
EUROPA			n.v.	110.016	99.441	134	49.111	54.538	63.412	53.393	63,8%	48,5%
Deutschland	175	19	43.400	22.842	20.367	247	2.902	6.929	15.617	15.489	74,1%	67,8%
Finnland	41	40	24.500	13.126	1.794	342	11.720	9.799	829	724	62,1%	5,5%
Schweden	43	43	24.600	11.663	2.250	248	12.071	9.135	1.621	2.022	76,8%	17,3%
Italien	180	10	21.800	9.481	11.089	191	663	4.388	6.316	5.329	57,0%	56,3%
Frankreich	102	14	16.600	9.418	10.736	168	2.340	3.628	6.864	5.677	64,3%	60,3%
Spanien	85	13	17.900	6.414	7.279	180	2.009	1.943	5.034	5.442	68,8%	84,8%
Österreich	25	12	8.900	5.153	2.141	257	1.989	2.414	1.400	2.330	65,4%	45,2%
Großbritannien	57	2	11.200	4.982	11.301	185	260	1.561	8.799	3.993	76,6%	80,1%
Polen	39	5	35.000	3.039	4.191	109	994	1.584	1.664	1.133	38,0%	35,8%
Niederlande	16	2	4.600	2.974	3.531	211	159	989	2.762	2.233	79,8%	75,0%
Belgien	14	2	4.500	1.935	3.592	345	511	875	1.958	1.131	53,3%	58,4%
Norwegen	11	11	4.000	1.898	797	171	1.957	1.534	675	468	84,9%	24,7%
Schweiz	14	3	3.900	1.702	1.630	214	213	666	1.353	931	81,8%	54,5%
Portugal	35	7	3.100	1.681	1.227	115	2.119	1.158	738	391	65,0%	23,2%
Tschechien	26	4	8.400	924	1.587	155	698	561	747	422	47,3%	45,7%
Slowakei	6	3	3.600	921	457	84	693	733	283	208	52,4%	22,6%
Ungarn	6	1	2.200	423	958	97	20	141	511	387	57,1%	91,3%
Rumänien	12	2	5.100	361	690	31	73	94	303	301	50,2%	92,2%
CEPI-Länder	887	193	243.300	98.937	85.617	183	41.391	48.132	57.474	48.611	67,0%	49,1%
Slowenien				697	344	171	35	228	224	395	65,1%	56,7%
Griechenland				413	1.199	112	0	121	527	340	44,0%	82,3%
Bulgarien				191	376	52	133	79	137	138	36,4%	72,3%
Dänemark				174	1.234	224	0	48	723	171	58,6%	98,3%
Litauen				128	206	58	0	10	103	135	50,0%	105,5%
Estland				71	146	112	162	37	62	5	42,5%	7,0%
Lettland				11	188	84	0	0	47	12	25,0%	109,1%
in EU (27)			n.v.	97.022	86.883	177	39.551	46.455	57.740	48.408	66,5%	49,9%
Russland				7.684	6.427	46	7.430	5.772	2.244	2.050	34,9%	26,7%
Türkei				2.331	4.320	56	68	663	1.895	1.945	43,9%	83,4%

Tabelle 2-3: Daten zur Europäischen Papierindustrie 2008 [3]

2.2.2 Regionale Besonderheiten

Die größten Papierfabriken befinden sich in Skandinavien, hier findet auch ein bedeutender Teil der CO₂ Emissionen statt. Die skandinavischen Papier- und Zellstofffabriken weisen einen hohen Anteil an biogenen Primärenergieträgern auf. In Südeuropa gibt es eine Vielzahl von kleinen Papierfabriken mit hohen Anteilen an fossilen Brennstoffen. So hat zum Beispiel eine durchschnittliche finnische Papierfabrik den sechsfachen Output einer durchschnittlichen italienischen PF [4].

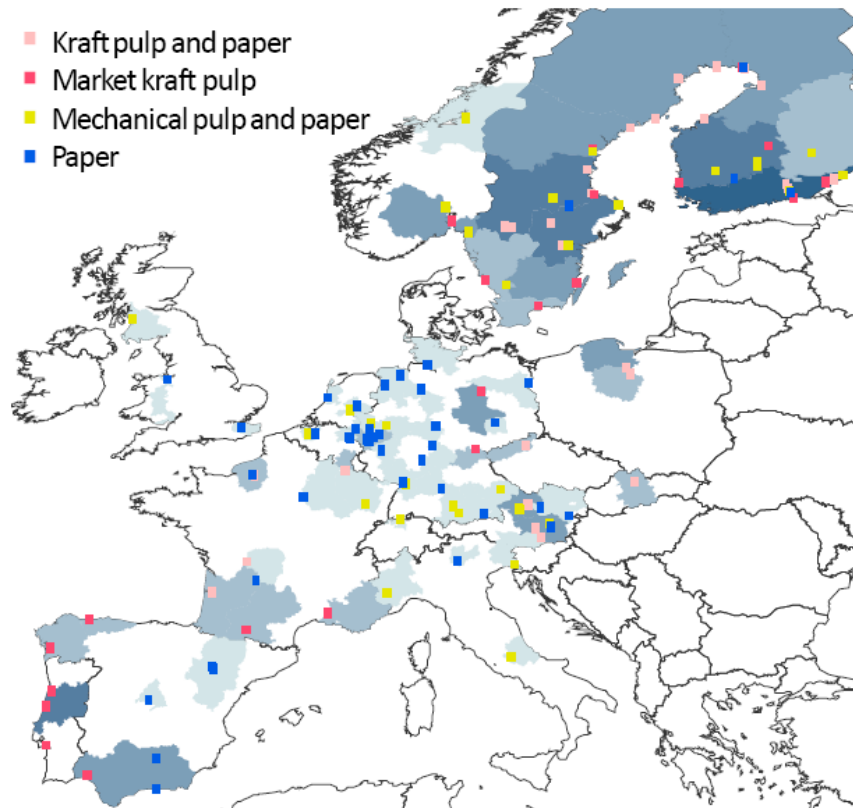


Abbildung 2-6: CO₂ intensive PPI Standorte (Punkte), Regionen mit hohem CO₂ Ausstoß in der PPI (blaue Schattierungen) [4]

2.2.3 Primärenergiebedarf

Der Primärenergiebedarf der europäischen Papierindustrie ist in seiner Zusammensetzung mit dem der österreichischen Papierfabriken prinzipiell identisch. Der überwiegende Teil an Energie wird aus Biomasse generiert, davon sind vier Fünftel Ablauge, der Rest Rinde und sonstige anfallende Reststoffe wie etwa Klärschlamm. An biogenen Treibstoffen wurden 2008 637.000TJ, an fossilen Brennstoffen 642.000TJ eingesetzt. Das entspricht einer Brennstoffleistung von jeweils 22 Gigawatt (bei 8000 Jahresvolllaststunden) [6].

Die europäische Papierindustrie benötigt etwa 27% der in den produzierenden Ländern vorkommenden Biomasse. Der Biomasseanteil an der Primärenergie ist stetig von 45,5% 1996 auf 54,5% 2006 gestiegen. Der Papier- und Zellstoffindustrie ist es möglich, Energie aus Biomasse zu weitaus geringeren Kosten zu erzeugen als andere Industriezweige [7]. Dies resultiert daraus, dass einerseits viel Biomasse konzentriert an einem Ort als Abfall (Lauge, Rinde) anfällt und andererseits durch die enormen Mengen, welche in der PZI durchgesetzt werden eine Kostendegression (economy of scale) stattfindet.

Folgende biogene Brennstoffe gelangen zum Einsatz [7]:

- Ablauge: Sie kommt aus dem chemischen Aufschluss des Holzes, auch Kochung genannt.
- Rinden und Holzreste: Entstehen bei der Entrindung und dem Zerhacken des Holzes.
- Rejekte der Trennung und von Reinigungsprozessen: Aus der chemischen Faserherstellung und der Papierwiederverwertung.
- Schlamm: Hauptsächlich Klärschlamm aus der biologischen, chemischen oder mechanischen Klärung der Abwässer.
- Deinking Schlamm: Entsteht, wenn die Farbe (engl.: ink) vom Altpapier getrennt wird.

Wie in Tabelle 2-4 ersichtlich ist, gibt es in Europa etwa 160 Standorte der PPI, welche im relevanten Bereich CO₂ emittieren (mehr als 0,1Mt_{CO2}/Jahr). Die folgende Zusammenfassung beinhaltet 95% der biogenen und 47% der fossilen CO₂ Emissionen. Der Grund für den geringeren Abdeckungsgrad bei fossilen Emissionen ist die in Kapitel 2.2.2 beschriebene Verteilung der Anlagengrößen und der hohe fossile Primärenergieanteil von kleinen Standorten.

Art der Fabrik	Sulfatzellstoff		Mechanisch	Papier
	Zellstoff	Papier & Zellstoff	Papier & Zellstoff	
Anzahl der Fabriken	21	29	43	70
fossiles CO ₂ [kt/Jahr]	1.391	3.164	4.759	9.420
biogenes CO ₂ [kt/Jahr]	24.308	30.775	5.524	2.217
gesamtes CO ₂ [kt/Jahr]	25.699	33.940	10.283	11.637

Tabelle 2-4: Aufschlüsselung von Emissionsquellen größer als 0,1Mt_{CO2}/Jahr [4]

2.3 CO₂ Reduktionspotential

Die gesamten fossilen CO₂ Emissionen Europas betragen 4,2 Gt/Jahr. Knapp die Hälfte davon ist für CO₂ Abscheidung und Speicherung mit der vorhandenen Technologie zu erschließen, der Rest kommt aus dezentralen Quellen (z.B. Raumwärme), aus mobilen Quellen (z.B. Individualverkehr) oder aus zu kleinen Quellen [8].

Emissionen (EU 2007) 4.200 Mt CO₂/Jahr

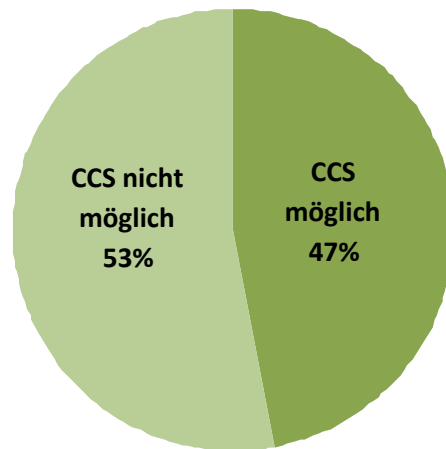


Abbildung 2-7: Kohlendioxid Emissionen in Europa 2007 [8].

Die stationären großen Emittenten produzieren zusammen 2.000 Mt_{CO2}/Jahr und bestehen zum überwiegenden Teil aus Kraftwerken (76%). Bei den Kraftwerken wiederum kommt der Löwenanteil aus der Verstromung von Kohle (etwa zwei Drittel). Die größten industriellen Emittenten sind: Zementindustrie (9%), Stahlindustrie (8%) und Raffinerien (8%) [8].

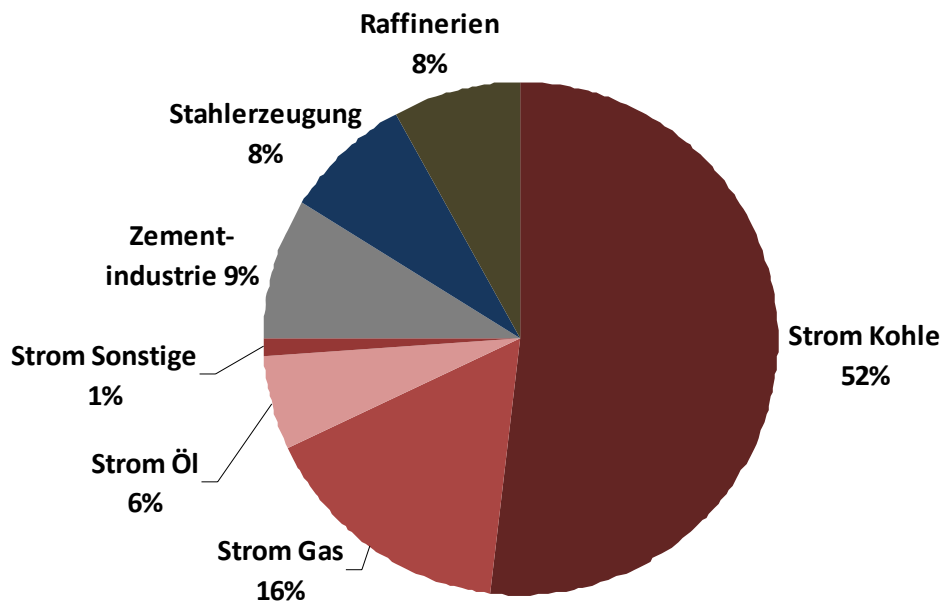


Abbildung 2-8: Verteilung der für CCS adressierbaren Kohlendioxidemissionen in Europa 2007 [8].

Die Papier- und Zellstoffindustrie ist hier aufgrund des hohen biogenen Anteils an CO₂ (über 60%) nicht ausgewiesen. Sie würde einen Anteil von über 5% erreichen. Das direkt vorhandene Reduktionspotential der wichtigsten Zellstoff- und Papierproduzenten in Europa (CEPI) beläuft sich auf über 100 Mt_{CO2}/Jahr [6].

3 PAPIER UND FASERHERSTELLUNG

Ursprünglich wurde Papier im Manufakturbetrieb per Hand geschöpft, der verwendete Rohstoff waren Textilabfälle (Lumpen). Mit der Erfindung des Buchdruckes und einem raschen Anstieg des Papierverbrauchs musste eine neue Rohstoffquelle erschlossen werden. Das heutige Ausgangsprodukt der Papierherstellung ist zumindest in Europa zum überwiegenden Teil Holz, welches vereinfacht aus den benötigten Fasern und dem sogenannten Lignin besteht. Um für den Faseraufschluss geeignet zu sein, muss das Holz entrindet und zerkleinert werden. Die nach der Faserherstellung gewonnenen Fasern werden bei Bedarf gebleicht und später dem eigentlichen Papierherstellungsprozess zugeführt [2].

3.1 Holzvorbereitung

Holz ist zu 90% Rohstoff der weltweiten Papiererzeugung, der Rest besteht aufgrund regionalem Mangels an Holz aus Einjahrespflanzen. Da in der Papierindustrie neben Restholz aus der Sägewerksindustrie auch Rundholz von Walddurchforstungen verwendet wird, kann der PZI ein erheblicher Anteil an der Gesundheitshaltung der Wälder zugesprochen werden. Die verwendeten Holzsorten sind:

- Nadelhölzer: Fichte, Kiefer; beide gute Faserstoffe
- Laubhölzer: Birke, Buche, Pappel

Am internationalen Markt erlangen Kiefer und Eukalyptus zunehmende Bedeutung. Nach der Annahme des Holzes wird es gelagert, später entrindet, gehackt, sortiert und anschließend dem Kocher zugeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Verarbeitungs- und Kocheigenschaften ist eine Durchmischung der Arten zu vermeiden [2].

3.1.1 Entrindung

Vor der Entrindung werden die Baumstämme in die gewünschte Länge geschnitten. Die dabei anfallenden Abfälle betragen bis zu 1% des Stammgewichtes [9]. Je nach Art des Verfahrens der Faserherstellung sind unterschiedliche Anforderungen an die Entrindungsgrade gegeben. Die höchsten Entrindungsgrade benötigt der Holzschliff (Kapitel 3.2.1), bei den chemischen Verfahren stellt das Sulfitverfahren (Kapitel 3.2.2) die höchsten Ansprüche. Mangelhafte Entrindung führt zu einer Störung des Kochvorganges, mindert daher die Faserqualität und erhöht den Bleichaufwand [2].

Das dominierende Verfahren ist die Trommelentrindung. Hier wird das 2 bis 6m lange Rundholz in eine rotierende geschlitzte Stahltrommel (Länge 16 bis 40m, Durchmesser 4 bis 5,5m) beför-

dert. Die durch die Rotation entstehenden Relativbewegungen des Rundholzes und die Reibungen bzw. Schläge an die Trommelwand lösen die Rinde und sie fällt durch die Schlitze aus der Trommel. Aufgrund der Neigung der Trommel bewegt sich das Holz kontinuierlich in eine Richtung [2].

Die erreichten Restrindenanteile liegen bei weniger als 1%. Um das Rundholz von Sand und anderen Verunreinigungen zu befreien wird es nach dem Entrinden gewaschen [2]. Bei der Entrindung gehen je nach Ausführung 1 bis 3% des Faserholzes verloren.

3.1.2 Rindenverwertung

Der Rindenanteil, welcher je nach Holzart zwischen 5 und 20% beträgt, kann nach dem Entrinden einer weiteren Verwertung zugeführt werden. Die Rinde kann nach der Zerkleinerung mit einem Rindenreißer entweder verkauft, oder, was meist der Fall ist, einer thermischen Verwertung zugeführt werden [2].

Um den Anforderungen des Kessels zu genügen, muss die Rinde möglicherweise ausgepresst, und dadurch vom Wasser befreit werden. Im Anschluss wird die Rinde trocken gelagert. Im Rindenkegel werden neben Rinde meist auch entwässertes Überschussschlamm und Rejekte aus der Braunstoffsartierung verbrannt. Da die Anforderungen an die Brennstoffverträglichkeit von Rindenkegeln in Bezug auf Wassergehalt und Unterschiedlichkeit der Konsistenz sehr hoch sind, ist die Mitverbrennung von Müll mehrfach in Anwendung [10].

3.1.3 Hacken

Die Herausforderung besteht darin, Hackschnitzel von gleichmäßiger Form und Größe zu erhalten. Sollte dies nicht der Fall sein, läuft der Aufschlussprozess unvollständig bzw. übervollständig ab und die Ausbeute, wie auch die Faserqualität sinken. Das Hacken des Rundholzes geschieht mit Scheibenhackern. Gängige Scheibenhacker haben Leistungen von 1,5 bis 2MW. Nach dem Hacken werden die Hackschnitzel offen oder in Silos gelagert [2].

3.1.4 Sortieren

Die Sortierung stellt sicher, dass weder zu große, noch zu kleine Bestandteile dem Kochvorgang zugeführt werden. Die Sortierung kann mittels Windsichten oder durch Schwingsiebe erfolgen. In der Anwendung häufiger vertreten sind Schwingsiebe. Dabei handelt es sich um übereinander angeordnete Siebe von sinkender Körnung. Im oberen Sieb werden zu grobe Bestandteile entfernt und entweder nachgehackt oder thermisch verwertet. Die mittleren Siebe geben Hackschnitzel mit passender Größe ab, und im unteren Teil fallen zu feine Bestandteile ebenfalls zur thermischen Verwertung an [2].

3.2 Faserherstellung

Als Faserherstellung ist der Aufschluss des Holzstoffes gemeint. Dieser kann mechanisch oder chemisch erfolgen. Das ursprünglich verwendete mechanische Verfahren ist der sogenannte Holzschliff, welcher unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen stattfinden kann. Obwohl die Faserausbeute des Holzschliffes mit 80 bis 90% fast doppelt so hoch wie die Ausbeute der chemischen Verfahren (45 bis 55% des vorhandenen Zellstoffes) deckt ersteres nur 10% der Weltproduktion (chemisch 46%, Altpapier 44%). Die gängigsten chemischen Verfahren sind der Sulfitaufschluss und der Sulfataufschluss [2]. In Abbildung 3-1 ist der Materialfluss des Holzes beim Sulfitverfahren bis zum gebleichten Zellstoff dargestellt.

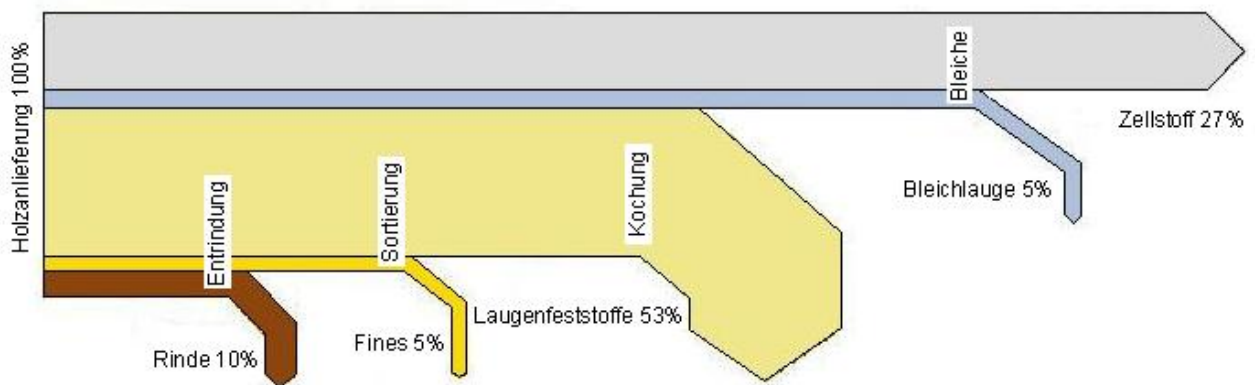


Abbildung 3-1 Materialfluss Sulfitzellstoffherzeugung [eigene Grafik]

3.2.1 Mechanische Zerkleinerung

Bei der mechanischen Zerkleinerung erreicht man die höchste Zellstoffausbeute. Sie liegt mit 90% etwa doppelt so hoch, wie die Ausbeute der chemischen Verfahren. Das Grundprinzip der mechanischen Zerkleinerung ist eine hohe Frequenz an Druckwechselbeanspruchungen durch Unebenheiten auf einer rotierenden Schleiffläche. Dadurch erwärmt sich die dahinter liegende Holzstruktur. Je nach Feuchtigkeitsgehalt hat das Lignin eine gewisse Erweichungstemperatur. Je höher der Wassergehalt, desto geringer die Erweichungstemperatur. Nach dem Erweichen des Lignins beginnt sich der Zellstoff herauszulösen [2]. Es gibt zwei grundsätzliche Verfahren der mechanischen Zerkleinerung:

3.2.1.a.1 Stein- Verfahren

Beim Stein-Verfahren werden die entrindeten Holzstämmchen auf einen rotierenden Schleifstein gedrückt. Durch die Makrostruktur des Schleifsteins werden die Fasern mit bis zu 12.000Hz wechselnd mit Druck beansprucht. Der rotierende Schleifstein wird an der Unterseite in ein

Wasserbad getaucht, um die nötige Kühlung und Befeuchtung zu gewährleisten. Die meist elektrisch generierte Antriebsleistung kann hier bis zu 5.000kW betragen. Es gibt verschiedene Ausführungen des Stein-Verfahrens:

- GW (groundwood): Atmosphärendruck
- SGW (stone groundwood): Wassertemperatur ca.70°C
- PGW (pressure groundwood): Überdruck bis 2,5bar, Wassertemperatur über 100°C
- PGW-S (super pressure groundwood): 4,5bar, Wassertemperatur über 100°C
- TGW (thermo groundwood): Atmosphärendruck, Wassertemperatur über 80°C

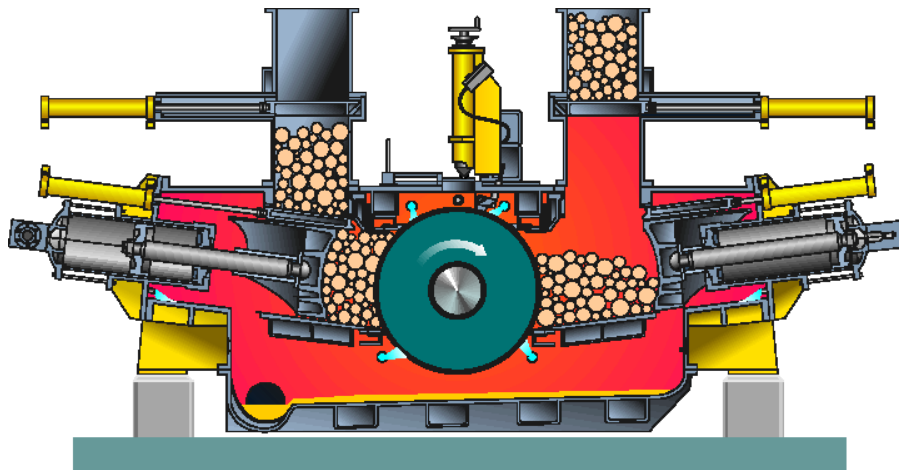


Abbildung 3-2 Druckholzschleifer (PGW) [5]

3.2.1.a.2 Refiner-Verfahren

Der Unterschied zum Stein-Verfahren besteht darin, dass für die Zerkleinerung Hackschnitzel eingesetzt werden. Je nach Art der Durchführung können den Hackschnitzeln Chemikalien beigemischt werden, es kann die Temperatur erhöht werden und es kann auch einfach durch Druckwechsel die Faser herausgelöst werden (chemische-, thermische-, mechanische Erweichung). Die Leistungsaufnahme dieser Refiner ist außerordentlich hoch. So benötigt ein Kugelscheibenrefiner (Metso RPG 82 CD) bei einem Schleifscheibendurchmesser von 2.080mm 30MW. Die einzelnen Unterkategorien dieses Verfahrens sind [2]:

- RMP (Refiner Mechanical Pulp): Drucklos
- TMP (Thermo Mechanical Pulp): Thermisch vorbehandelt, unter Druck
- RTSTM (Retention Time, Temperature, Speed): kurze Vorwärmung, hohe Temperatur, hohe Umdrehungsgeschwindigkeit
- ThermopulpTM: sehr hohe Temperatur vor zweiter Refinerstufe
- CMP (Chemimechanical Pulp): Vorbehandlung mit Natriumsulfit und Natronlauge
- CTMP (Chemithermo Mechanical Pulp): Chemisch und Thermisch vorbehandelt

3.2.2 Sulfitverfahren

Beim Sulfitverfahren erfolgt der Aufschluss des Holzes in sauren, alkalischen oder neutralen Flüssigkeiten, welche immer als Kochlauge bezeichnet werden. Neben dem sauren Bisulfitaufschluss, gibt es auch den gewöhnlichen Bisulfitaufschluss, den neutralen Sulfitaufschluss und den alkalischen Sulfitaufschluss (Tabelle 3-1).

Bezeichnung	Bestandteile der Kochsäure	Zellstoffausbeute/ Holzeinsatz [%]
Saurer Bisulfitprozess	$M(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [M: Ca, 2Na, Mg, 2NH ₄]	45-54
Bisulfitprozess	$M(\text{HSO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ [M: 2Na, Mg, 2NH ₄]	50-60
Neutralsulfitprozess	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	75-85
Alkalisulfutprozess	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	56-59

Tabelle 3-1: Arten und Eigenschaften versch. Sulfitprozesse [2]

Der saure Bisulfitaufschluss gelangt aufgrund seiner hohen Verbreitung hier zur Ausführung. Die häufigste Kochsäure hat Magnesiumoxyd (MgO) als Basenbestandteil. Der Grund für den Einsatz von MgO ist die einfache Rückgewinnung von MgO und SO₂ nach der Verbrennung der eingesetzten Kochsäure. Diesen Verbrennungsvorgang und die anschließende Rückgewinnung und Wiederherstellung der Kochsäure nennt man Regeneration (siehe Abbildung 3-3). Sie ist elementar für das wirtschaftliche Betreiben des chemischen Zellstoffaufschlusses im Allgemeinen [2].

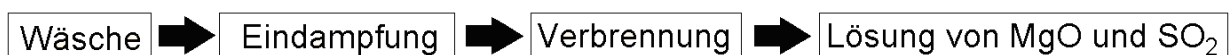


Abbildung 3-3: Prozessstufen der Kochsäure beim Sulfitverfahren [eigene Grafik]

a) Kochvorgang und Wäsche

Um für den eigentlichen Zerfaserungsprozess geeignet zu sein muss das Holz entrindet und gehackt werden (siehe Kapitel 3.1). Um die Diffusion der Lauge zu verbessern, werden die Hackschnitzel gedämpft (imprägniert). Dieser Vorgang kann je nach Druck und Dampftemperatur unterschiedliche Zeitspannen beanspruchen. Nach dem Imprägnieren startet der eigentliche Kochvorgang [2].

Der Kocher kann kontinuierlich (Kamyr- Kocher) oder diskontinuierlich (Batch- Kocher) ausgeführt sein. Hauptsächlich werden beim Sulfitverfahren diskontinuierliche Kocher (Abbildung 3-4) eingesetzt. Unter Hitze und Zugabe der Kochsäure $M(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verweilen die Hack-

schnitzel circa 10 Stunden bei bis zu 140°C im Kocher bis der gewünschte Aufschließungsgrad erreicht ist.

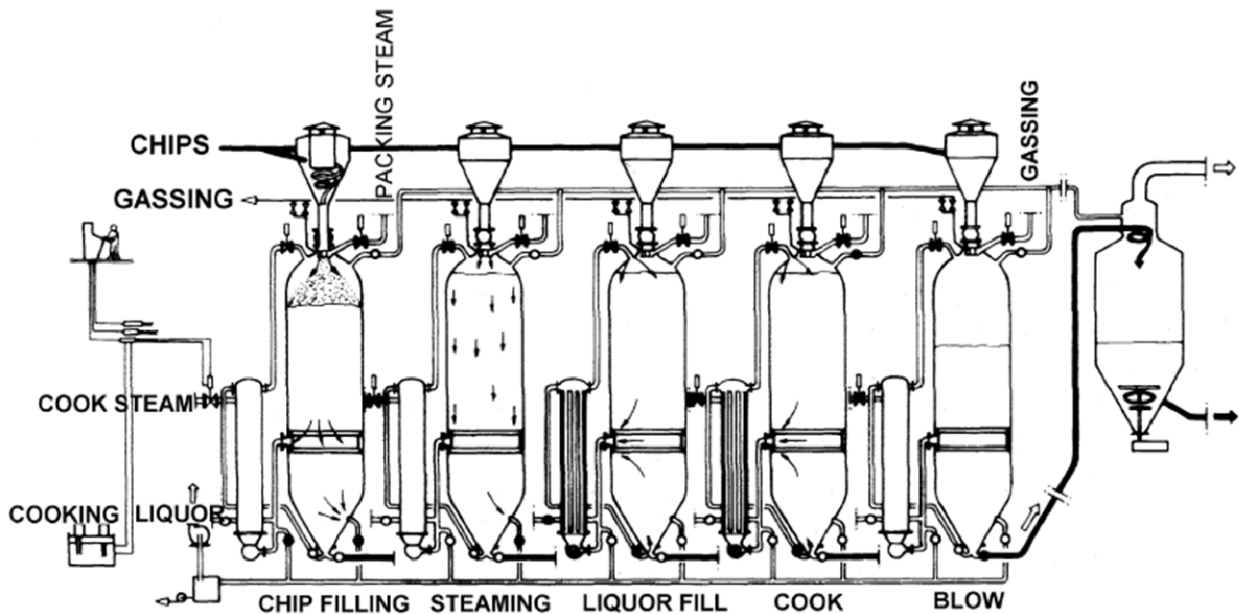


Abbildung 3-4: Diskontinuierlicher Kocher [5]

Im Anschluss muss der erhaltene Zellstoff gewaschen und für die Papierherstellung vorbereitet werden. Bei der Zellstoffwäsche werden die durch den Aufschlussprozess gelösten Holzbestandteile (Lignin, Hemicellulosen, Zellulose- Bruchstücke) und die verbliebene Kochsäure bei möglichst hoher Konzentration entfernt. Die Wäsche erfolgt in mehreren Stufen durch verschiedene Aggregate und beginnt bereits im Kocher. Die Trennung der Lauge von der Zellulose erfolgt durch die Prinzipien Verdrängung, Verdünnung, Auspressung. Es gibt verschiedenste Ausführungen, welche teilweise in Serie aneinandergeschaltet werden. Die erreichbaren Entfernrungsrate der Kochsäure liegen bei 99% [2].

b) Eindampfung der Ablauge

Die Ablauge besteht zu 14- 16% aus Feststoffen, was eine direkte Verbrennung der Ablauge unmöglich macht. Daher muss die Ablauge auf einen Feststoffgehalt von 62-64% „eingedampft“ werden. Dies geschieht in mehreren Stufen, wobei nur die letzte mit Dampf aus einem externen Prozess und alle anderen mit Brüden, also der verdampften Lauge, (das ist verdampfte Lauge) aus dem jeweils vorigen Verdampfer beheizt werden (Abbildung 3-5).

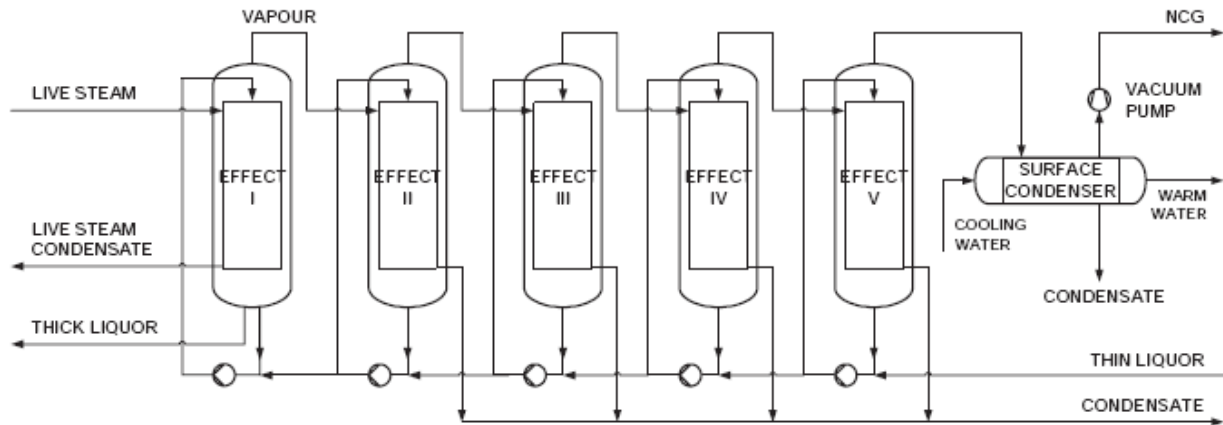


Abbildung 3-5: Schaltbild Eindampfung mit Druckstufung [9]

Durch diese mehrstufige Anordnung sinkt der Frischdampfverbrauch signifikant. Im Falle einer Trocknung über das Niveau des Niederdruckdampfes (ca. 130°C) muss die letzte Eindickungsstufe mit Mitteldruckdampf beaufschlagt werden. Hauptproblem der Verdampfer ist das sogenannte Scaling, das sind Ablagerungen an der Laugenseite. Sie reduzieren den Wärmeübergang drastisch, weswegen mit verschiedensten Mitteln wie dem Wechsel von Laugen- und Dampfseite oder dem Spülen mit Kondensat versucht wird diese Ablagerungen zu minimieren [2][9].

c) Ablaugenverbrennung

Die Mg- Bisulfitablauge wird unter oxidativen Bedingungen, Na- Bisulfitablauge wird unter reduktiven Bedingungen verbrannt. Der Heizwert der Abblauge liegt zwischen 6,85 und 7,75MJ/kg und richtet sich nach folgenden Faktoren:

- Menge und Zusammensetzung der gelösten Substanzen
- Zusammensetzung des verwendeten Holzes
- Verhältnis organischer zu anorganischen Substanzen

Zu beachten sind die erforderlichen Reaktionsbedingungen (Luftüberschuss, Brennraumtemperatur) um die Rückgewinnung des MgO und SO₂ aus dem Rauchgas zu ermöglichen (Abbildung 3-6). Die erreichten Verbrennungstemperaturen müssen abhängig vom Luftüberschuss bei mindestens etwa 900°C liegen, damit SO₂ und MgO entstehen.

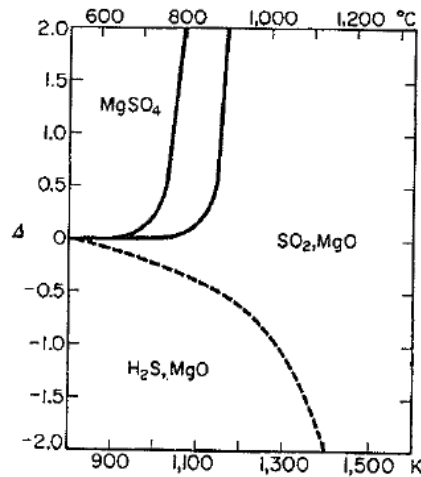
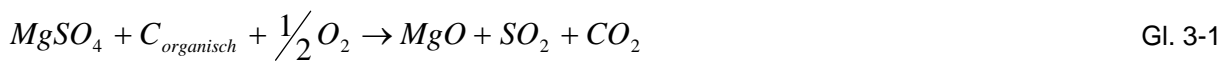


Abbildung 3-6: Erforderliche Reaktionsbedingungen im Sulfitlaugenkessel [2]

Die Magnesium- Schwefel- Verbindungen mit den gelösten organischen Bestandteilen und dem restlichen mitgeführten Wasser werden in der Brennkammer verbrannt (Gl. 3-1).



d) Lösung von MgO und SO₂

Durch Zyklone und/ oder Filter wird das MgO aus dem Rauchgas entfernt. Dieser Vorgang heißt Trockenentstaubung. Sollte dem Zyklon Wasser beigefügt werden, dann spricht man von Nassentstaubung in einem Hydrozyklon. In einem nächsten Prozessschritt wird das MgO mit Wasser vermischt (Gl. 3-2).



SO₂ wird durch Absorption in Mg(OH)₂ - Slurry unter turbulenten Strömungsbedingungen gebunden (Abbildung 3-7). Dadurch wird beinahe der gesamte im Rauchgas enthaltene Schwefel entfernt. Die heute üblichen Schwefelrestgehalte liegen bei unter 100ppm [11].

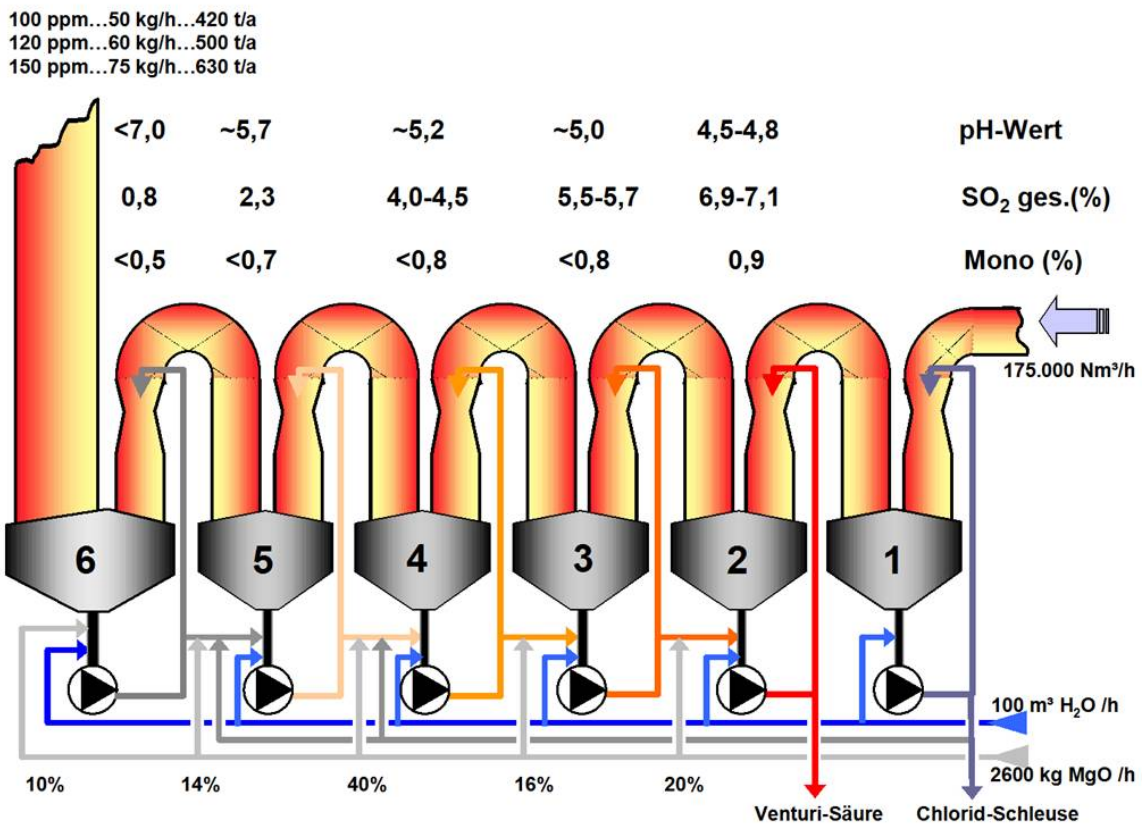


Abbildung 3-7: Schwefeldioxydrückgewinnung aus dem Rauchgas [5]

Je nach pH- Wert, der in den Venturiwäschern vorherrscht, entsteht Monosulfit (Gl. 3-3) oder Bisulfit (Gl. 3-4).



Nach den Reaktionen in den Venturiwäschern erhält man Magnesium- Monosulfit oder Magnesium- Bisulfit, welches direkt in die Kochlauge eingebracht werden kann. Dadurch schließt sich der Chemikalienkreislauf [2].

3.2.3 Sulfatverfahren

Das Sulfatverfahren arbeitet mit einer alkalischen Kochflüssigkeit aus Natronlauge und Natriumsulfid. Im Rückgewinnungskreislauf wird Natriumsulfat eingesetzt um Natrium und Schwefelverluste zu kompensieren. Dieses Verfahren ist weltweit führend, da es alle Holzarten aufschließen kann und die erhaltenen Fasern verglichen mit anderen Verfahren höchste Festigkeiten ergeben. Durch eine partielle Neuverknüpfung der Lignineinheiten im Kocher entsteht ein im

Allgemeinen dunklerer Zellstoff als beim Sulfitverfahren, wodurch die nachfolgende Zellstoffbleichung verkompliziert wird.

a) Aufschlussprozess und Wäsche

Der Faseraufschluss erfolgt bei etwa 170°C und kann in drei Phasen aufgeteilt werden:

1. Eingangsphase: Hier werden 60% des Alkalis verbraucht, jedoch kaum Lignin herausgelöst.
2. Hauptdelignifizierung: Geringe Änderung der Alkalikonzentration, hohe Ligninlösung.
3. Enddelignifizierung: Sinken der Kohlehydratkonzentration und der Alkalikonzentration.

Die Menge des verwendeten Alkalis liegt zwischen 14 und 22% bezogen auf die trockene Holzsubstanz. Je geringer der Alkalieinsatz ist, desto härter sind die erhaltenen Fasern. Man spricht hier von einer hohen Kappa- Zahl, welche vorrangig bei Karton und Verpackungspapieren üblich ist, weiche Fasern werden für die Bleiche verwendet. Eine geringe Änderung der Kochtemperatur hat ebenfalls großen Einfluss auf die Kochdauer. Es kann also sowohl mit der Temperatur, als auch durch Veränderung der Alkalikonzentration die Qualität der Faser beeinflusst werden. Dies ermöglicht eine hohe Anpassungsfähigkeit auf verschiedene Umgebungsbedingungen wie zum Beispiel Holzart und Feuchtigkeitsgehalt. Wie auch beim Sulfitverfahren kann die Kochung kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen [2].

Diskontinuierlicher Aufschluss [2]:

Die einzelnen Prozessschritte sind Füllen, Dämpfen, Zugabe der Lauge, Erwärmen und Zwischenabgasen flüchtiger Substanzen, Fertigmachen, Endabgasen und Entleeren. Batch- Kocher haben Volumen von 200- 400m³ und werden meist in sehr großer Anzahl eingesetzt (Abbildung 3-8 kontinuierlicher Kocher). Vorteile des diskontinuierlichen Aufschlusses sind:

- Hohe Flexibilität bei Veränderung der Holzart und des Produktionsdurchsatzes (Kocher können individuell eingestellt und einzeln aktiviert/ deaktiviert werden)
- Größere Zuverlässigkeit aufgrund von Redundanz
- Leichteres An- und Abfahren
- Höhere Terpentinausbeute

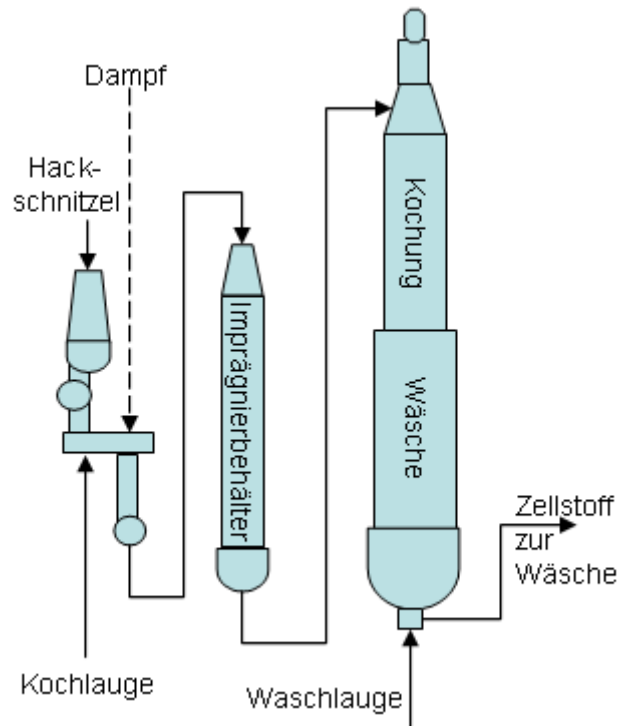


Abbildung 3-8: Anlagenschema eines kontinuierlichen Kochers mit Mischvorrichtung und Imprägnierbehälter [eigene Grafik]

Kontinuierlicher Aufschluss [2]:

Bei kontinuierlichen Kochern laufen grundsätzlich dieselben Prozessschritte wie beim diskontinuierlichen Kochen in unterschiedlichen Apparaten (Dämpfern) oder in verschiedenen Zonen des Kochers ab. Der Aufbau ist derselbe wie beim Sulfitprozess (siehe Kapitel 3.2.2). In Abbildung 3-8 ist ein Prozessschaltbild eines kontinuierlichen Kochers dargestellt. Die Hack-schnitzel werden gemeinsam mit der Kochlauge in den Imprägnierbehälter gefördert und dort mit Dampf beaufschlagt. Anschließend wird im oberen Teil des Kochbehälters zerfasert und im unteren Teil wird der Zellstoff bereits vorgewaschen. Vorteile des kontinuierlichen Aufschlusses sind:

- Niedrigere Energiekosten
- Geringerer und kontinuierlicherer Dampfbedarf
- Geringerer Personalbedarf
- Reduzierte Baugröße

Aufgrund der Flexibilität und der Anpassungsfähigkeit von Batch Kochern sind diese weit verbreitet. Die Wäsche des Zellstoffes verläuft gleich wie beim Sulfitverfahren (siehe Kapitel 3.2.2)

b) Eindampfung der Ablauge

Um die Verbrennung der Ablauge im Kessel zu ermöglichen ist wie auch beim Sulfitverfahren ein hoher Feststoffanteil nötig. Um die exponentiell mit dem Trockensubstanzgehalt ansteigende Viskosität zu reduzieren, braucht es eine Temperaturerhöhung auf 160- 180°C. Erst dadurch

sind Trockensubstanzgehalte von 80% möglich. Während früher hauptsächlich Langrohrverdampfer eingesetzt wurden, verwendet man heute größtenteils Fallfilmverdampfer, da diese in großen Lastbereichen betrieben werden können und kaum Verkrustungen (Scaling) aufweisen (Abbildung 3-9).

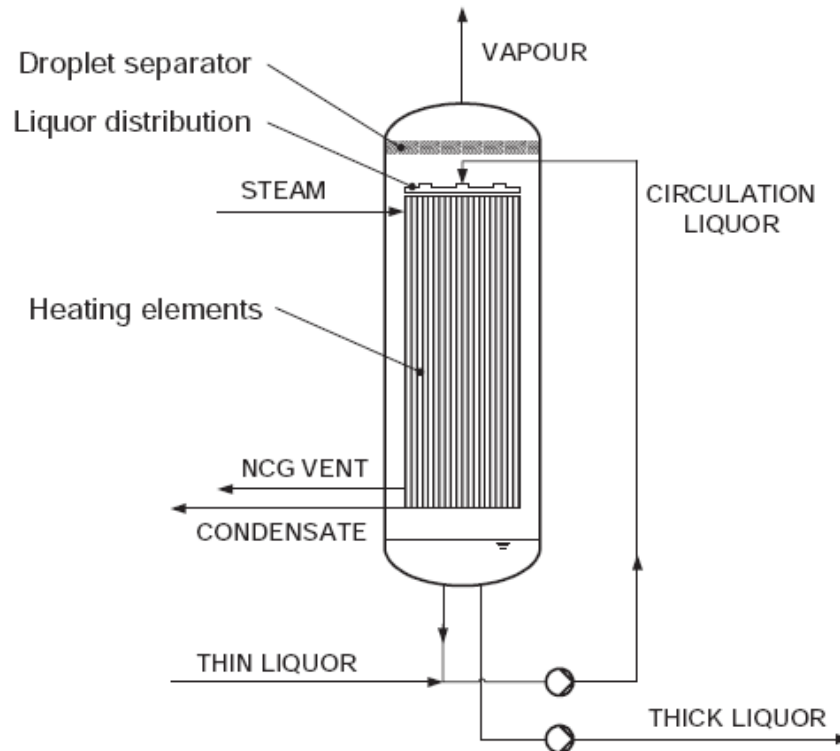


Abbildung 3-9: Fallfilmverdampfer [9]

Um den Energiebedarf zu reduzieren wird hier ebenfalls in mehreren Stufen mit abfallendem Druck oder Brüdenverdichtung gearbeitet. Brüdenverdichtung wird aufgrund des hohen Stromverbrauches nur dort angewendet, wo keine zu intensive Trocknung nötig ist oder die Erhöhung des Siedepunktes mit dem Feststoffgehalt (Boiling Point Rise) moderat ist (z.B. Waschlauge) [9].

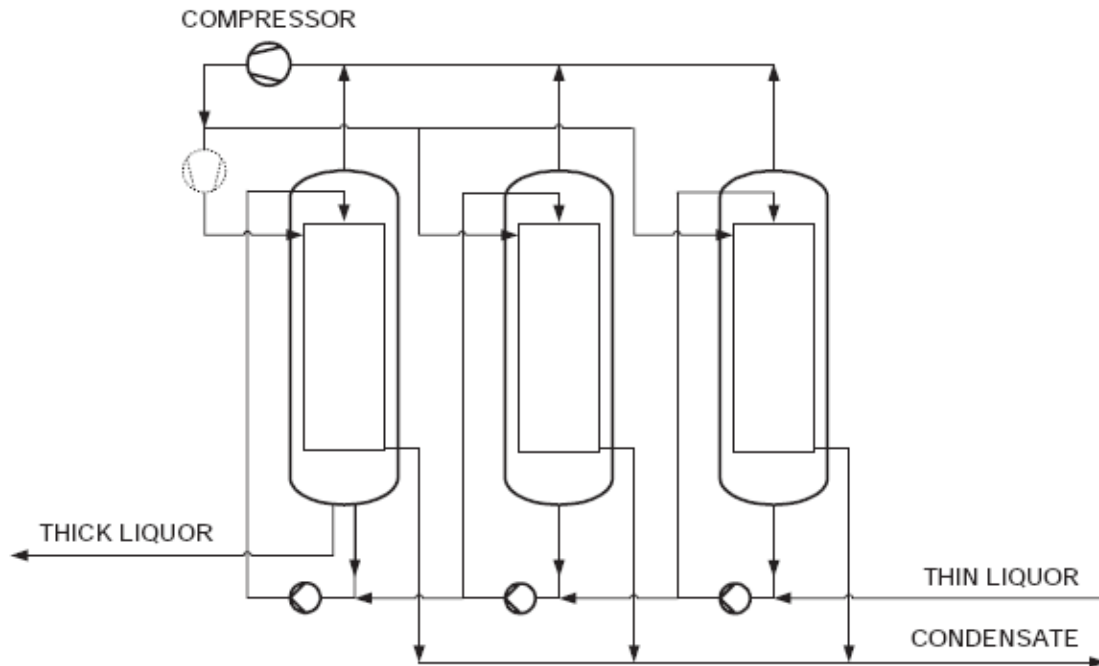


Abbildung 3-10: Schaltbild einer Eindampfung mit Brüdenkompression [9]

c) Ablaugenverbrennung

„Der Ablaugenkessel ist die teuerste und wichtigste Einheit für jede Sulfatzellstoff- Fabrik“ [2].

Er erfüllt folgende Funktionen:

- Entwässerung der Dicklauge
- Verbrennung der organischen Inhaltsstoffe
- Dampfproduktion
- Reduzierung der Schwefelkomponenten zu Schwefelsulfid
- Rückgewinnung der anorganischen Salze aus der Schmelze

Bevor die Brennlauge in den Kessel eingespritzt wird, werden ihr Asche und sogenannte Make-up Chemikalien beigemischt. Im unteren Teil des Kessels werden Primär-, Sekundärluft und Lauge eingedüst. Die Verbrennung erfolgt unter zuerst reduktiven Bedingungen (Sauerstoffmangel), damit aus den Schwefelverbindungen Sulfide entstehen, welche als Schmelze mit ca. 820°C aus dem Kessel auslaufen. Im oberen Bereich der Brennkammer wird Tertiärluft eingedüst um eine vollständige Verbrennung der organischen Substanzen zu erreichen. Die heißen Rauchgase erzeugen dann auf dem herkömmlichen Weg Wasserdampf. Durch Elektrofilter wird die Asche aus dem Rauchgas gefiltert. Diese Asche besteht hauptsächlich aus Natrium- Salzen, welche der Brennlauge wieder beigemischt werden (Abbildung 3-11) [2][9].

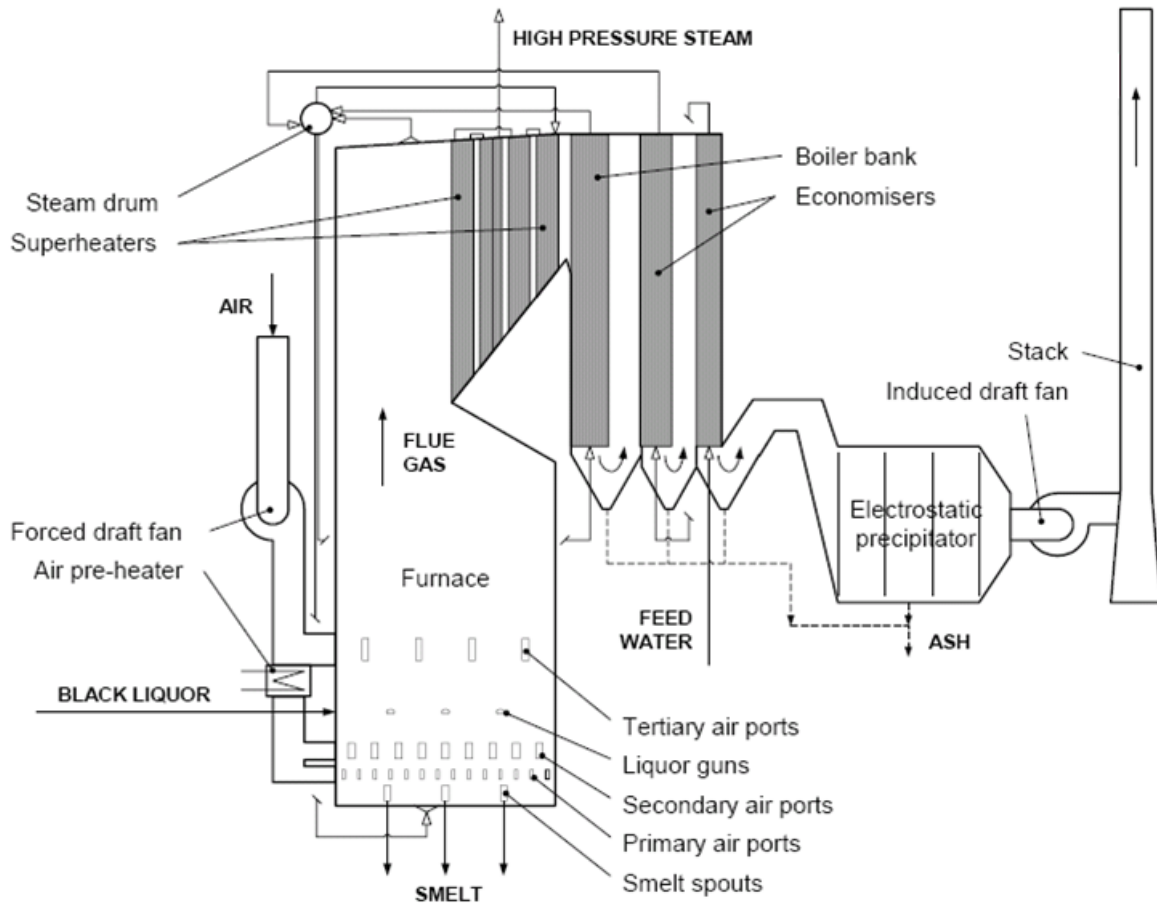


Abbildung 3-11: Ablaugenkessel Sulfatverfahren

Die aus dem Kessel ausgelaufene Sodaschmelze wird im Schmelzlösebehälter mit Waschwasser aus der Kaustifizierung zur sogenannten Grünlauge gelöst.

d) Kaustifizierung

Nach Sedimentierung, Wäsche und Filtration der Grünlauge wird diese mit Kalkmilch zur Reaktion gebracht (Gl. 3-5)



Durch Filterung oder Sedimentation wird der Kalkschlamm aus der Weißlauge entfernt und im Kalkbrennofen in Kalziumoxid überführt. Dieser Branntkalk wird mit Wasser gelöscht, die entstehende Kalkmilch wird wieder dem Prozess zugeführt [2].

3.3 Bleiche

Nachdem der Zellstoff „gewaschen“, also von der Kochlauge getrennt wurde, muss er gebleicht werden um den nötigen Reinheitsvorgaben zu erfüllen. Die Zersetzung des restlichen Lignins sollte möglichst ohne Beschädigung der Zellulose stattfinden, man spricht in diesem Fall von Selektivität. Am Ende der Delignifizierung jedoch ist die Selektivität sowohl beim Sulfatverfahren, als auch beim Sulfitverfahren sehr gering. Die Restdelignifizierung muss daher in der Bleiche stattfinden. Da die eingesetzten Bleichmittel hauptsächlich oxidativ sind, findet kaum eine Zersetzung der Hemicellulosen statt. Es sind daher mehrere Bleich- und Oxidationsstufen nötig [2].

Das wichtigste Bleichmittel der Vergangenheit war Chlor. Es zeichnete sich durch hohe Selektivität aus. Aufgrund der Umweltauswirkungen selbst kleinster Mengen an Chlor wurde es verboten und durch andere Methoden ersetzt. Aufgrund seiner geringen Selektivität wurde Sauerstoff zuvor kaum als Bleichmittel eingesetzt. Es wurde jedoch herausgefunden, dass Sauerstoff gemeinsam mit Magnesiumverbindungen eine hohe Selektivität aufweist und dass 50 bis 65% des Restlignins bei annähernd gleicher Faserfestigkeit entfernt werden können [2].

Es gibt sogenannte ECF-Bleichen (Elemental Chlorine free), wie ClO_2 oder Hypochlorid und es gibt TCF-Bleichen (Total Chlorine free) mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Ozon oder Peresigsäure [2]. Die historische Entwicklung der verschiedenen Bleicharten befindet sich in Abbildung 3-12 [9].

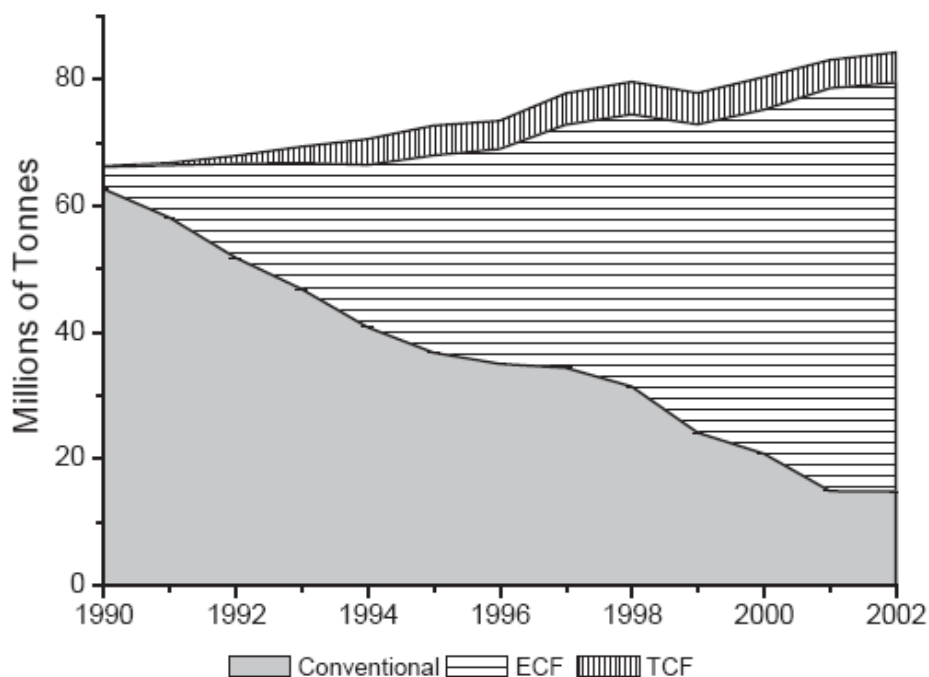


Abbildung 3-12: Weltproduktion an Zellstoff nach Bleichverfahren (1990 bis 2002) [9].

Die Regeneration der Bleichmittel erfolgt ähnlich wie die Regeneration der Ablauge. Nach dem Eindicken wird das Bleichmittel zusammen mit den gelösten Hemicellulosen in einem Schmelzkessel verbrannt. Durch Elektrofilter werden die restlichen Bleichchemikalien (z.B. Magnesiumverbindungen) aus dem Rauchgas gefiltert und wieder ihrem Zweck zugeführt [12].

3.3.1 Sauerstoffbleiche

Durch die Zugabe von Magnesiumsalzen reduziert sich der Zelluloseabbau. Aufgrund seines elektrophilen Charakters und des Oxidationspotentials reagiert Sauerstoff mit dem vorhandenen Restlignin. Es wird jedoch auch ein gewisser Teil der Zellulose abgebaut, was zu einem Ausbeuteverlust führt. Die eingesetzten Chemikalien (Abwasser) können regeneriert werden.

Aus Abbildung 3-13 ist die Anordnung der Sauerstoffbleiche nach dem Faseraufschluss und vor der weiteren Bleiche ersichtlich. Das Washwasser wird im Gegenstrom geführt, um bei möglichst hoher Konzentration regeneriert werden zu können. Vor der eigentlichen Bleiche werden Alkali, Sauerstoff und Dampf in den Zellstoff eingebracht [2].

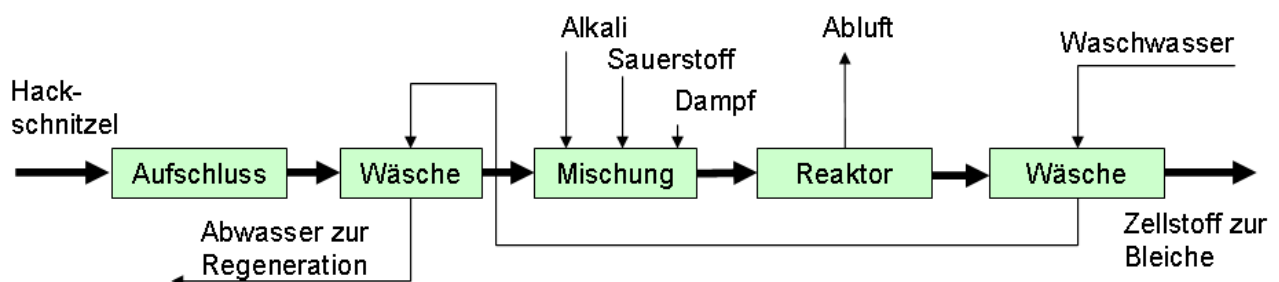
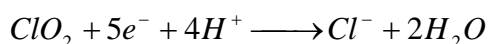


Abbildung 3-13: Einordnung der Sauerstoffbleiche zwischen Kochung und weiteren Bleichen [2]

3.3.2 Chlordioxidbleiche

ClO_2 wird zu einem Chloridion reduziert (Gl. 3-6) und erhält dadurch seine bleichende Wirkung (Oxidationspotential). Chlordioxid zeichnet sich als hervorragendes Bleichmittel aus, da es Lignin zersetzt, ohne die Zellulose anzugreifen [2].



Gl. 3-6

3.3.3 Ozonbleiche

Ozon muss im Wasser gemeinsam mit einem sauren Medium vorkommen, damit es sich nicht zersetzt. Ozon ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, es greift Lignin und auch lignincellulosisches Material an. Ozon wird aufgrund seiner geringen Beständigkeit aus Sauerstoff vor Ort erzeugt und nach dem Einsatz wird das restliche Ozon zu Sauerstoff zersetzt [2].

3.3.4 Peroxidbleiche

Hierbei wird Wasserstoffperoxid mit Natriumsilikat bei bis zu 100°C und einer Dauer von zwei bis vier Stunden eingesetzt [2].

3.3.5 Peressigsäure

Trotz der hohen Kosten nimmt die Bedeutung der Peressigsäure in der Zellstoffbleiche zu. Sie zeichnet sich durch ihre hohe Selektivität und die hohe Bleichwirkung aus [2].

3.4 Papiererzeugung

Ziel der Papierherstellung ist die Erzeugung einer in Hinsicht auf die Länge, als auch auf die Breite konstanten und homogenen Papierbahn. Zum Einsatz kommt neben dem wiederaufbereiteten Papier, welches einen Anteil von 43% einnimmt auch chemischer Zellstoff (29%), Zellstoff aus Einjahrespflanzen, Füllstoffe, Holzstoff und chemische Additive (Tabelle 3-2) [2].

Bestandteil	Gewichtsanteil [%]
Altpapier	43
Chemischer Zellstoff	29
Holzstoff	10
Füllstoffe und Pigmente	8
Zellstoff aus Einjahrespflanzen	7
Chemische Additive	3

Tabelle 3-2: Durchschnittliche Bestandteile von Papier [Gew%] [2]

3.4.1 Füllstoffe und Additive

Chemische Additive teilen sich in Prozessadditive und funktionelle Additive. Die Aufgabe der Prozessadditive ist es, den Produktionsprozess und die Effizienz zu verbessern. Sie unterstützen die Trocknung und verhindern die Auswirkungen von Störstoffen. Funktionelle Additive beeinflussen die Qualität des Papiers [2].

Unter den Füllstoffen und Pigmenten befinden sich hauptsächlich Kalziumkarbonat, Kaolin, Talkum, Titanoxyd und Gips. Ihre Aufgabe besteht zu zwei Drittel in der Oberflächenveredelung. Den größten Anteil nehmen natürliches Kalziumkarbonat (40%) und synthetisches Kalziumkarbonat (19%) ein. Kaolin spielt derzeit noch eine wichtige Rolle bei den Oberflächenveredlern (30%), seine Bedeutung nimmt jedoch stetig ab. Eine untergeordnete Rolle spielen Talkum, Titanoxyd, Gips und weitere [2].

Die Herstellung von synthetischen Karbonatformen (PCC) wird hier aufgrund des Einsatzes von Kohlendioxid zur Ausführung gebracht. Diese Karbonatform wird in einem dreistufigen Prozess (Gl. 3-7 bis 3-9) hergestellt. In der ersten Stufe wird natürlicher Kalk (CaCO_3) in einem Ofen gebrannt, wobei Kohlendioxid entweicht und Branntkalk (CaO) entsteht. Danach wird der Branntkalk mit Wasser gelöscht, es entsteht Kalziumhydroxid (Ca(OH)_2). Das Kalziumhydroxid wird mit Kohlendioxid vermengt, wodurch bei einer Fällreaktion eine feststoffreiche Dispersion mit bis zu 20% Kalk entsteht. Aufgrund der räumlichen Trennung wird das im Kalkbrennofen entstandene CO_2 nur in den seltensten Fällen im dritten Prozessschritt verwendet. Das CO_2 , welches zum Einsatz kommt, wird meist aus einem Rauchgasstrom separiert und muss bei hoher Reinheit vorhanden sein. Die entstandene Dispersion kann ohne Zugabe von Additiven auf 35% Feststoffgehalt eingedickt werden [2].



3.4.2 Die Papiermaschine

Nach entsprechender Präparation (Mahlung der Fasern und Versetzen mit Additiven) kommt das Zellstoffgemisch zum Former. Der Former trägt es gleichmäßig auf eine Siebbahn auf. Ursprünglich wurden Langsiebformer (Auftrag auf ein oben offenes Sieb) eingesetzt. Im Sinne der Outputsteigerung stieg die Geschwindigkeit der Papierbahn jedoch soweit, dass die Luftreibungskräfte über dem aufgetragenen Zellstoff die Qualität negativ beeinflusste. Durch den Einsatz von Gap- Formern, welche die Zellstoffsuspension zwischen zwei bewegte Siebe eindüst, konnte die Bahngeschwindigkeit auf über 2000m/min gesteigert werden. Die Siebbreiten betragen über 11m [2][5].

Nach dem Formen wird die Zellstoffbahn in der Pressenpartie und der Trockenpartie vom Wasser getrennt. In weiteren Prozessschritten durchläuft die Papierbahn je nach Anforderungen noch Leimpresen, Glättwerke, Streichanlagen und/oder Kalanders [2].

4 BEWERTUNG DER CO₂ EMISSIONEN

Der Treibhauseffekt verhindert, dass kurzweilige Wärmestrahlung die Erdatmosphäre im vollen Ausmaß verlässt. Ohne den Treibhauseffekt würde die Durchschnittstemperatur der Erde bei -18°C liegen. Die wichtigsten Treibhausgase sind Wasserdampf, Kohlendioxid und Methan. Daneben gibt es noch eine Reihe weiterer Treibhausgase wie zum Beispiel die Gruppe der perfluorierten- oder teilhalogenierten Kohlenwasserstoffe, welche in der Natur kaum oder gar nicht vorkommen [13].

Im Laufe der letzten 400.000 Jahre pendelte die CO₂-Konzentration in der Erdatmosphäre je nach Kaltzeit oder Warmzeit zwischen 180 und 280ppm (parts per million), im Jahr 2000 betrug sie bereits 368ppm [25]. Der UN Weltklimabeirat IPCC erwartet einen Anstieg bis 2030 auf bis zu 450ppm. Noch stärker fällt die Steigerung des Treibhausgases Methan ins Auge, wenn auch auf niedrigem Niveau. Der Methangehalt stieg von 0,7ppm vorindustriell auf gegenwärtig 1,75ppm, was vor allem auf die verstärkte Landnutzung und die Viehwirtschaft zurückzuführen ist [13].

Die direkte Folge dieser anthropogenen Konzentrationserhöhungen ist der bisherige Temperaturanstieg in Bodennähe von 0,6°C in den letzten 100 Jahren. Die Folgen einer Temperaturerhöhung von insgesamt 2°C werden für nicht tolerierbar gehalten, wobei der Weltklimabeirat von einer Temperaturerhöhung in den nächsten 100 Jahren von 1,4 bis 5,8°C ausgeht [14].

Um diese inakzeptablen Folgen abzuwenden gibt es die Möglichkeit, Brennstoffe zu sparen (Effizienz), zu wechseln (biogene Treibstoffe) oder die Möglichkeit der CO₂ Abscheidung mit anschließender dauerhafter Verbringung.

4.1 Verminderung von CO₂ Emissionen

Dieser Punkt wird aufgrund der Einfachheit „Verminderung von CO₂ Emissionen“ genannt. Eigentlich wird hier auf die grundlegenden Möglichkeiten eingegangen, die anthropogenen Folgen der Umwandlung von Kohlenstoff in Kohlendioxid zu reduzieren und eventuell rückgängig zu machen.

An erster Stelle gilt es immer, den Bedarf an Energie zu senken oder so gering als möglich zu halten. Im nächsten Schritt ist die Effizienz der Erzeugung und Verteilung zu maximieren. Diese ersten Punkte legen den Primärenergiebedarf fest. Um dennoch schädliche Emissionen zu vermindern, kann der Einsatz von biogenen Brennstoffen dienlich sein. Als letzte Variante zählt die Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid über einen längeren Zeitraum. Einzigartig wird

diese Variante beim Einsatz biogener Brennstoffe, da hierbei die Atmosphäre „gereinigt“, d.h. CO₂ indirekt entfernt, wird. Die einzelnen Möglichkeiten führen hier zu unterschiedlichen Kosten der Vermeidung (cost of abatement) [15].

In Abbildung 4-1 sind die einzelnen Vermeidungspotentiale mit deren Kosten aufgetragen. Beachtet wurden nur Vermeidungskosten unter 40€/t_{CO₂}. Für die nähere Zukunft (bis 2020) werden Zertifikatspreise von 25 bis 40€/t_{CO₂} für realistisch gehalten. Hervorgehoben sind die verschiedenen CCS-Möglichkeiten, welche sich in den Kosten erheblich unterscheiden. Eine Schlüsselrolle kommt der CO₂ Abscheidung bei der Verbesserung der Ölausbeute zu, hier betragen die Vermeidungskosten etwa 15€/t_{CO₂}, verglichen mit 20 bis 30€/t_{CO₂} bei reiner Verpressung von Kohlendioxid aus einem neuen Kohlekraftwerk. Bei der Nachrüstung erhöhen sich diese Kosten auf etwa 30 bis 40€/t_{CO₂}. Im industriellen Einsatz bewegen sich die Kosten im Bereich von 40€/t_{CO₂} [15].

Wie ebenfalls in Abbildung 4-1 ersichtlich liegt das Gesamtpotential der vermiedenen Emissionen bei Zertifikatskosten von 40€/t_{CO₂} bei etwa 27Gt_{CO₂}/Jahr, was einer Reduktion von 46% gegenüber dem Vergleichsszenario ohne diese Anstrengungen bedeutet.

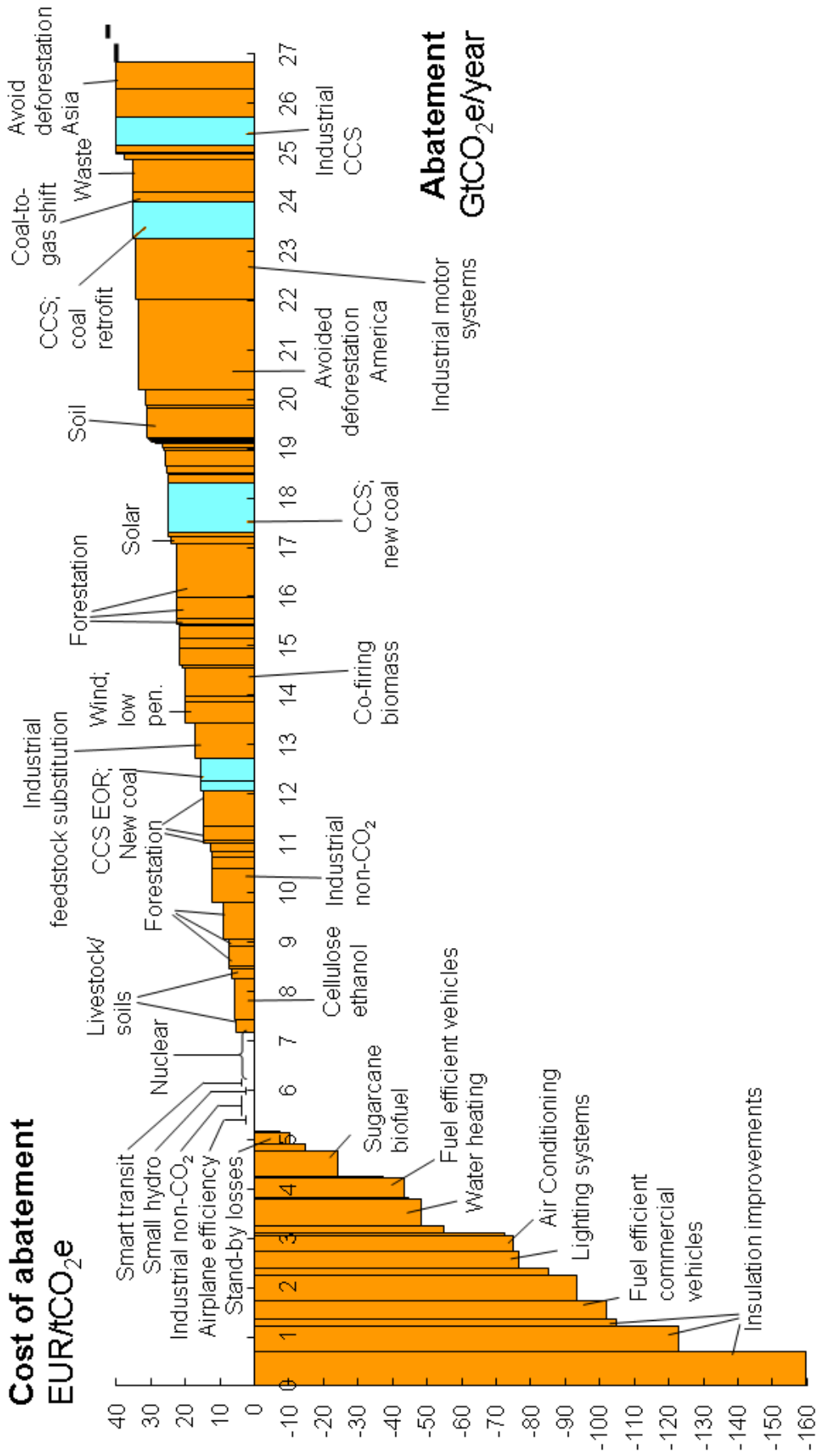


Abbildung 4-1: Vermeidungspotential und Vermeidungskosten verschiedener Klimaschutzmaßnahmen. Ein Rechteck gibt eine Maßnahme zur Klimaschutz an. Die Breite beschreibt das weltweite Einsparpotential der Emission, die Höhe trifft aussage über die Kosten der Maßnahme [15]

Wie aus Abbildung 4-1 ersichtlich ist, gibt es nach derzeitigem Stand noch ein großes Potential an Effizienzsteigerungen, welche trotz teilweise hoher Investitionskosten gewinnbringend sind. Das bedeutet, dass das Einsparen von Brennstoffen oder Strom sich wirtschaftlich positiv auswirkt. Populäre Vertreter dieser Effizienzmaßnahmen sind:

- Gebäudeisolationen
- Effiziente Klimaanlage
- Treibstoffsparende Motoren

Im Bereich der Kostenneutralität im Sinne der CO₂ Vermeidung befinden sich alternative Energien wie Kleinwasserkraft, Biodiesel, aber auch der Einsatz der Kernkraft. Im bereits heute relevanten Bereich von bis zu 20€/t_{CO₂} befinden sich die Verbesserungen von Viehhaltung und Vermeidung der Entwaldung, deren Kosten sich je nach Region stark unterscheiden. Zu den derzeit eher teuren Vermeidungspotentialen gehört heute noch die CO₂ Abscheidung und Speicherung (CCS). Sollte das abgeschiedene CO₂ jedoch der Ölförderung, oder Gasförderung dienlich sein verbessert sich die wirtschaftliche Situation deutlich [15].

4.2 Das Kyoto-Protokoll

Das Kyoto- Protokoll ist eine internationale Klimarahmenkonvention zum Schutz des Weltklimas. Es wurde 1997 in Kyoto (Japan) verfasst. Es umfasst den Ausstoß von sechs verschiedenen Treibhausgasen und gibt eine Völkerrechtlich bindende Emissionsreduktion vor. Sein Inkrafttreten erfolgte erst Jahre später, da als Bedingung für das Inkrafttreten mindestens 55 Parteien (Staaten) mit mindestens 55% aller Emissionen beitreten mussten [13].

Aufgrund des Austrittes der USA 2001, welche für 36,1% der weltweiten Emissionen verantwortlich sind, konnte das Kyoto- Protokoll (KP) nicht in Kraft treten. Es hatten zwar 126 Staaten das KP ratifiziert, diese emittierten jedoch nur 44,2% der Emissionen. Die entscheidende Rolle kam Russland zu, es emittierte 17,4%. Aufgrund einer Reihe von Zugeständnissen trat Russland 2004 bei. Am 16. Februar 2005 trat das KP offiziell in Kraft [13].

Wie bereits erwähnt erfasst das KP den Ausstoß von sechs Treibhausgasen. Die Emissionen werden aufgrund der Basis 1990 erfasst und sie müssen zwischen 2008 und 2012 um 5% reduziert werden, wobei für jedes Industrieland (Annex-B) ein genaues Reduktionsziel vereinbart wurde [13].

Die vorgeschriebene Reduktion für die Europäische Union beträgt 8%. Für Schwellen- und Entwicklungsländer gibt es keine Reduktionsziele. Um die weltweite Ausstoßminderung zu maximieren und auch die Schwellen- und Entwicklungsländer einzubeziehen, gibt es drei sogenannte flexible Instrumente [13]:

- Joint Implementation (JI)
- Clean Development Mechanism (CDM)
- Emission Trading (ET)

4.2.1 Joint Implementation

Joint Implementation (JI) ist ein projektbezogenes Instrument. Es ist eine klimapolitische Zusammenarbeit zwischen Industrienationen (Annex-B). Als Anrechnung dienen sogenannte „Emission Reduction Units“ (ERU), welche im Prinzip Emissionsgutschriften darstellen. JI soll vor allem eine kostengünstige Alternative zur Emissionsreduktion im Inland darstellen [13].

4.2.2 Clean Development Mechanism

Der Clean Development Mechanism (CDM) ist projektbezogen. Er findet zwischen Industrie- (Annex-B) und Entwicklungs- oder Schwellenländer (nicht Annex-B) statt. Die erzielten Emissionsminderungen durch CDM in Entwicklungs- und Schwellenländern werden durch das „Executive Board“ getestet. Bei akzeptierten Reduktionen werden „Certified Emission Reductions“ (CER) gutgeschrieben. Dies bedeutet eine indirekte Einbeziehung der Entwicklungs- und Schwellenländer und trägt zu einer Ökonomisierung deren Wirtschaft bei. CDM soll vor allem imagefördernd sein. Der World Wildlife Fund begründete dafür den sogenannten „Gold Standard“ um diese Projekte zu würdigen [13].

4.2.3 Emission Trading

Um die im Kyoto-Protokoll festgelegten individuellen Reduktionsverpflichtungen zu erfüllen, können Staaten mit Emissionsrechten handeln. Das heißt, bei Übererfüllung der Verpflichtungen können Zertifikate an „säumige“ Staaten verkauft werden. Diese Zertifikate heißen „Assigned Amount Units“ (AAU). Jeder Staat kann mit der ihm zugeteilten Menge an diesen Verfügungsrechten einen nationalen privaten Handel einführen. Wird die festgelegte Menge an Emissionszertifikaten überschritten, muss dieser Staat Zertifikate im Ausland zukaufen. Jedes Land ist verpflichtet, eine gewisse Reserve an AAU's zu halten um die Gefahr „ungedeckter“ Emissionen zu verringern. Zur besseren Zugänglichkeit werden Assigned Amount Units an der Börse gehandelt [13].

Es gibt weitere Möglichkeiten der Flexibilisierung des Zertifikathandels:

- Borrowing bedeutet, dass bei Untererfüllung der Reduktionsziele zukünftige Emissionen „geborgt“ werden können. Im derzeitigen Emission Trading ist Borrowing im Gegensatz zu Banking und Hot Air nicht gestattet.
- Banking ist das Gegenteil von Borrowing, also das Gutschreiben nicht benötigter Berechtigungen für spätere Handelsperioden.
- Hot Air ist eine ohne zusätzlichen Klimaschutz hervorgerufene Emissionsreduktion (vor allem Russland).

4.3 Das europäische Emissionshandelssystem

Bei den Verhandlungen des Kyoto- Protokolls ist die Europäische Union als Einheit aufgetreten. Die Summe der Emissionsreduktionen im Zeitraum 2008 bis 2012 ist für Europa mit 8% gegenüber 1990 beschlossen worden. Die Last, welche die einzelnen Staaten der Union zu tragen haben, wurde intern verteilt. Diese Verteilung richtet sich nach mehreren Faktoren wie Entwicklungsstand und derzeitige Nutzung erneuerbarer Energien. In Tabelle 4-1 sind die Reduktionsverpflichtungen der einzelnen EU- Staaten aufgelistet. Positive Prozentwerte ermöglichen eine Erhöhung der Emissionen gegenüber 1990 [13]. Die Abweichungen beziehen sich auf die Reduktionsverpflichtungen und deren Abweichung 2010, negative Werte bedeuten eine Übererfüllung der Reduktionen [16].

	Reduktionsverpflichtung	Abweichung 2010
Belgien	-7,50%	-2,40%
Dänemark	-21,00%	17,10%
Deutschland	-21,00%	-1,40%
Finnland	0,00%	10,30%
Frankreich	0,00%	-5,80%
Griechenland	25,00%	-1,80%
Irland	13,00%	11,50%
Italien	-6,50%	13,40%
Luxemburg	-28,00%	26,10%
Niederlande	-6,00%	3,40%
Österreich	-13,00%	24,30%
Portugal	27,00%	9,10%
Schweden	4,00%	-13,30%
Spanien	15,00%	37,60%
Vereinigtes Königreich	-12,50%	-5,50%
EU-15 Gesamt	-8,00%	3,00%

Tabelle 4-1: Emissionsreduktionsverpflichtungen innerhalb des EU- ETS [17][16]

Das EU- Emissionshandelssystem (EU- ETS) ist das erste multinationale Emissionshandelssystem. Es startete am 1. Jänner 2005 und bindet jene energieintensiven Industrien ein, welche sich für den Großteil der Emissionen verantwortlich zeigen. Direkt eingebunden sind 11.000 Industrielle Anlagen. Das sind Stahlwerke, Kraftwerke, Ölraffinerien, Papierfabriken, Glas- und Zementwerke, wobei aber nur bestimmte Standorte in das ETS einbezogen sind. Der Grundgedanke des EU- ETS ist die ökologischste Reduzierung der Emissionen, ohne die ökonomische Ineffizienz von Auflagen in Kauf nehmen zu müssen [13].

Am Beginn jeder Handelsperiode erhält jedes teilnehmende Unternehmen eine kostenlose Zuteilung von Verschmutzungsrechten, welche sich am bisherigen Ausstoß des Unternehmens orientiert. Diese Verteilung wird auch „Grandfathering“- Methode genannt. Zwischen 2005 und 2012 gibt es zwei Handelsperioden (HP) (Handelsperiode I: 2005 bis 2007, Handelsperiode II: 2008 bis 2012). Für den Ausstoß von un zertifiziertem CO₂ (oder CO₂ Äquivalent) musste in der ersten HP eine Strafe von 40€/t, in der zweiten HP 100€/t entrichtet werden [13].

4.3.1 Carbon Leakage [18]

Am 24. Dezember 2009 beschloss die Europäische Kommission im Zuge der Banken- und späterer Wirtschaftskrise, die heimische Industrie zu entlasten. Es wird im zweiten Absatz beteuert, dass sich die EU zum ambitionierten internationalen Klimaschutzabkommen, welches die Temperaturerhöhung der Erde um 2°C begrenzen soll, bekennt, jedoch wird von den Mitgliedsstaaten befürchtet, dass energieintensive Industriezweige einem zertifikatbezogenen Abwanderungsdruck (carbon Leakage) unterliegen.

Dazu erstellte die Kommission eine Liste von Sektoren und Teilsektoren (mit dem EU- internen NACE- Code versehen), welche einem „erheblichen Risiko einer Verlagerung“ [18] ausgesetzt sind. Diese Liste hat eine Gültigkeit von fünf Jahren, wonach sie aktualisiert wird und dann weitere fünf Jahre gilt. Die Belastung wird sowohl durch den direkten Kauf von Zertifikaten, als auch durch indirekt steigende Energiekosten und höhere Kosten des Einkaufs hervorgerufen. Zu diesen Sektoren gehören:

- Sektoren bei denen der Anstieg der Produktionskosten gemessen an der Bruttowertschöpfung mindestens 5% beträgt. Außerdem muss der addierte Ex- und Import einen Umsatzanteil von 10% erreichen.
- Sektoren, welche einen Anstieg der Produktionskosten gemessen an der Bruttowertschöpfung von mindestens 30% erfahren würden.
- Sektoren, bei denen die „Intensität des Handels mit Drittstaaten, definiert als das Verhältnis des Gesamtwertes der Ausfuhren aus Drittstaaten zur Gesamtgröße des Binnenmarktes (jährlicher Umsatz plus Gesamteinfuhren), 30% übersteigt.

Zur Berechnung legte die Kommission den Preis von 30€ je Tonne CO₂-Äquivalent 2020 zugrunde. Um die indirekten Kosten, welche hauptsächlich von den Stromkosten bestimmt werden zu errechnen, werden 0,465t_{CO2}/MWh_{el} angenommen.

Auf Basis dieser Liste hat die Kommission folgenden Beschluss erlassen: „Von den im Anhang angeführten Sektoren wird angenommen, dass sie einem erheblichen Risiko der Verlagerung von CO₂- Emissionen ausgesetzt sind“ [18]. Diesen Sektoren wird ab 2009 und danach bei weiterer Festlegung alle 5 Jahre 100% des für sie errechneten Zertifikatebedarfs kostenlos zugeteilt.

Zu diesen Sektoren und Subsektoren gehören neben der „Herstellung von Papier, Karton, Pappe“ und „Herstellung von Holz- und Zellstoff“ etwa 120 weitere, von denen einige der CO₂ intensivsten in Tabelle 4-2 angeführt sind.

NACE- Code	Beschreibung
2111	Herstellung von Holz- und Zellstoff
2112	Herstellung von Papier, Karton und Pappe
2310	Kokerei
2413	Herstellung von sonstigen anorganischen Grundstoffen und Chemikalien
2710	Erzeugung von Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen
2742	Erzeugung und erste Bearbeitung von Aluminium
2320	Mineralölverarbeitung
2651	Herstellung von Zement
2652	Herstellung von Kalk
1110	Gewinnung von Erdöl und Erdgas

Tabelle 4-2: Vom CO₂ Handel ausgenommene Sektoren (selektiv) [18]

Im Anhang dieses Beschlusses finden sich alle bedeutenden Emittenten von Kohlendioxid. Diese sind deshalb relevant, da sowohl Jönsson, Brentsson [4], als auch die McKinsey Climate Change Initiative [8] sogenannte CO₂ Cluster voraussetzen, um im industriellen Maßstab und damit kostendeckend CO₂ langfristig klimaneutral zu lagern. CO₂ Cluster sind geographische Bereiche, in denen mehrere Emittenten von Kohlendioxid dieses Abscheiden und es in einer gemeinsamen Infrastruktur sammeln und der geologischen Speicherung zuführen. Der wirtschaftliche Effekt ergibt sich durch die Erhöhung der zu befördernden Mengen, wodurch die spezifischen Kosten sinken.

4.3.2 Die Handelsperioden des ETS

Handelsperiode 1

Die erste Handelsperiode war von großen Unsicherheiten bezüglich der Entwicklung des Emissionshandels begleitet. 95% der Zertifikate wurden nach der Grandfathering- Methode kostenlos zugeteilt. Nach einem Ausgabepreis von 10€/t_{CO2} entwickelte sich der Preis zunächst sehr gut bis auf 30€/t_{CO2}. Da die Berechnung der Emissionsgrundlage jedoch zu großzügig war, kam es zu einem Überangebot am Markt, welches den Preis völlig zusammenbrechen ließ (Abbildung 4-2) [19].



Abbildung 4-2: Preisentwicklung der Emissionsberechtigungen in Handelsperiode I [20]

Handelsperiode II

Die Handelsperiode II begann gleichzeitig mit Inkrafttreten der Kyoto-Verpflichtungen 2008 und dauert bis Ende 2012. Die flexiblen Mechanismen des KP sind seitdem gültig. Es gibt also die Möglichkeit durch Einsparungen an Emissionen zwischen Industriestaaten Zertifikate freizusetzen und mit diesen zu Handeln (Joint Implementation, JI). Außerdem werden die Entwicklungs- und Schwellenländer indirekt, über den Clean Development Mechanism (CDM) in das Emissionshandelssystem eingebunden. Der Preis der Emissionsberechtigungen ist in HP II grundsätzlich stabiler und er befindet sich seit längerem im Bereich von 14€/t CO₂ Äquivalent (25.1.2011. 14:00 14,30€/t) [20][19].

Handelsperiode III

In der dritten HP, sie beginnt 2013 und endet 2020, werden einige Änderungen vorgenommen:

- Energiekonzerne sollen ab 2013 100% der benötigten Zertifikate bezahlen.

- Alle Industriellen CO₂ Erzeuger über 10.000t/Jahr werden in den Emissionshandel einbezogen (ausgenommen die einem erheblichen Druck Emissionsbegründeter Abwanderung unterliegenden Industrien (siehe: carbon leakage)).
- Weitere klimaschädliche Substanzen werden einbezogen.
- Es gibt keine nationalen Zielvorgaben mehr, sondern nunmehr eine EU Obergrenze.

Die Einnahmen aus der Versteigerung der Zertifikate soll zur Hälfte in einen Klimafond, zur anderen Hälfte an die Mitgliedsstaaten verteilt werden [19]. Abschließend ist zu erwähnen, dass die Europäische Union einen Preis von 30€/t bis 2020 anstrebt und für realistisch hält [18].

5 DER OXYFUEL- PROZESS

Um den CO₂ Reduktionszielen in der Papier- und Zellstoffindustrie nachkommen zu können, muss der Primärenergiebedarf reduziert-, der Einsatz biogener Brennstoffe forciert-, oder das entstehende Kohlendioxid abgeschieden werden. Zu letzterem existieren zwei hier als praktikabel erachtete Möglichkeiten [21]:

- Absorption von CO₂ aus dem Rauchgas mit Hilfe von Monoethanolamin (MEA)
- Verbrennung unter Reinsauerstoff (Oxyfuel)

Die vorliegende Arbeit wird sich laut Aufgabenstellung mit der Verbrennung unter Reinsauerstoff, dem sogenannten Oxyfuel beschäftigen. Das Rauchgas besteht hauptsächlich aus CO₂ und dampfförmigem H₂O, welches in einem Rauchgaskondensator entfernt wird. Das CO₂ wird anschließend in einer Verflüssigungsanlage für den Transport verflüssigt.

Der Oxyfuel Prozess benötigt neben den Standardkomponenten Dampferzeuger, Turbine und Kondensator eine Reihe von zusätzlichen Bestandteilen (Abbildung 5-1). Die Luftzerlegungsanlage, welche den Sauerstoff für die Verbrennung herstellt, ist sicher die sowohl technisch, als auch finanziell aufwändigste Anlagenkomponente. Aufgrund der fehlenden Kühlwirkung des Luftstickstoffes muss die Kesselanlage ebenfalls modifiziert werden. Dem größtenteils aus CO₂ und H₂O bestehenden Rauchgas muss das Wasser im Entfeuchter entnommen werden. Um den Reinheitsvorgaben der geologischen Speicher zu entsprechen wird das CO₂ nach der Entfeuchtung verflüssigt und verdichtet um zur Lagerstätte transportiert werden zu können. Die genaue Dimensionierung einer Oxyfuel Brennkammer variiert nach Art der Feuerung und Brennstoff. In Kapitel 5.2 sind einige grundlegende Merkmale und Unterschiede von Oxyfuel-feuerungen angeführt. In Summe werden diese Modifikation die Kosten des Kessels etwa auf demselben Niveau wie bei der Luftfeuerung halten [22][23][24].

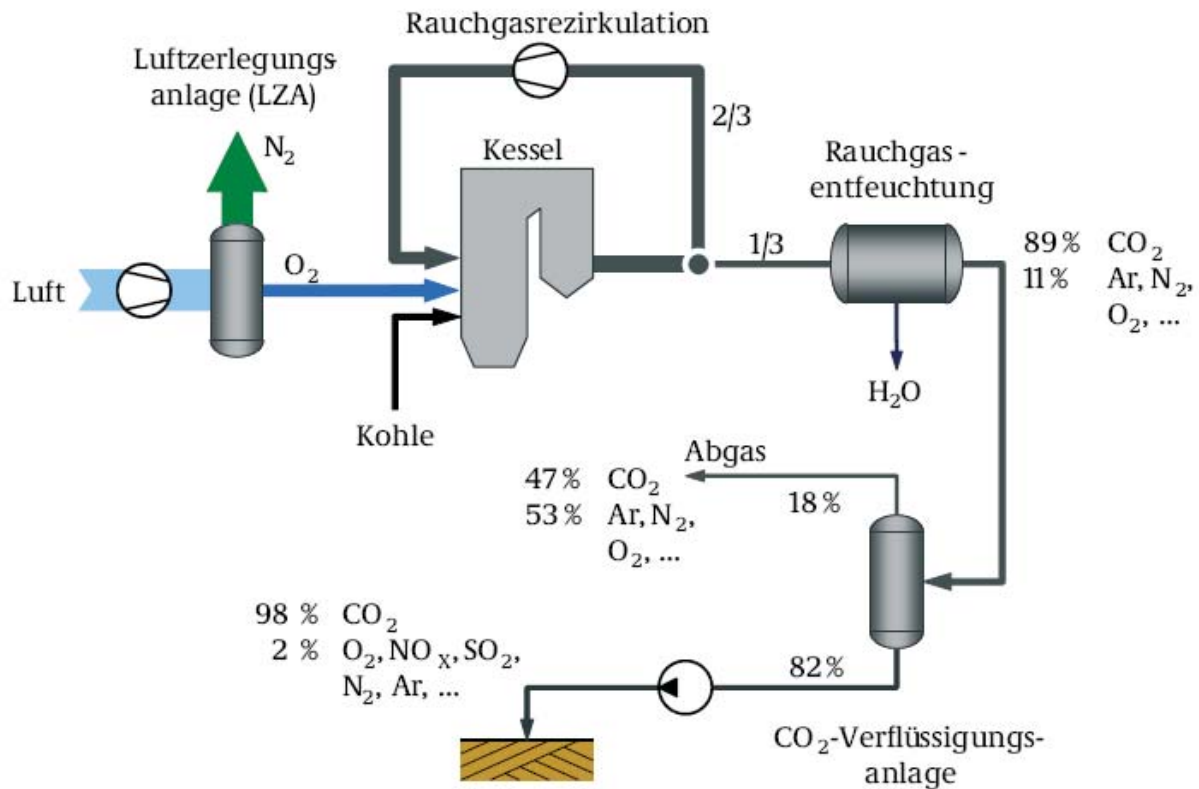


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Volumenströme und Massenanteile in Mol-% [25]

Laut Forschungsbericht Nr. 566 des BMWI [25] sind im Falle der Verbrennung von Kohle unter Normalbedingungen bis zu 45% an elektrischem Wirkungsgrad zu erreichen. Dieser Wirkungsgrad verschlechtert sich durch den Einsatz der Oxyfuel- Technologie um bis zu 10% auf etwa 35%. Im Falle einer kombinierten Strom-Wärme-Produktion sinkt der Gesamtwirkungsgrad in einem weitaus geringerem Ausmaß als der elektrische [22].

Die genauen Optimierungen des gesamten Prozesses sind derzeit Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen, wie etwa der Versuchsanlage von Vattenfall Europe, welche von Alstom errichtet wurde und seit September 2008 am deutschen Standort Schwarze Pumpe mit einer Feuerungsleistung von 30 Megawatt betrieben wird. Alstom ist in folgenden weiteren Projekten involviert [26]:

- In Lacq, Frankreich ist seit Mitte 2009 eine Gasgefeuerte $32MW_{th}$ Oxyfuel Anlage an eine bestehende 30km Pipeline zur Enhanced Oil Recovery (Total) angeschlossen worden.
- In den USA betreibt Alstom einen Teststand für Oxyfuel Tangentialfeuerungen und ein Forschungsprogramm für die Nachrüstung mit der Oxyfuel Technologie.
- Erklärtes Ziel von Alstom ist ein Demonstrationskraftwerk mit 200 bis $300MW_{el}$.

Die drei Hauptkomponenten einer Oxyfuel Anlage sind (Abbildung 5-2):

- Die Luftzerlegungsanlage
- Die Kesselanlage (der eigentliche Kraftwerksprozess)
- Die Rauchgasreinigung mit der CO₂-Verflüssigung

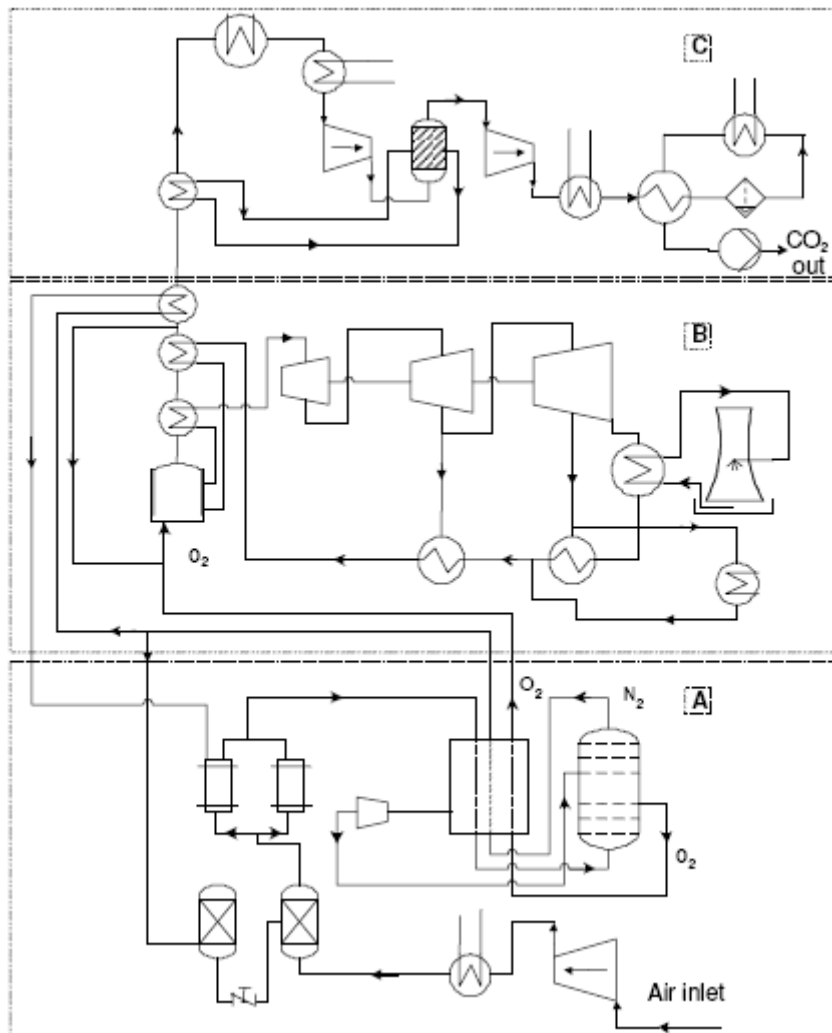


Abbildung 5-2: Schaltbild Oxyfuel, A: Luftzerlegung, B: Kraftwerksprozess, C: Rauchgasbehandlung und CO₂ Verflüssigung [27]

5.1 Luftzerlegungsanlage

Wie bereits erwähnt besteht die Aufgabe der Luftzerlegungsanlage darin, möglichst reinen Sauerstoff bei möglichst geringem Energiebedarf herzustellen. Dafür werden derzeit drei Verfahren angewendet [18]:

- Kryogene Luftzerlegung
- Druckwechsel Adsorption
- Zerlegung durch keramische Membran

Der Bedarf an Reinsauerstoff ist bei einer Kraftwerksleistung von 100MW_{el} und einem elektrischen Wirkungsgrad von 35% beträgt etwa $56.000\text{Nm}^3/\text{h}$. Heute sind Erzeugungsraten von $140.000\text{Nm}^3/\text{h}$ pro Strang in Verwendung. Diese Leistung kann durch den Einsatz mehrerer Stränge erhöht werden [18].

Das Grundprinzip der hauptsächlich verwendeten kryogenen Luftzerlegungsanlage ist die Ausnutzung unterschiedlicher Siedetemperaturen der einzelnen Bestandteile der Luft. Da diese Temperaturen sehr tief sind (Sauerstoff -183°C , Stickstoff $-195,8^\circ\text{C}$) wird der sogenannte Joule-Thomson Effekt ausgenutzt, welcher beschreibt, dass sich reale Gase abkühlen, wenn sie expandieren. Verbunden mit einem Gegenstromwärmetauscher und einem Kühler, welcher die verdichtete Luft auf nahezu Umgebungstemperatur kühlt, ist es so möglich, nach und nach Luft zu verflüssigen. Um die einzelnen Bestandteile zu trennen, werden Rektifikationskolonnen verwendet. In ihnen wird das unterschiedliche Siedeverhalten ausgenutzt, um ständig die Konzentration an Sauerstoff zu erhöhen.

In Abbildung 5-3 ist die einfachste Konzeption einer Luftverflüssigung dargestellt. Die angesaugte Luft (Normbedingungen) wird isotherm verdichtet (1-2). Auf überkritischem Druck wird im Gegenstromwärmetauscher Wärme abgeführt (2-3). In einem Expansionsventil (oder Expansionsturbine) wird isenthalp (oder isentrop) in das 2- Phasengebiet expandiert (3-4) und die flüssige und gasförmige Phase getrennt (4-4' und 4-4''). Die gasförmige Phase kühlt im Gegenstromwärmetauscher die verdichtete Luft (4''-5). Die Luftzerlegung erfolgt durch Sieden der flüssigen Luft, wobei durch das Sieden der Stickstoff eher verdampft, da dieser einen niedrigeren Siedepunkt hat. Dieser Vorgang erhöht bei längerer Dauer oder mehrfachem Aneinanderschalten die Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase und die Stickstoffkonzentration in der Gasphase [28].

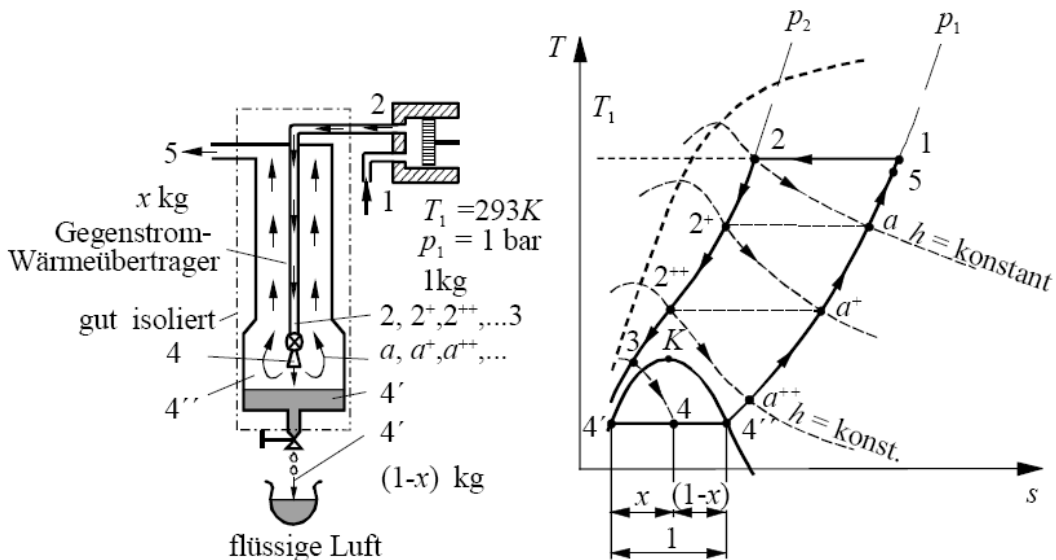


Abbildung 5-3: Grundprinzip der Verflüssigung [28]

Die Luftzerlegungsanlage ist mit etwa $770\text{€}/\text{kW}_{\text{el}}$ bei großen Anlagen (500MW_{el}) die mit Abstand teuerste zusätzlich benötigte Komponente. Ihr kommt sowohl durch die hohen Investitionskosten als auch durch den hohen Eigenstromverbrauch eine Schlüsselrolle in der Oxyfuel- Technologie zu. Die Reinheit des produzierten Sauerstoffs ist von entscheidender Bedeutung für die Effizienz der Rauchgasentfeuchtung und der CO_2 Verflüssigungsanlage [25]. Der Arbeitsaufwand in Form von elektrischem Strom liegt bei 250 bis $270\text{kWh}/\text{t}_{\text{CO}_2}$, wobei der höhere Wert für eine Reinheit von 99,7%, und der niedrigere Wert für 93% gilt [27].

Das derzeit einzig gängige Verfahren ist das Zwei-Säulen-Verfahren, bei dem Sauerstoff mit einer Reinheit von rund 98%, bei Nettowirkungsgrad- Einbußen von 7% erzeugt wird. Beim theoretisch existierendem, aber bisher nicht realisiertem Drei- Säulen- Modell ließen sich erhebliche Energieeinsparungen (-6% Nettowirkungsgrad) realisieren bei jedoch sinkender Reinheit des Sauerstoffes. Als weitere Zukunftsoption ist die Sauerstoffbereitstellung durch eine Ionentransfer-Membran mit Arbeitstemperaturen von mehr als 700°C angedacht. (Rubin et al 2007) [25].

Am Anfang einer Luftzerlegung wird die Luft mit herkömmlichen Taschen oder Schlauchfiltern von Staub und anderen Verunreinigungen gefiltert. Anschließend wird die Luft isotherm verdichtet und in einem Luftkühler vorgekühlt. Eine weitere Reinigung erfolgt mittels Absorbieren, welche die Luft trocknen und andere Verunreinigungen entfernen. Die gereinigte Luft gelangt in die sogenannte Cold Box, wo sie im Gegenstromprinzip von den getrennten Gasen O_2 und N_2 gekühlt wird. Anschließend erfolgt die Rektifikation im Hochdruck- und Niederdruckkondensator [24].

Zur Luftzerlegungsanlage gehören im Detail folgende Prozessschritte:

5.1.1 Verdichter

Vor der Verdichtung wird die Luft mechanisch (Filter) gereinigt. Der Verdichter ist als Turbomaschine ausgeführt und verdichtet die Luft auf etwa 5 bar. Um den Leistungsaufwand zu reduzieren soll der Kompressor als Isothermkompressor, d.h. mit Zwischenkühlern, ausgeführt werden. Die austretende Luft wird gekühlt bis sie nahezu Umgebungstemperatur aufweist. Um die Energieverluste zu minimieren kann die abgeführte Wärme zur Speisewasservorwärmung verwendet werden [22].

Der bzw. die Verdichter können mechanisch oder elektrisch an die Dampfturbine gekoppelt sein. Der Vorteil der mechanischen Kopplung ist die Minimierung von Wirkungsgradverlusten (Generator, Motor, Frequenzumformer), demgegenüber steht die hohe Flexibilität eines elektrisch gekoppelten Verdichters [22].

5.1.2 Vorkühler

Als Vorkühler dient ein zweistufiger Kontaktkühler. In der unteren Stufe wird Kühlwasser von einem Standard-Kühlturm im Gegenstrom eingespritzt, die obere Stufe verwendet unterkühltes Wasser aus einem speziellen Stickstoff- Kühlturm. Dieser funktioniert im Prinzip wie ein Standard-Nasskühlturm, nur dass anstelle der Luft als Kühlmedium Stickstoff aus der Rektifikation (trocken) dient. Das hier erhaltene Kühlwasser hat circa 10°C und vermag es die zu trennende Luft aufgrund der Verdunstungskühlung auf knapp über 0°C abzukühlen [22].

5.1.3 Reinigung

Die Reinigung erfolgt mittels Adsorption. Wasser, Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffe werden vom Adsorbens aufgenommen. Die Adsorptionsanlage besteht aus zwei Tanks gefüllt mit dem Adsorbens (z.B. Molsieve). Während ein Behälter von der zu reinigenden Luft durchströmt wird, wird der Andere mittels Vorgeheiztem Stickstoff regeneriert und anschließend mit nicht vorgeheiztem Stickstoff abgekühlt [22].

5.1.4 Cold Box

Die Cold Box ist ein isoliertes Gebäude und beinhaltet die wichtigsten Komponenten der Luftzerlegung. Das sind mehrere Wärmetauscher, eine Expansionsturbine, ein Sauerstoffreciever und als Hauptkomponente der LZA die Zwei- Säulen- Rektifikationskolonne. Die eintretende Luft wird von den austretenden Luftbestandteilen im Gegenstrom auf -128°C bzw. -177°C gekühlt, wobei ein Teil (ca. 12%) durch eine Expansionsturbine strömt, welche den Energiebedarf der LZA deckt und den Luftdruck auf Niederdruckkondensatorniveau bringt.

Zerlegt wird die Luft in der Rektifikationskolonne. Sie besteht aus zwei Druckniveaus, dem Hochdruckkondensator und dem Niederdruckkondensator. Im Hochdruckkondensator wird ein flüssiges O₂, N₂ Kondensat mit 33% Sauerstoffgehalt bei etwa 4 bar gewonnen, im Niederdruckkondensator wird der Sauerstoffanteil auf 95% hochkonzentriert und am oberen Ende der Kolonne tritt gasförmiger Stickstoff mit einer Reinheit von 99% aus. Je nach Ausführung der zwei- Säulen- Rektifikation entsteht Sauerstoff mit 95- 99% Reinheit, welcher beim Austritt aus der Cold Box gemeinsam mit dem Stickstoff die Wärme der eintretenden Prozessluft aufnimmt und diese dadurch nahe dem Siedepunkt bringt. Je nach Ausführung können die Zahl der eingesetzten Wärmetauscher, sowie auch deren Anordnung variieren [22].

5.2 Kesselanlage

Grundsätzlich ergeben sich durch die Verwendung von reinem Sauerstoff als Oxidant mehrere Änderungen. Aufgrund der fehlenden Kühlleistung des Luftstickstoffes würde sich im Feuer- raum eine höhere Temperatur einstellen, was für den thermischen Wirkungsgrad des Kessels von Vorteil wäre. Das bedeutet, entweder kann mehr Leistung aus demselben Brennkammervolumen entnommen werden, oder es kann minderwertigerer Brennstoff zum Einsatz kommen. In der Praxis sind die Brennkammertemperaturen und damit auch die Wärmeübergänge durch die eingesetzten Materialien limitiert. Außerdem sind üblicherweise auch die Brennstoffe nicht beliebig variierbar. Dem daraus resultierenden Problem wird mit einer vergleichsweise hohen Re- zirkulationsrate begegnet, wodurch sich jedoch eine Anreicherung an korrosiven Medien ergibt [25].

Durch die Sauerstoffatmosphäre erhöht sich der Verbrennungsgrad, was eine Wirkungsgrad- verbesserung bedeutet. Im Falle einer zu hohen Flammtemperatur nehmen jedoch endotherme Boudoir Reaktionen zu, wodurch sich Schadstoffproduktion und Wirkungsgrad verschlechtern. Der eingesetzte Brennstoff kann jedoch nicht mit beliebig viel Sauerstoff verbrannt werden, da die Konzentration des O_2 im Rauchgas so niedrig als möglich zu halten ist [25][27].

Das im Kessel entstehende Rauchgas besitzt Eigenschaften, welche sich von dem mit Luft- verbrennung zustande kommenden unterscheiden. Das vorwiegend aus CO_2 und H_2O beste- hende Gas ermöglicht einen höheren Strahlungswärmeübergang, die im Vergleich billigen Strahlungswärmeübertrager können dadurch einen höheren Anteil an der Wärmeübertragung leisten. Nachteilig wirken sich die Konzentrationen verschiedener Bestandteile des Oxyfuel- Rauchgases im Hinblick auf Verkrustungen, Verschlackungen und Korrosivität aus [27].

Am auffälligsten für diesen Prozess ist jedoch die drastische Reduzierung des Rauchgasmas- senstromes um circa 70%. In einem größeren Ausmaß sinken dadurch die Rauchgasverluste. Außerdem reduzieren sich eventuelle Reinigungen und Verluste (Emissionen) an Schwefel. Diese und weitere Veränderungen beim Einsatz von reinem Sauerstoff als Oxidant sind in Tabelle 5-1 angeführt [27].

Veränderungen bei Reinsauerstofffeuerungen
15% weniger Rauchgasmassenstrom vor dem Rezirkulationsabzweig
22% höhere Rauchgasdichte
30% geringere Kesselquerschnittsfläche
20% höhere Brennkammer
Besserer Strahlungswärmeaustausch durch höhere H ₂ O und CO ₂ Konzentration
Noch große Unsicherheiten bzgl. Brennkammerdimensionierung

Tabelle 5-1: Modifikationen durch den Einsatz Reinsauerstoffgefeuerter Kessel

5.3 Rauchgas und CO₂ Behandlungskette

Nach der Verbrennung wird das Rauchgas bei Bedarf gereinigt, getrocknet und verdichtet bzw. verflüssigt (Abbildung 5-4). Diese Reihenfolge ist nicht zwangsweise vorgegeben, sie kann je nach Reinheitsvorgaben und verwendeten Brennstoffen variieren.



Abbildung 5-4: Rauchgasbehandlung [eigene Grafik]

Das aus dem Rauchgastrockner austretende Gas besteht zu maximal 95% aus CO₂, die restlichen Komponenten, auch als Ballastgase bezeichnet, sind Restsauerstoff, Argon, Stickstoff und SO₂. Die Reinheit hinsichtlich CO₂ ist von entscheidender Bedeutung für den Energiebedarf der Rauchgasentfeuchtung und vor allem der CO₂ Verflüssigungsanlage [25].

Die wirtschaftlichste und technisch einfachste Lösung wäre das getrocknete Rauchgas auf 100bar zu verdichten und direkt dem geologischen Speicher zuzuführen. Dies wird jedoch aufgrund der noch unbekanntem Vorgänge im Speichergestein nicht als praktikable Lösung erachtet. Ansonsten könnten etablierte Rauchgasreinigungen eingesetzt werden, verbunden jedoch mit weiteren Wirkungsgradverschlechterungen [25].

Die derzeit geplanten und operierenden Oxyfuel- Anlagen arbeiten mit einer kryogenen Verflüssigung bei Überdruck und -50°C wodurch sich eine CO₂ Reinheit von bis zu 99% ergibt. Nachteil dieser Verflüssigung ist, dass aufgrund der Ballastgase 10% des CO₂ nicht verflüssigt werden können und als Abgas die Anlage verlassen. Die gesamte Abtrennung verursacht Wirkungsgradeinbußen von etwa 4% abhängig von der CO₂ Konzentration im trockenen Rauchgas [25].

Um den Anteil an Ballastgasen zu minimieren sind eine hohe Sauerstoffreinheit der LZA und die Senkung der angesaugten Falschlufmenge nötig. Eine wichtige Rolle kommt in dieser Hinsicht auch dem Sauerstoffüberschuss zu. Dieser hat so hoch wie nötig im Sinne des vollständigen Ausbrandes und so gering wie möglich im Sinne der CO₂ Verflüssigung zu sein (Abbildung 5-5) [25].

Da der Energiebedarf der LZA mit sinkender Sauerstoffreinheit stark abnimmt, werden Reinheiten bis zu 95% O₂ akzeptiert. Die Reinheit des erhaltenen Rauchgases liegt dennoch höher, da der Falschlufanteil durch leichten Überdruck im Kessel völlig eliminiert werden kann (Abbildung 5-5) [22][25].

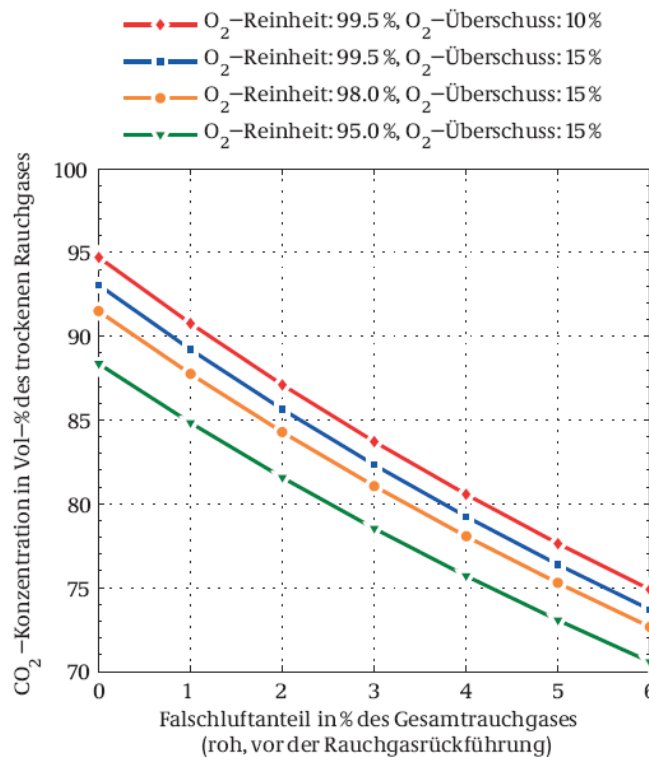


Abbildung 5-5: Erreichbare CO₂ Konzentrationen im trockenen Rauchgas [25]

Es ist bewiesen, dass sich Stickstoff in flüssigem CO₂ zu einem bestimmten Grad löst, was für die restlichen Komponenten ebenfalls vermutet wird. Dabei sind die Reinheitsvorgaben der Speicher zu beachten [25].

5.3.1 Entstaubung

Ziel der Entstaubung ist es, den Rauchgasmassenstrom von Staubpartikeln zu entfernen. Dies kann entweder durch mechanische Filter, Zykolne, Elektrofilter oder Kombinationen dieser Typen geschehen [25].

5.3.2 Entstickung

Die Anteile an Stickoxyden und Schwefeloxiden können in Summe mehr als 5 Vol% betragen [25], in diesem Fall ist es unwahrscheinlich, dass die Rauchgase ohne vorherige Entstickung und Entschwefelung die Vorgaben der Lagerstätten erfüllen. Daher kann mit der bereits erprobten selektiven katalytischen Reduktion der rechnerische Anteil von NO_x im flüssigen CO_2 auf 43ppm nach, bzw. 20ppm bei Anordnung vor dem Rezirkulationsabzweig gesenkt werden (Abbildung 5-6) [25].

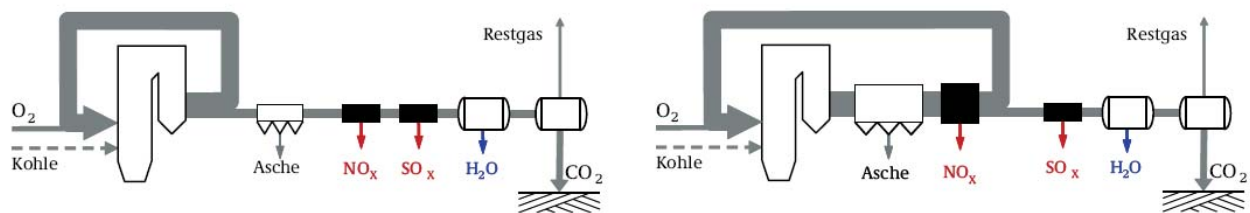


Abbildung 5-6: Anordnung der Entstickung: nach dem Rezykulationsabzweig links, vor dem Rezykulationsabzweig rechts [25]

Laut Clarke et al [27] wird die Stickstoffentstehung im Oxyfuel-Prozess jedoch um bis zu 60% reduziert, wodurch es wirtschaftlicher wäre, die Entstickung der CO_2 -Verflüssigung nachzuschalten (siehe Abbildung 5-7).

5.3.3 Entschwefelung

Heute etablierte Entschwefelungsanlagen mit Kalkmilchwäsche (Nassentschwefelung) erreichen Abscheidegrade von 99%, was einer SO_2 Konzentration im flüssigen CO_2 von 57ppm entspricht. Dabei wird eine wässrige Kalkmilchsuspension in das abgekühlte Rauchgas gespritzt und der Kalk reagiert mit dem Schwefeldioxid zu verkaufsfähigem Gips. Aufgrund der niedrigen Temperatur, bei der die Entschwefelung stattfindet, muss diese unbedingt nach der Rezykulation und natürlich auch hinter der Entstickungsanlage angeordnet werden [25].

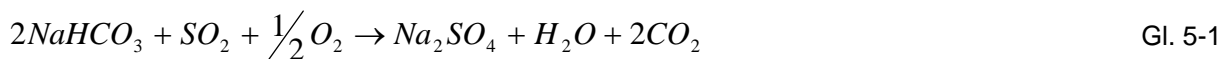
Außerdem gibt es noch die Möglichkeit der halbnassen Entschwefelung. Hierbei wird gelöstes Kalkhydrat oder gelöster Kalkstein in den überhitzten Abgasstrom eingedüst, wobei das Wasser verdampft. Die Reaktionsprodukte dieser Entschwefelung verlassen das Rauchgas im trockene-

nen Zustand, was den Vorteil mit sich bringt, dass keine Abwässer entsorgt werden müssen. Die trockenen Reaktionsprodukte werden aus dem Rauchgas gefiltert [4].

Eine vollständig trockene Form der Entschwefelung ist die Vermahlung von Natriumbicarbonat. Die erreichten Abscheidegrade betragen mehr als 95%. Das Natriumbicarbonat wird in einer Mühle zermahlen und in das Rauchgas eingebracht. Im Rauchgas reagiert es mit dem vorhandenen Schwefeldioxid zu Natriumsulfat (Gl. 5-1). Die Vorteile sind:

- Hohe Abscheidung >95%
- Trockene und feste Rückstände
- Geringe Entsorgungs- und Investitionskosten
- Geringe Betriebskosten

Nachteil der Natriumbicarbonat- Entschwefelung sind die hohen Kosten für Additive. Diese sollen die Bildung von Agglomerationen verhindern [29].



Für Wirbelschichten gibt es die Möglichkeit der In- Situ- Entschwefelung. Hierbei wird Kalkstein oder Dolomit direkt dem Bettmaterial zugegeben. Das entstehende Schwefeldioxid wird im Wirbelbett gebunden. Die Reaktion läuft üblicherweise in zwei Stufen ab. Durch die hohen CO_2 Partialdrücke im Oxyfuel Betrieb läuft die Reaktion jedoch in einer Stufe ab (Gl. 5-2) [23].



Der Grad der In- Situ- Entschwefelung nimmt mit der Verweilzeit zu. Höchste Effizienz erreicht das Verfahren bei hohen Temperaturen (über 950°C), langen Verweilzeiten und hohem CO_2 Anteil. Aufgrund des Austausches von verbrauchtem und frischem Sorbent und des Nutzungsgrades des Sorbents (30 bis 60%) muss die zwei bis vierfache Menge des chemisch benötigten Kalksteins (oder Dolomit) zugegeben werden [23]. Allgemein ist die Entstehung von Schwefeldioxid zwar gleich wie bei Luftverbrennung, aufgrund der fehlenden Verdünnung ergeben sich aber viel höhere Konzentrationen, was höheren Partialdrücken entspricht, wodurch die Entschwefelung begünstigt wird [27].

Sowohl Entschwefelung als auch Entstickung können bei geringen Anforderungen an die Reinheit des CO_2 's auch der Verflüssigung nachgeschaltet werden, dies ist bei den vorhandenen Bedingungen laut Hohenwarter [22] üblich.

Laut Clarke et al [27] haben Schwefeldioxid und CO_2 ähnliche physikalische Eigenschaften, das heißt sie könnten gemeinsam verdichtet und gespeichert werden.

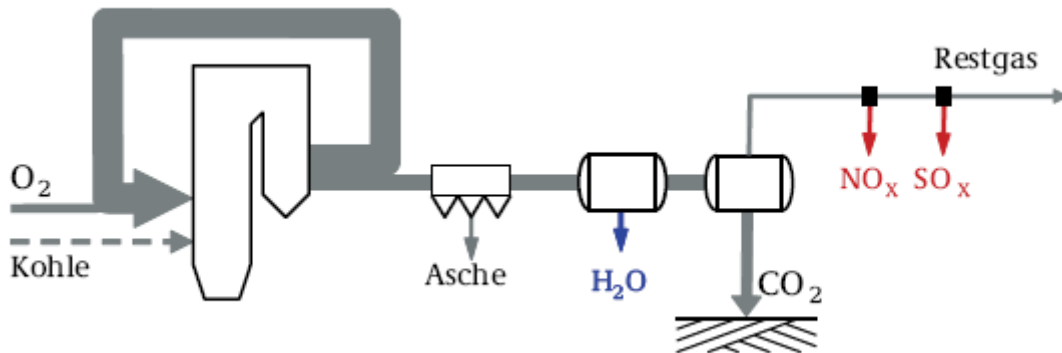


Abbildung 5-7: Anordnung der Entstickung und der Entschwefelung nach der CO_2 Verflüssigung [25]

5.3.4 Entfeuchtung

Um das Kohlendioxid zu verflüssigen muss das Rauchgas vollständig getrocknet werden, da sich sonst feststoffartige Hydrate bilden können. Die Entfeuchtung besteht aus der Kondensation, bei der durch Abkühlen des Rauchgases Wasser entfällt. Aufgrund der geringen benötigten Temperaturdifferenz wird die Kondensationsstufe als Kontaktkondensator ausgeführt. Das heißt, dass in einen vom Rauchgas durchströmten Behälter kaltes Wasser eingedüst wird, wodurch weiterer Wasserdampf kondensiert [22][25].

Danach wird das Rauchgas isotherm auf etwa 20bar verdichtet. Die dabei entstandene Wärme wird in einigen Konzepten zur Speisewasservorwärmung oder zur Vorwärmung eines eventuellen Heizkreislaufes verwendet. Nach weiterer Wärmeabführung bis knapp über Wärmesenktemperatur kommt eine Wärmeabführung unter Umgebungstemperatur. Dies wird mit einem Kühlkreislauf (z.B. Ammoniak) bewerkstelligt. Das ausfallende Wasser wird immer im Anschluss an die Wärmetauscher entfernt. Die vollständige Trocknung erfolgt, wie auch die Trocknung der Prozessluft, durch Absorptionstrockner [22].

Die Entwürfe und Ausführungen der Rauchgastrocknung unterscheiden sich in diesen Punkten erheblich, vor allem in Hinblick auf die Anordnung der einzelnen Prozessschritte. Die hier angeführte Reihenfolge ist exemplarisch zu bewerten. Eine optimale Anordnung wird sich noch erweisen.

5.3.5 CO₂ Verflüssigung

Durch Absenken der Temperatur und Erhöhung des Druckes kann CO₂ verflüssigt werden. Verunreinigungen, hier bestehend aus Restsauerstoff, Argon, Stickstoff aus der Falschluff und Restbestandteile der vorher genannten Reinigungsverfahren, gehen nur begrenzt in die flüssige Phase des CO₂ über, wodurch sich eine Reinheit von etwa 99% erreichen lässt. Die nicht verflüssigten Gase verlassen mit etwa 10% des erzeugten CO₂'s die Anlage als Abgas [25].

5.4 Stand der Technik und Ausführungen

Metso, ein renommierter Lieferant von Komponenten der Papierindustrie und energietechnischen Anlagen, und Fortum, ein Energieunternehmen mit Schwerpunkt Nordeuropa, erforschen gemeinsam die Anwendung der Oxyfuel- Technologie in zirkulierenden Wirbelschichten. Speziell geht es um die Zufeuerung von Biomasse um eine Senke für CO₂ zu erzeugen. Metso wird dafür seine 4MW- Versuchswirbelschicht umbauen, um sie im Reinsauerstoffbetrieb zu testen. Untersucht werden sollen Varianten zur Nachrüstung und des Neubaus [30].

Am Institut für Wärmetechnik der TU Graz befindet sich eine Biomassefeuerung mit zirkulierender Wirbelschicht, welche 2007 erstmals im Reinsauerstoffbetrieb getestet wurde. Zweck der Anlage ist das Sammeln von Erfahrungen mit Biomasse im Reinsauerstoffbetrieb hinsichtlich Rauchgaszusammensetzung, Anfahrverhalten, Sauerstoffbedarf und die Untersuchung der Wärmeübergänge in einem Fließbettkühler. Die Anlage weist eine Leistung von 100kW auf und wurde in Kooperation mit der Firma AE&E errichtet.

5.5 Kostenbetrachtung

Linßen [31] erhält nach Auswertung von sechs Quellen einen elektrischen Nettowirkungsgrad von 38,3% (Technologiestand 2020, Standardabweichung 2,6%) für eine Oxyfuel-Feuerung mit Kohle. Dies ist der höchste erreichbare Wert aller infrage kommenden CCS Technologien (IGCC, MEA, Oxyfuel). Die Investitionskosten liegen mit etwa 2000€/kW_{el} im Mittelfeld.

Allen Quellen gemeinsam ist die Kostensteigerung durch Anwendung der Oxyfuel-Technologie um etwa 80% gegenüber konventionellen Kraftwerksanlagen. Die Stromgestehungskosten verdoppeln sich gegenüber dem Ausgangsszenario aufgrund des sinkenden elektrischen Wirkungsgrades nahezu. Dieser Wert verringert sich im Falle einer Auskopplung von Wärme (Dampf, Heißwasser) und im Falle einer prozessinternen Nutzung des CO₂.

6 CO₂ NUTZUNG UND SPEICHERUNG

Um die Aufwände für die Herstellung des reinen CO₂ zu rechtfertigen gibt es zwei Möglichkeiten:

- Die Verwendung des CO₂ im Faser oder Papierherstellungsprozess und die dadurch erzielbare Verringerung von Prozessaufwendungen, Erhöhung von Ausnutzungsgraden oder Verringerung des Anlagenaufwandes.
- Die möglichst billige, in Bezug auf Transport sichere, in Bezug auf Lagerung langfristige Speicherung des CO₂ und die damit verbundene Einsparung von CO₂ Verschmutzungsrechten (Zertifikaten).

Derzeit gibt es für die Speicherung von CO₂ keinerlei rechtliche Grundlage, weder national noch international. Ebenfalls gibt es keine Einbindung von CCS in das europäische Emissionshandelsgesetz. Außerdem wird die Bevölkerung aufgeklärt und überzeugt werden müssen, da öffentliche Akzeptanz unbedingt nötig ist, um einzelne Projekte umsetzen zu können [25].

6.1 Prozessexterne Nutzung [32]

Unter prozessexterner Nutzung werden hier Verwendungsmöglichkeiten außerhalb der Papier und Zellstoffindustrie verstanden. Weltweit werden etwa 100Mio.t CO₂ verwendet, was etwa 0,3% aller anthropogenen (vom Menschen verursachten) Emissionen entspricht. 80Mio.t werden als Rohstoff verwendet, der Rest als Industriegas.

Kohlendioxid ist farb- und geruchlos, nicht toxisch und bereits heute vielseitig im Einsatz. Grundsätzlich kann die Verwendung in drei Kategorien unterteilt werden:

- Physikalisch
- Chemisch/ Physikalisch
- Chemisch

Von den 80Mio.t, welche als Rohstoff verwendet werden, wird der Großteil (70Mio.t) zur Produktion von Harnstoff für Düngemittel eingesetzt. Etwa 2Mio.t werden zur Produktion von Methanol verwertet. Einer Reihe weiterer Verwendungsmöglichkeiten wie etwa der Extraktion von Naturstoffen (z.B. Entkoffeinierung), der Entfernung von Pflanzenschutzmitteln aus Reis, der Textilreinigung ohne Grundwasserbelastung oder der Holzimprägnierung, wobei die flüchtigen Kohlenwasserstoffe durch CO₂ ersetzt werden. Zusätzlich gibt es Verwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung zyklischer Karbonate, Salicylsäure (Aspirin) und in der Getränkeindustrie.

Einen Überblick soll Tabelle 6-1 geben.

Physikalisch	Chemisch/ Physikalisch		Chemisch
Kältemittel	Feuerlöscher	Getränkeindustrie	Rohstoff
Kühlmittel	Lebensmittel konservierung	Polymer- Verarbeitung und Herstellung	
Enhanced Oil and Gas recovery	Schutzgas	Lösungsmittel für Extraktions-prozesse	
Oberflächenreinigung (z.B. Schneestrahlerverfahren)			
Kohlendioxid Laser			

Tabelle 6-1: Einsatzbereiche von Kohlendioxid.

Die Herstellung des heute verwendeten CO₂'s erfolgt bei chemischen Prozessen, Erdgasaufbereitung und Raffinerieprozessen. Die Verwendung von CO₂ und dessen Klimarelevanz hängen neben der Menge stark von der sogenannten Fixierdauer ab. Im Falle der Düngemittelproduktion aus Harnstoff wird das Kohlendioxid nach Ausbringung des Düngers unmittelbar freigesetzt. Außerdem benötigt die chemische Aufspaltung des Kohlendioxids, da dieses sehr stabil ist, große Mengen an Energie. Daher ist eine umfassende Zyklusbetrachtung notwendig, um die tatsächliche Klimarelevanz zu eruieren.

Von Vorteil für die Klimawirksamkeit des CO₂ wären diverse Polymeranwendungen. Aminoplaste sind bereits etabliert. Sie bestehen vollständig aus CO₂ und weisen aufgrund ihrer Beständigkeit eine hohe Fixierdauer auf. Angedacht ist eine teilweise Substitution der Thermoplaste.

Schwerpunkte der CO₂-Einsatzmöglichkeit sind die photokatalytische oder biologische Umwandlung in Kraftstoffe. Die biologische- oder biotechnologische Umwandlung (Synthese) vermag eine Produktionsrate von organischem Material (trocken) von 60 bis 100t/ha*Jahr, was einer CO₂-Bindung von 120 bis 200t/ha*Jahr. Verglichen mit Energiepflanzen wie Pappel oder Weiden, welche ca. 12 bis 15t/ha*Jahr an biogenem Material bilden, ergibt sich das 8- bis 10-fache Wachstum. Diese gebildeten Feststoffe (Algen) können zu Treibstoffen verarbeitet, oder nach deren Eindickung (vergleiche Ablaugeneindickung in Kapitel 3.2) gemeinsam mit der Ablauge der Zellstoffherstellung thermisch verwertet werden. Einer der Hauptvorteile der biologischen Umwandlung sind die geringen Reinheitsanforderungen, welche an das eingesetzte CO₂ gestellt werden.

Zur Umwandlung des CO₂ durch Mikroalgeneinsatz gibt es zwei Forschungsprojekte:

- Forschungsprojekt TERM von E.ON und dem BMBF, welches durch ein Blockheizkraftwerk mit Kohlendioxid versorgt wird.
- Forschungsprojekt der RWE am Standort Niederaussem, mit ca. 1000m² Fläche und einer Bindungsrate von 12t_{CO2}/Jahr

Die derzeitigen Forschungen beschäftigen sich mit der Optimierung des Algenwachstums und der einhergehenden Erhöhung der Energieausbeute wie auch der effizienten Umwandlung der Algen in Treibstoffe.

Sinnvoll, wenn auch nicht klimawirksam ist der Ersatz von giftigen oder umweltschädlichen Substanzen wie etwa flüchtige organische Verbindungen in Lösungsmitteln. Außerdem wäre ein Einsatz zur Ressourcenschonung denkbar, etwa bei der Substitution von Olefinen- oder Gas-to-Liquid-Anwendungen.

In Deutschland wird zirka 0,1% des produzierten Kohlendioxids verwendet. Die mengenmäßige Relevanz der CO₂ Verwertung- und Verwendung ist kaum gegeben. So wird das Maximum an stofflicher Verwertung mit 1% der Emissionen angegeben, die Produktion von Kraftstoff aus CO₂ kann etwa 10% erreichen.

6.2 Prozessinterne Nutzung

Die prozessinterne Nutzung des Kohlendioxids beschränkte sich auf die Papierbeschichtung mit synthetischen Karbonatformen, wobei durch eine Fällreaktion mit Kohlendioxid eine feststoffreiche Dispersion entsteht, welche sich gut für die Oberflächenverbesserung eignet [2].

Außerhalb dieses Bereiches konnten keine Verwendungsmöglichkeiten für CO₂ gefunden werden [2][22][12][9]. Da jedoch durch den Einsatz der Oxyfuel- Technologie praktisch unbegrenzter Zugang zu reinem CO₂ vorhanden sein wird, ist davon auszugehen, dass die Substitution von Industriegasen durch Kohlendioxid stark zunehmen wird. Außerdem sind verfahrenstechnische Änderungen aufgrund des preislichen Verfalls zu erwarten. Diese Verwendung wird aufgrund der Festsetzungsmenge und der Festsetzungsdauer die Klimawirksamkeit des CO₂ nicht unterbinden, sie kann jedoch entscheidend zur Verbesserung der wirtschaftlichen Situation des Prozesses beitragen.

6.3 Transport zur Einlagerung

Um die Transportkosten zu minimieren, sollte sich die CO₂ Lagerstätte so nahe wie möglich an der Quelle befinden. Allgemein kann der Transport per Schiff oder Pipeline nur mit verflüssigtem oder unterkühltem CO₂ wirtschaftlich sein, wobei Entfernungen von einigen 100km für realisierbar gehalten werden. Besondere Herausforderungen werden an die mit dem CO₂ in Verbindung kommenden Materialien gestellt, da es vor allem in Kombination mit Wasser eine hohe Korrosivität aufweist. Die Größenordnungen des einzulagernden CO₂ sind gewaltig. So produziert ein großes Braunkohlekraftwerk etwa 8,5 Mio. Tonnen CO₂ pro Jahr. Wenn auch die Energieanlagen von Papierfabriken um den Faktor 5 bis 10 kleiner ausfallen, ergibt sich dennoch eine beachtliche Menge von 0,1 bis über 0,5 Mio. Tonnen [4][25].

Die Anforderungen an ein Transportnetz sind bereits gut erforscht, da in den USA bereits seit über 30 Jahren zur Enhanced Oil Recovery (Kapitel 6.5.3) ein Pipelinenetz besteht, welches heute eine Länge von über 5000km aufweist [8]. Ein zusätzlicher Transport von 200km würde pro Tonne etwa 10€ an Mehrkosten bedeuten [8].

McKinsey [8] vergleicht zwei Szenarien. Die Verpressung und den Transport an Land (onshore) über eine Distanz von 200km, und die Verpressung in maritimen Lagerstätten mit der Überwindung von 300km Distanz. Ausgeführt sind alle bestehenden Modelle von CO₂ Netzen als Sammelinseln, durch massive Leitungen (Backbones) verbunden mit den Verpressungsstellen. Dabei wird etwa die Hälfte der Kilometer in diesen Backbones zurückgelegt.

6.4 Rechtliche Grundlagen

Aufgrund der ehrgeizigen Ziele der Industrienationen, welche die Reduktion der Treibhausgasemissionen um 50% bis 2050, 30% bis 2020 voraussieht, haben das Europäische Parlament und der Rat festgestellt, dass um diese Ziele zu erreichen sämtliche Möglichkeiten der Reduktion ausgeschöpft werden müssen. Dazu erließen sie am 23. April 2009 die Richtlinie „über die geologische Speicherung von Kohlendioxid ...“[33].

Das Europäische Parlament erachten CCS als Brückentechnologie. Die beabsichtigten Speichermengen liegen bei 7Mio. Tonnen CO₂ bis 2020 und 160Mio.t bis 2030, sodass die Emissionsreduktion durch CCS im Jahr 2030 15% ausmachen könnte. Im Juni 2008 wurde die EU-Kommission vom Rat aufgefordert, Anreize für den privatwirtschaftlichen Bau und Betrieb von bis zu zwölf CCS- Demonstrationsanlagen zu schaffen [33].

Die Richtlinie gilt für die Speicherung in den Hoheitsgebieten ausschließlichen Wirtschaftszonen und Kontinentalsockel der Mitgliedsstaaten. Ebenfalls ist die Speicherung unter 0,1Mt nicht in dieser Richtlinie enthalten. Der Speicherung von CO₂ in der Wassersäule (siehe Kapitel 6.6.2) wird hiermit ebenfalls kein rechtlicher Rahmen verliehen. Die Zusammensetzung des CO₂-Stroms soll gesetzlichen Anforderungen genügen, welche den Stand der Technik reflektieren [33].

Obwohl ein 385MW_{el} Projekt von Vattenfall als eines von sechs EU- CCS Kraftwerken bereits eine Förderungszusage erhalten hat, bestehen Bedenken, da die oben genannte Richtlinie [33] noch keinen Niederschlag in den nationalen Gesetzen gefunden hat, gibt es derzeit noch keinen gültigen rechtlichen Rahmen. Es ist jedoch zu erwarten, dass die Richtlinie bald umgesetzt wird, da die EU fordert, dass das Demonstrationskraftwerk bis 2015 ans Netz geht. Weitere Förderungen der Europäischen Union werden aus den Erlösen des Zertifikathandels (300Mio.€ bis 2015) bezahlt. [34].

6.5 Mögliche geologische Lagerstätten

Die billige und großindustrielle Speicherung von Kohlendioxid ist ein Schlüssel zur Durchsetzung des Einsatzes der Oxyfuel Technologie im Speziellen und der CO₂-Abscheidung und Speicherung im Allgemeinen [8].

Geologische Lagerstätten bestehen im Grundsätzlich aus einem nicht gasdichten (permeablen) Speichergestein oder Hohlraum und einer oder mehreren nicht permeablen Deckschichten. Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften füllt CO₂ auch kleinste Poren gut aus. Um die Lagerstätten optimal zu nutzen muss das CO₂ im überkritischen Zustand, das entspricht einem Druck von 74bar und einer Tiefe von mindestens 700m, in die Lagerstätte eingebracht werden da die Dichte in diesem Zustand bis zu 500 mal höher ist als unter Normbedingungen. Die Internationale Energieagentur betreibt seit längerem das „Greenhouse Gas Research and Development Programme“ um diese Vorgänge in geologischen Speichern aufzulisten und festzuhalten [25].

Die in Europa vorhandenen geologischen Speicher können laut McKinsey die europäische CO₂-Produktion mehrerer Jahrzehnte aufnehmen [8]. Über die Verteilung der Kapazitäten gibt Tabelle 6-2 Aufschluss.

	Offshore	Onshore
Aquifere [Gt _{CO2}]	57	716
Ölfelder [Gt _{CO2}]	0,2	5,9
Gasfelder [Gt _{CO2}]	12,5	14,4
Kohleflöze [Gt _{CO2}] (inklusive Russland)	>22,5	

Tabelle 6-2: Verteilung einzelner Speicherpotentiale in Europa [27]

Geologische Lagerstätten sind aufgrund der Enhanced Oil and Gas Recovery (Kapitel 6.5.3) teilweise gut erforscht. Es gibt mehrere bereits in Betrieb befindliche Speicherorte in Algerien (Salah), Canada (Weyburn) oder Norwegen (Sleipner) [8]. Weniger gut erforscht sind hingegen saline Aquifere.

6.5.1 Erschöpfte Öl- und Gasfelder

Erschöpfte Gasfelder werden seit Jahren als Erdgasspeicher zum Ausgleich saisonaler Bedarfsschwankungen und zur Bevorratung von Reserven verwendet (Abbildung 6-1). Da die Eigenschaften von Kohlendioxid von denen des Wassers oder des Erdgases verschieden sind, müssen die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Einspeicherung von CO₂ beachtet und erforscht werden. Die größten Kapazitäten liegen in der Nordsee (offshore) [25].

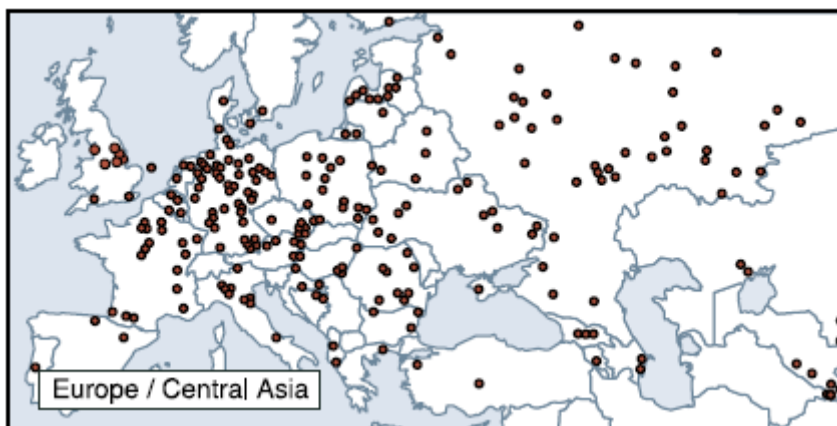


Abbildung 6-1: Untertage Gasspeicher in Europa/ Zentralasien [14]

Etwa ein Drittel aller erschöpften Öl- und Gasfelder sind aufgrund der Größe und geographischen Lage für die CO₂-Speicherung nutzbar. Das bedeutet eine Kapazität von 10 bis 15 Mrd. t. Volle Felder sind nicht nutzbar. Die Speicherung an Land ist etwa halb so teuer wie eine Verpressung offshore [25].

6.5.2 Aquifere

Aquifere sind unterirdische salzwasserführende Schichten. Das Kohlendioxid wird im Salzwasser gelöst. Ihr Speichervermögen in Deutschland wird mit ungefähr 20 Mrd. t beziffert [25].

Im Gegensatz zur Speicherung in erschöpften oder zu fördernden Gas- und Öllagerstätten sind saline Aquifere besser verteilt, wenn auch große Unsicherheiten hinsichtlich regionaler Potentiale bestehen. Saline Aquifere sind trotz ihres geringeren Erforschungsgrades aufgrund des reduzierten CO₂-Transportaufwandes weiterhin eine zu beachtende Option [8].

Wenig erforscht ist hingegen die geochemische Langzeitbeständigkeit solcher Schichten. Außerdem werden diese einerseits durch geologische Bewegungen gefährdet, andererseits kann CO₂ in permeablen Schichten zu Masseverlagerungen führen. Aus diesen Masseverlagerungen könnten Deformationen, Brüche oder sogar makroskopische Ereignisse folgen. Sollte das Deckgestein wie auch immer erwartete Undichtheiten erleiden, können die folgenden Probleme auftreten [25]:

- Kohlendioxid kann in die Biosphäre entweichen und ist damit klimawirksam
- Trinkwasserführende Schichten können mit CO₂ Salzlauge verunreinigt werden
- Eine Mobilisierung von Schadstoffen aus unteren Gesteinsschichten kann auftreten

Im Extremfall würden saline Aquifere einer permanenten Überwachung bedürfen.

Die Erwartungen des Speichervermögens reichen von 30 bis 700 Mrd. Tonnen. Für einen großindustriellen Start von CCS wird die Kapazität aller Wahrscheinlichkeit nach ausreichen[8][27]. Derzeit gibt es keine laufenden Projekte, bei denen CO₂ in Aquiferen gespeichert wird. Im indonesischen Pertamina soll CO₂ von einem Gasfeld in ein 1000m unter dem Meeresspiegel liegendes Aquifer gebracht werden. Die geplante Menge liegt bei beachtlichen 100Mt_{CO2}/Jahr [27].

6.5.3 Enhanced Oil and Gas recovery

In den USA und Kanada wird die Ausbeute von Öl und Gasfeldern durch das Verpressen von Kohlendioxid erhöht. Dafür wird direkt in der Förderung oder Verarbeitung anfallendes CO₂ in ehemalige oder eigens dafür angelegte Sonden gepumpt. Das norwegische Unternehmen Statoil verpresst seit Jahren im Sleipner Ölfeld (Nordsee) anfallendes CO₂. In Algerien setzt der britische BP Konzern 1 Mio. t CO₂ pro Jahr zur Erhöhung der Ausbeute ein [25].

Die Kosten oder Erträge der Enhanced Oil Recovery richten sich stark nach dem erforderlichen Druck. Dieser ist proportional der „Teufe“ (d.h. der Tiefe unter der Oberfläche). Der Druck in einer geologischen Lagerstätte entspricht ungefähr der gleich hohen Wassersäule. Die Erträge reichen von 10€/t_{CO2} bei weniger als 1000m Lagerstättenteufe bis zu Kosten von 20€/t_{CO2}. Wie auch bei der Lagerung in erschöpften Öl- und Gasfeldern sind die Kosten offshore deutlich höher als onshore [31].

6.5.4 Enhanced Coal Bed Methane Recovery ECBMR [27]

Diese Art der CO₂-Speicherung dient der Gewinnung von flüchtigen Bestandteilen (Methan) aus nicht, oder nicht wirtschaftlich förderbaren Kohleflözen. Die Theorie besagt, dass sich durch Adsorption eines CO₂-Moleküls zwei CH₄-Moleküle vom Adsorbens (Kohle) lösen, um an der Oberfläche genutzt zu werden. In der Praxis stellten sich jedoch weitaus höhere Verhältnisse von 1:4 bis 1:10 ein. Das Verhältnis ist bestimmt durch Druck, Temperatur, Wassergehalt und geologischen Zusammensetzungen. Die Speicherkapazität hängt auch von einer Vielzahl von Faktoren, vor allem aber von der Permeabilität des Kohleflözes ab. Außerdem kann diese Permeabilität durch das Anschwellen des Flözes infolge der Adsorption gemindert werden.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen wurde festgestellt, dass beim Einpressen einer Mischung von CO₂ und Stickstoff eine erhöhte und beschleunigte Förderung von Methan möglich ist, wobei das genaue Verhältnis in mehreren Feldtests in den USA und in Kanada ermittelt werden soll. Das eingepresste CO₂ vermischt sich nicht mit dem geförderten Methan. Außerdem zeigen Modelltests über einen Zeitraum von 20 Jahren, dass eine CO₂ Eruption nicht zu erwarten ist.

6.6 Sonstige Lagerstätten

6.6.1 Bildung von Carbonaten

Abgeschiedenes CO₂ kann mit Magnesium oder Kalzium zu Karbonaten verbunden werden. Dazu muss das jeweilige Mineral nach dessen Abbau thermisch vorbehandelt werden und dann bei 187bar und 155°C eine halbe Stunde unter stöchiometrischen Bedingungen gehalten werden um zu 80% zu z.B. MgCO₃ zu reagieren. Dieser Prozess benötigt derzeit 40% der im Kraftwerk entstehenden Leistung, außerdem müssen bei einem großen Kohlekraftwerk (1GW_{el}) 66.000t Magnesium täglich angeliefert, und 80.000t Karbonate abtransportiert werden. Dieser Wert wird bei Kalzium um den Faktor 4 bis 5 schlechter [27].

6.6.2 Speicherung in der Tiefsee

Im Falle der Speicherung von CO₂ in der Tiefsee muss darauf geachtet werden, dass dies unterhalb der sogenannten Thermokline geschieht, da darüber die Durchmischung, und der Austausch mit der Atmosphäre zu groß sind. Das kann bis zu einer Tiefe von 1000m der Fall sein. Unterhalb einer Tiefe von ca. 2.600m herrschen Wassertemperaturen von 2°C. Hier ist die Dichte von eingebrachtem CO₂ höher, als die des Wassers. Dadurch sinkt das CO₂ auf den Meeresgrund ab und bildet in Senken sogenannte CO₂ Seen [27].

Die „Deponierung“ von CO₂ im Meer stand wie die gesamte Abscheidung und Speicherung auf keiner nationalen oder internationalen Grundlage. Die Konvention von London ließ die Möglichkeit der Speicherung von CO nahe dem Meeresgrund bisher offen. Die OSPAR Convention, welche sich mit dem Schutz der Nordsee und des Nordatlantiks beschäftigt und von der EU ratifiziert wurde, fordert den Einsatz der „best available technology“, BAT und der „best environmental practice“, BEP. In einem internationalen Arbeitskreis wurde die Frage diskutiert, ob es für das maritime Leben nicht schädlicher ist, wenn anstelle der Speicherung im Meer Kohlendioxid in die Atmosphäre entweicht. Daher und aufgrund internationaler Bemühungen wurden rechtliche Hindernisse des Londoner Protokolls und des Übereinkommens über den Schutz des Nordatlantiks (OSPAR) beseitigt, womit bei entsprechender Überwachung die Speicherung von CO₂ im Meer, oder darunter ermöglicht wurde [27][33].

7 ANWENDUNG AUF DIE PAPIERINDUSTRIE

„Um CO₂ Abscheidung ökonomisch und technisch realisieren zu können, muss die CO₂ Quelle groß genug sein. Ebenso soll der Energiebedarf teilweise in andere Prozesse integrierbar sein [4].“

Grundsätzlich muss also ein Standort groß genug sein um die Aufwendungen zu rechtfertigen. Das sind Anlagen mit mehr als 0,5 Mio. Tonnen CO₂ jährlich. Aufgrund der guten Integrierbarkeit in der Papierindustrie können laut Jönsson bereits Quellen von mehr als 0,1 Mio. Tonnen CO₂ für CCS in Betracht gezogen werden. Es gibt drei Hauptaspekte bei der Vorzugswürdigkeit einzelner Papierfabriken:

- Externe Infrastruktur: Hier handelt es sich um umgebende Faktoren, wie dem Vorhandensein geologischer Speicher oder einer CO₂ Infrastruktur.
- Fabrik spezifische Faktoren: Das sind z.B.: Alter, derzeitige Effizienz, Treibstoffarten, CO₂ Produktion, Abwärme- und Dampfsituation.
- Potentielle Effizienzsteigerungen im Sinne zukünftiger CO₂ Vermeidung und Erhöhung der ökonomischen Performance.

Die beschriebene externe Infrastruktur wird sich nach zwei Faktoren richten. Erstens den geologischen Gegebenheiten, welche natürlich unbeeinflussbar sind. Zweitens wird eine kostengünstige CO₂ Infrastruktur wohl nur dort installiert werden, wo es genügend stationäre und punktuelle Emittenten gibt. Welche Regionen in Europa günstig im Sinne der Bildung sogenannter CO₂ Cluster sind, ist in Abbildung 7-1 dargestellt. Je günstiger die Bedingungen sind ist aufsteigend von grauer bis dunkeloraner Hinterlegung abgebildet. Links sind biogene Emissionen nicht für CO₂ Infrastruktur relevant, im rechten Bild zeigt sich nach Einbeziehung biogener Quellen eine deutliche Zunahme der möglichen CO₂ Cluster.

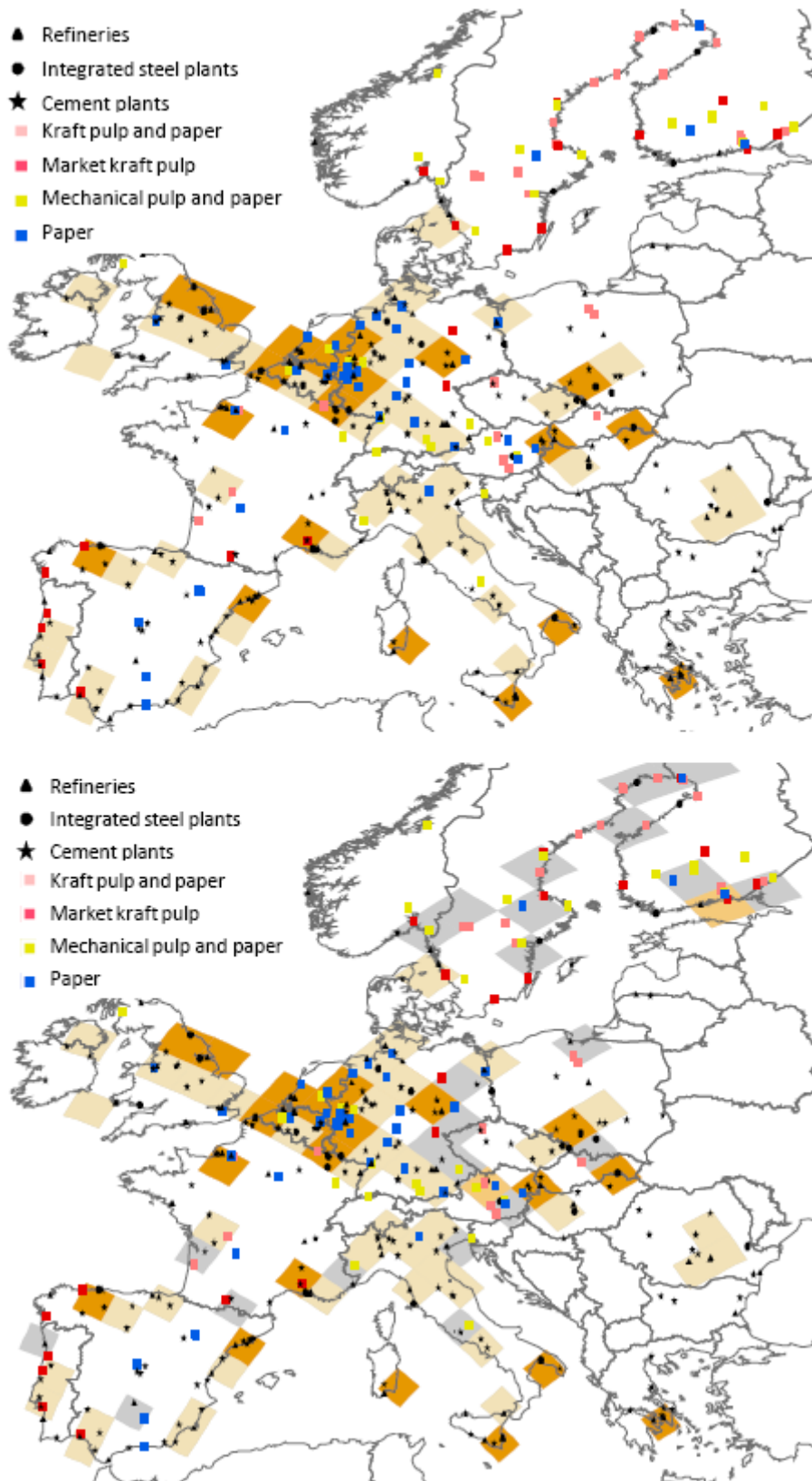


Abbildung 7-1: Bevorzugte Bereiche für die Bildung von CO₂ Clustern ohne (oben) und mit Berücksichtigung biogener Emissionen (unten) [4]

Hier soll zusätzlich noch auf die im Kapitel 6.2 angesprochene prozessinterne Nutzung (des CO₂) hingewiesen werden, da diese hohe Bedeutung bei der Erreichung der Wirtschaftlichkeit im frühen Stadium zukommt. Im Gegensatz zu Wirkungsgradsteigerungen in Wärmekraftwerken

kann sich die vermehrte Nutzung von Prozessdampf zum Betrieb einer CO₂ Abscheidung bei steigenden Zertifikatskosten als die wirtschaftlichere Investition herausstellen.

Die von Möllersten [21] betrachtete Referenz- Zellstofffabrik produziert 1550ADt (Tonnen luftgetrockneter Zellstoff). Das entspricht einer Brennstoffleistung von 338MW (Schwarzlauge) und ca. 100MW (Reststoffe und Rinde). Moderne Zellstofffabriken ohne Papierproduktion benötigen etwa 12,5GJ/ADt, Zellstofffabriken mit Papierproduktion (integrierte Zellstofffabriken) benötigen etwa 20,6GJ/ADt. Dabei ist der Dampfbedarf jeweils bei ca. 80%, der Rest ist Strombedarf (Tabelle 7-1).

	Zellstoffproduktion	Zellstoff- und Papierproduktion
	[GJ/ADt]	[GJ/ADt]
Stromverbrauch	2,5	4,8
Dampf (12 bar)	4,3	7,5
Dampf (4 bar)	5,7	8,3
Gesamt	12,5	20,6

Tabelle 7-1: Spezifischer Energieverbrauch in Papier und Zellstofffabriken [21].

7.1 Typische Energieanlagenarten

Aufgrund des hohen Kostenanteils (14%) kommt der Energieerzeugung eine tragende Bedeutung in der Papier- und Zellstoffindustrie zu. Die Bemühungen gehen einerseits zu Energieeinsparungen, andererseits zur billigen und effizienten Energiebereitstellung. Der Energiebedarf konnte seit 1950 von 8.800kWh/tPapier auf 2.400kWh/tPapier gesenkt werden. Nach dem Trend zum Energie- Outsourcing werden Energieanlagen aufgrund ihrer Bedeutung im Wettbewerb wieder in die herstellenden Industrien integriert. Durch steigende Recyclingquoten bei Altpapier entstehen zunehmend thermisch verwertbare Rejekte [2].

Energieanlagen der Papierindustrie erfüllen neben der Bereitstellung von elektrischer Energie eine Reihe weiterer Aufgaben:

- Bereitstellung von Dampf
- Wiederaufbereitung von Chemikalien
- Thermische Verwertung gelöster Holzsubstanzen (Lignin)
- Minderung der Geruchsbelastung durch „Verbrennen“ der Abluft
- Thermische Verwertung der Abfallstoffe
- Thermische Verwertung der Rinde

Die Ausführungen der Anlagen variieren nach der Art der Zellstoffherstellung (chemisch/ mechanisch), nach Art des Prozesses (Sulfit-/ Sulfatverfahren) und nach Zusammensetzung des Brennstoffes. Dieser kann fossiler Herkunft sein, fest (Rinde) oder Flüssig (Ablauge). Grundsätzlich charakteristisch- und damit auch in der Anwendung am häufigsten sind Laugenkessel und Reststofffeuerungen wie Rindenkessel. Bei den Laugenkesseln unterscheidet man unter anderem zwischen Sulfit- und Sulfatlaugenkessel [2].

Die Größenverteilung der Papierfabriken ist sehr ungleich. Ein Drittel der Europäischen Papierfabriken produziert 75% aller CO₂ Emissionen. Dabei handelt es sich fast ausschließlich um Papierfabriken mit chemischem Faseraufschluss. Die durchschnittliche elektrische Effizienz der in der Papierindustrie betriebenen Anlagen liegt bei gerade einmal 15%, was Papier- und Zellstofffabriken zu Energieimporteuren macht. Dabei hätte der großteils eingesetzte Sulfatprozess einen natürlichen Energieüberschuss [21].

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, kommen folgende Brennstoffe zum Einsatz:

- Ablauge
- Rinde
- Holzreste

- Klärschlamm
- Deinking Schlamm
- Verschiedene Rejekte
- Etc.

Die Zusammensetzung einiger dieser Brennstoffe wird in Tabelle 7-2 mit Kohle bzw. Torf verglichen.

Kennzahlen		Rinde	Klär-schlamm	Deinking-schlamm	Torf	Kohle
Heizwert bei durchschnittlichem Wassergehalt [kJ/kg]		5900	4200	2800	9200	24000
durchschnittlicher Wassergehalt [%]		60	63	58	50	12
Elementaranalyse:	Aschegehalt [%]	3	20	50	5	14
	Kohlenstoff [%]	50,6	33,7	19	57,1	71,6
	Wasserstoff [%]	5,9	4,4	2,4	6,2	4,9
	Schwefel [%]	0	0,3	0,05	0,2	0,6
	Stickstoff [%]	0,5	0,7	1	1,9	1,9
	Sauerstoff [%]	40,2	41,2	27,4	29,6	7

Tabelle 7-2: Eigenschaften einiger Brennstoffe [7].

7.2 Veränderung für die Energieanlagen und Prozesse

Aufgrund einer Reihe von Hauptveränderungen durch die Reinsauerstofffeuerung ergeben sich je nach Anwendung unterschiedliche Effekte, welche sowohl die Anlagen, als auch Leistungs- und Stoffflüsse verändern. Die wichtigsten Veränderungen sind:

- Reduktion des Rauchgasmassenstromes um 70%: Aufgrund des wegfallenden „mitzuführenden“ Stickstoffes.
- Veränderung der Brennkammerbedingungen: Kühlwirkung des Stickstoffes fehlt, Rezirkulation übernimmt sie.
- Eigenproduktion von Sauerstoff, Anfall von Stickstoff und Kohlendioxid.

Da der Rezirkulationsanteil die Verbrennung auf übliche Kesselbedingungen kühlen soll, richtet sich dieser nach dem Brennwert. Je höherwertiger der Brennstoff ist, desto höher ist auch der erforderliche Rezirkulationsanteil. Bei Steinkohle beträgt die Rezirkulation je nach Temperatur des rückgeführten Rauchgases 65 bis 75%, bei der minderwertigeren Braunkohle (feucht) 50 bis 65% [25]. Da der Brennwert von Ablauge im Bereich der Braunkohle ist, wird sich hier etwa dieselbe Rezirkulation ergeben. Die Brennwerte von Rinde und Reststoffen (Klärschlamm), wie auch die der zu verbrennenden Waschlauge sind signifikant niedriger, was eine Rezirkulation stark reduzieren, oder gar überflüssig machen könnte. Da Ablauge sehr geringe Stickstoffgehal-

te aufweist (Tabelle 7-5) und der Luftstickstoff fast vollständig entfernt wurde, ergeben sich sehr niedrige Stickoxyd-Gehalte im Rauchgas.

Im Detail ergeben sich je nach Anwendungsbereich (Sulfit-, Sulfat-, Reststoff- und Rindenkessel) unterschiedliche Erleichterungen oder Erschwernisse, welche nachfolgend aufgelistet und erläutert sind.

7.3 Sulfitverfahren

7.3.1 Laugenkessel Sulfitzellstoff

Wie im Kapitel 3.2 bereits erwähnt wurde besteht die Aufgabe des Laugenkessels (Abbildung 7-2 links) prinzipiell darin, die Ablauge thermisch zu verwerten. Die eingesetzte Sulfitablauge hat je nach Trockensubstanzgehalt einen Heizwert von ca. 7-8MJ/kg. Die Eindickung der Sulfitablauge erfolgt meist zu einem bedeutend geringeren Grad. In Tabelle 7-3 ist ein Vergleich der Bestandteile von Sulfitlauge mit 59% Feststoffgehalt mit denen typischen Erdöls aufgelistet.

Kennzahlen		Sulfitablauge	Erdöl
Heizwert [MJ/kg]		8,1	40,0
Zusammensetzung	Asche [%]	4,1	0,2
	Wasser [%]	41,0	0,5
	Schwefel [%]	5,0	3,5
	Kohlenstoff [%]	25,8	84,5
	Wasserstoff [%]	2,3	10,5
	Sauerstoff [%]	21,7	0,4
	Stickstoff [%]	0,1	0,5

Tabelle 7-3: Zusammensetzung von Sulfitlauge, verglichen mit Erdöl [35]

Durch Düsen wird die Lauge mit Dampf zerstäubt und in die Brennkammer eingeblasen. Danach geben die Tröpfchen ihre Feuchtigkeit ab und verbrennen. Die Verbrennung findet unter oxidativen- (Mg- Bisulfit) oder reduktiven Bedingungen (Na- Bisulfit) statt. Im Falle des Mg- Bisulfitverfahrens herrschen Verbrennungstemperaturen von 1200°C und Luftüberschuss. Nachdem dem Rauchgas über Verdampfer, Überhitzer, Luft- und Speisewasservorwärmer die Wärmeenergie entzogen wurde, kommt das Rauchgas zur Regeneration (Abbildung 7-2 rechts) [2][11].

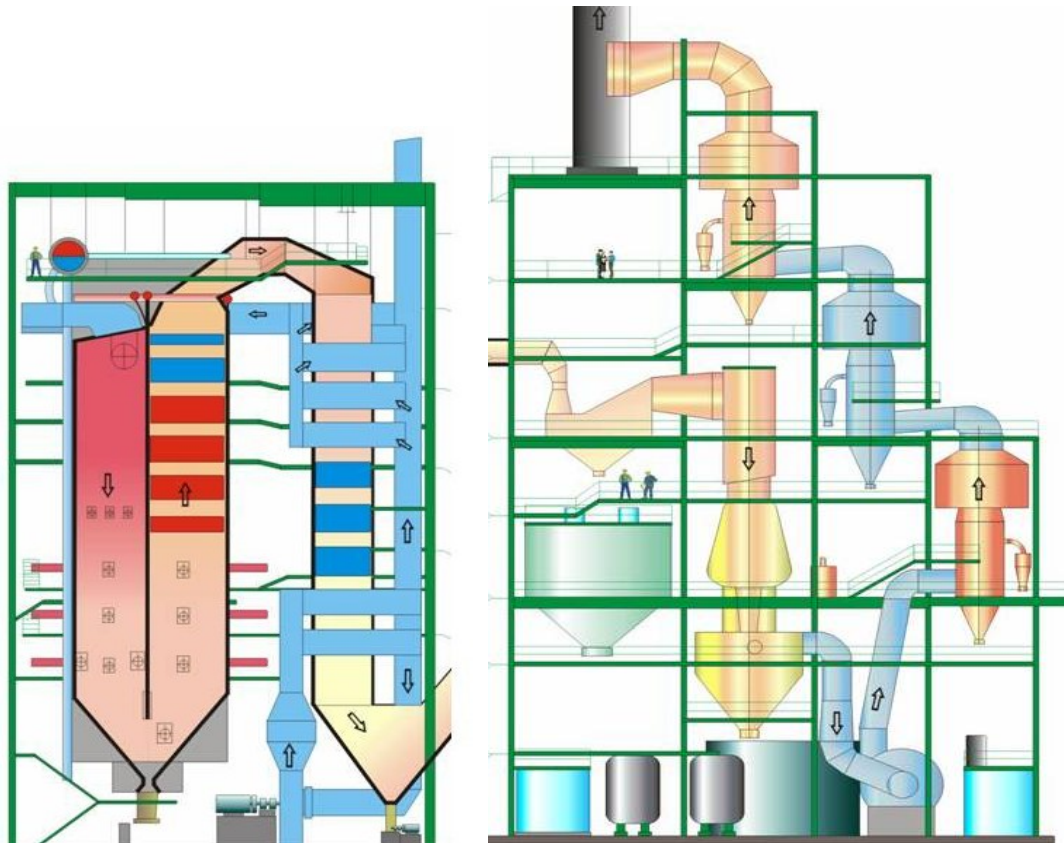


Abbildung 7-2: Sulfita blaugenkessel (links) mit nachgeschalteter Regeneration (rechts) [11]

Magnesiumoxyd wird in Zyklonen und/ oder Filtern aus dem Rauchgas entfernt. Das Magnesiumoxyd reagiert mit Wasser zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dieses $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dient in einer Vielzahl von nachgeschalteten Venturiwäschern zur Absorption des SO_2 . Nach den Venturiwäschern fangen jeweils Tropfenfänger das verbleibende gelöste Magnesium- Schwefel- Wassergemisch auf. Durch ein Gebläse wird dem Rauchgas vor den Venturiwäschern Energie zugeführt [2].

7.3.2 Oxyfuel im Sulfitverfahren

Aufgrund des geringeren Eindickungsgrades der Ablauge eines Sulfitregenerationskessels und des einhergehenden geringeren Heizwertes der Ablauge müssen diese Feuerungen oft mit fossilen Brennstoffen gestützt werden. Eine Verbrennung unter Oxyfuel- Bedingungen und die damit wegfallende Kühlwirkung des Luftstickstoffes würde diese teuren Stützfeuerungen überflüssig machen und den Kesselwirkungsgrad dennoch hoch halten [12][9].

Die Laugenrückgewinnung findet im Rauchgasbereich statt. Am Beginn dieser Rückgewinnung wird Wasser in einem Hydrozyklon in das relativ heiße Rauchgas ($>100^\circ\text{C}$) eingedüst. Anschließend, nach eventueller Energieerhöhung durch ein Gebläse, gelangt das Rauchgas durch mehrere Venturiwäscher, in denen MgO Slurry eingedüst wird, um die Schwefelverbindungen aus dem Rauchgas zu lösen [2][12][9].

Die Vorteile des Betriebes mit Reinsauerstoff wären eine Reduzierung der Baugröße dieser Rauchgasbehandlung um etwa 70%. Durch die höhere Konzentration des Schwefels im Rauchgas würde die Effizienz dieser Wäschen zusätzlich steigen. Ebenfalls ist mit einer Zunahme des Kesselwirkungsgrades zu rechnen, da die entstehenden Rauchgasverluste wohl um den Anteil des Rückganges des Massenstromes abnehmen würden. Da, um die Falschluftrate zu reduzieren, moderne Oxyfuel Kessel bei leichtem Überdruck betrieben werden, kann unter Umständen auf die Zuführung von mechanischer Energie vor den Venturiwäschern verzichtet werden. Außerdem sinken die Verluste der Rauchgasbehandlung. In Abbildung 7-3 sind die Stoffströme eines Oxyfuel- Sulfitkessels von der Laugeneindickung und der LZA bis zur CO₂ Verflüssigung dargestellt [25][19][12].

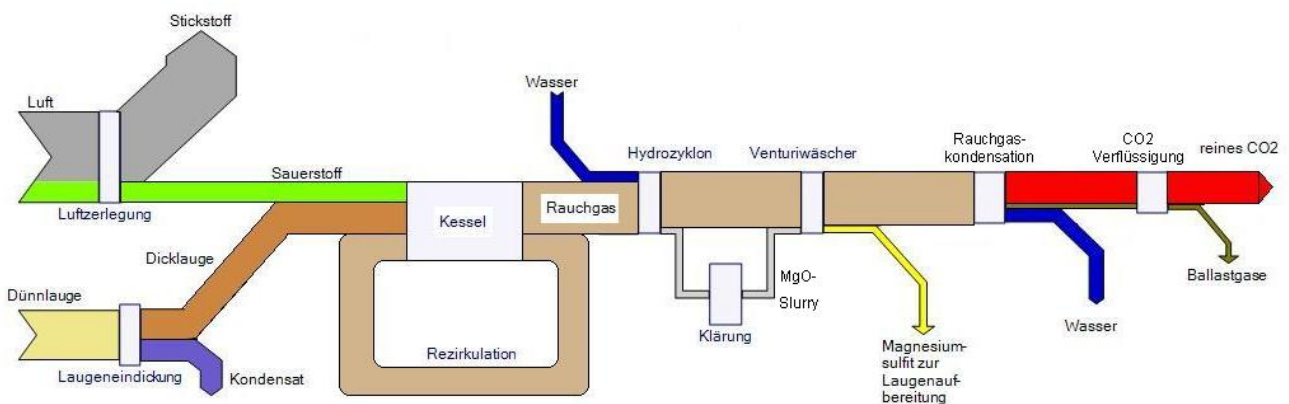


Abbildung 7-3: Sankey- Diagramm eines Oxyfuel- Sulfitkessels [eigene Grafik]

Ein großer Nachteil der Reinsauerstofffeuerung ist die hohe Rezirkulationsrate, welche die Erniedrigung der Brennraumtemperatur auf ein für gängige Materialien erträgliches Maß bewirken soll. Diese Rezirkulationsrate nimmt mit sinkender Brennstoffqualität ab, weshalb sie bei niederenergetischen Brennstoffen wie Ablauge drastisch vermindert werden kann, was sowohl für die Baugröße der Rezirkulation, des Kessels, als auch für die benötigte Gebläseleistung positiv ist (siehe Abbildung 7-3) [22][25].

Die endgültigen Verluste des Rauchgases in Form von stofflichen- und energetischen Abgängen reduzieren sich ebenfalls. So kann der Verlust von Schwefel durch den Kamin (immerhin einige hundert Tonnen pro Jahr) drastisch reduziert werden, was nicht nur mit Rücksicht auf Emissionen, sondern auch durch verminderten Zukauf von Schwefel finanziell positive Auswirkungen hat [5]. Da der Stickstoffgehalt der Lauge deutlich unter dem des Erdöls (0,5%) bzw. des Erdgases (0,8%) liegt, und der Eintrag durch die Verunreinigungen des Sauerstoffes (etwa 2%) stark begrenzt ist, wird die Emission von Stickoxyden fast vollständig unterbunden [35].

Eine Auflistung der Effekte, welche sich durch die Anwendung des Oxyfuel- Prinzips ergeben befindet sich in Tabelle 7-4.

Veränderung	Effekt
Reduktion des Rauchgasmassenstroms um 70%	Verringerung der RG Verluste
	Verringerung der Gebläseleistung
	Verringerung der Baugröße der RG- Reinigung
	Verringerung des Wasserverbrauches
	Erhöhung der Wäscheeffizienz
	Verminderung der SO ₂ Emissionen
Reduzierung der Abluftmenge um 90%	Verringerung der Schwefelverluste
Kondensation des Rauchgases	Anfall von Niedertemperaturwärme
	Eliminierung der Wasserverluste
	Ausnutzung der Kondensationsenergie der Lauge
	Verwendung des Kondensats für den Hydrozyklon
Theoretische Erhöhung der Verbrennungstemperatur	Reduktion der erforderlichen Rezirkulationsrate
Feuerung in Reinsauerstoffatmosphäre	Geringere Anforderungen an Brennstoffqualität
	Verzicht auf Beifeuerung fossiler Brennstoffe
Fehlender Luftstickstoff	Verringerung der NO _x Emissionen

Tabelle 7-4: Effekte durch die Anwendung einer Reinsauerstofffeuerung bei einem Sulfitlaugenkessel

7.4 Sulfatverfahren

7.4.1 Laugenkessel Sulfatzellstoff

Laugenkessel von Sulfatzellstofffabriken sind grundsätzlich als Schmelzfeuerungen ausgeführt. Die prinzipielle Aufgabe besteht darin, die anorganischen Kochsäurebestandteile von den organischen Verbindungen zu trennen und Energie in Form von Dampf an die Zellstofffabrik zu liefern. Vor der Verbrennung werden Bestandteile wie Fette, Harze, Terpene und Fettsäuren stofflich verwertet [9]. Moderne Sulfatlaugenkessel haben eine Kapazität von bis zu $5.000 t_{\text{Lauge, trocken}}/\text{h}$ (Abbildung 7-4) [36].

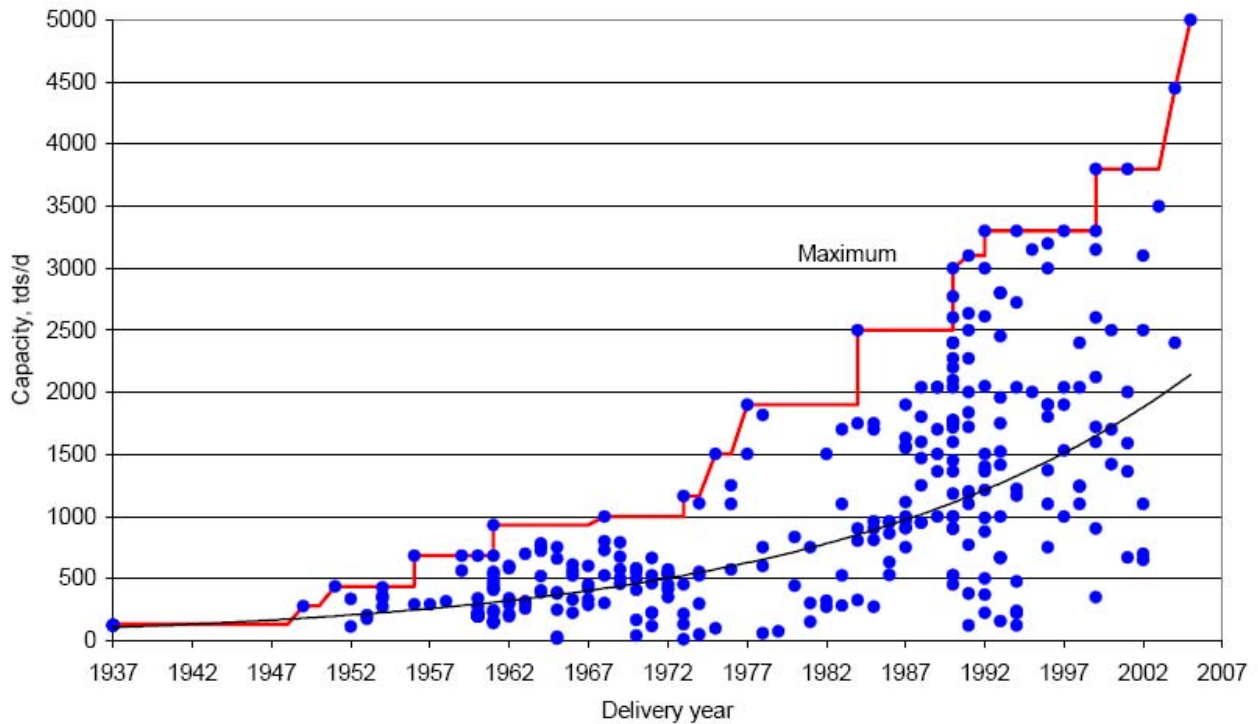


Abbildung 7-4: Entwicklung der Laugenkapazität von Regenerationskessel [36]

Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben besteht der untere Teil der Schmelzfeuerung aus einem reduktiven Bereich (Sauerstoffmangel). Dort wird die Schmelztemperatur der anorganischen Laugenbestandteile erreicht. Die Schwefelverbindungen werden endotherm zu Sulfiden reduziert (Gl. 7-1), welche im flüssigen Zustand als sogenannte Schmelze den Kessel verlassen.



Die Eigenschaften der Lauge sind sehr verschieden. So variiert der Heizwert von Sulfatlauge sehr stark mit dem Wassergehalt. Da die Reaktionen der Schwefelverbindungen ebenfalls endotherm sind, vermindert der elementare Schwefelgehalt den Heizwert zusätzlich. Der Brennwert liegt bei Hartholzlauge bei ca. 13MJ/kg und bei Weichholz bei ca. 15MJ/kg (Gl. 7-2)[9].

$$\text{Heizwert}[kJ/kg] = \text{Brennwert} - 2440 \cdot \left[\frac{18}{2} \cdot H \right] - 13090 \cdot \left[\frac{78}{32} \cdot S \cdot \eta_{RED} \right] \quad \text{Gl. 7-2}$$

H ...Wassergehalt[vol%]

S ...Schwefelgehalt[vol%]

η_{RED} ...Reduktionsanteil[]

In Tabelle 7-5 erfolgt eine Auflistung der Elementarzusammensetzung von Hartholz- und Weichholzlauge.

Elemente	Hartholzlauge	Weichholzlauge
C [%]	32,3	38,0
H [%]	3,8	3,8
N [%]	0,1	0,1
O [%]	35,8	33,6
S [%]	3,0	3,7
Na [%]	18,2	19,2
K [%]	3,0	0,6
Cl [%]	0,7	1,0
Brennwert [MJ/kg]	13,2	15,1
Heizwert (10% Wasser) [MJ/kg]	11,5	13,2

Tabelle 7-5: Elementarzusammensetzung trockener Hartholz- und Weichholzlauge [7]

Der Regenerationskessel besteht grundsätzlich aus der Feuerung und einer Vielzahl von Wärmeübertragern. Die Feuerung besteht aus mehreren Brennern, welche mit Dampf die vorgeheizte Lauge zerstäuben. Die dadurch entstehenden Tröpfchen werden im Flug vollständig getrocknet bevor sie verbrannt und die Schwefelverbindungen im unteren Teil der Feuerung reduziert werden. Die Luft wird mit Dampf oder durch das abgekühlte Rauchgas vorgewärmt und gelangt in drei oder vier Ebenen in den Brennraum. Der Kessel kann als Einzug-, oder Mehrzugkessel ausgeführt werden. Die Eindüsung der Lauge kann im Gleichstrom, oder Gegenstrom erfolgen [9][12].

	Alt	Modern	Neu
Laugenaufkommen/Zellstoffherzeugung [t/Adt]	1,7	1,7	1,7
Trockengehalt der Lauge [%]	65	78	85
Kesselwirkungsgrad [%]	63,7	71,6	74,8
elektrischer Wirkungsgrad [%]	22	27,4	33

Tabelle 7-6: Eckdaten verschiedener Kesselgenerationen [36]

Um eine vollständige Verbrennung zu erreichen, wird im Bereich der Tertiärluft mit leichtem Sauerstoffüberschuss verbrannt. Die Kesselwände sind als Verdampferflächen ausgeführt. Nach dem Verlassen des unmittelbaren Brennraumes gelangt das Rauchgas in die Dampfüberhitzer, welche gesättigten Dampf aus der Dampftrommel auf die gewünschte Überhitzungstemperatur von 480 bis 500°C bringen. Danach wird die restliche Energie des Rauchgases zur Wasservorwärmung (Economiser) und zur eventuellen Luftvorwärmung verwendet. Da das Rauchgas dort noch sehr viel Flugstaub aufweist, muss es noch durch einen Elektrofilter, bevor es entweicht. Der Filterkuchen enthält Schwefelverbindungen und trägt zum Schließen des Materialkreislaufes bei. Die Dampfdrücke solcher Laugenkessel betragen 70 bis >100bar [12][9]. Der Durchschnitt der derzeit im Betrieb befindlichen Kessel erzeugt einen Dampfdruck von 85bar bei etwa 480°C. Moderne Anlagen verdampfen bei über 100bar und überhitzen auf mehr als 500°C (Abbildung 7-5). Sie verbrennen täglich über 5.000t (trockene) Ablauge. Die größten Ablaugenkessel sind als zirkulierende Wirbelschicht ausgeführt [36].

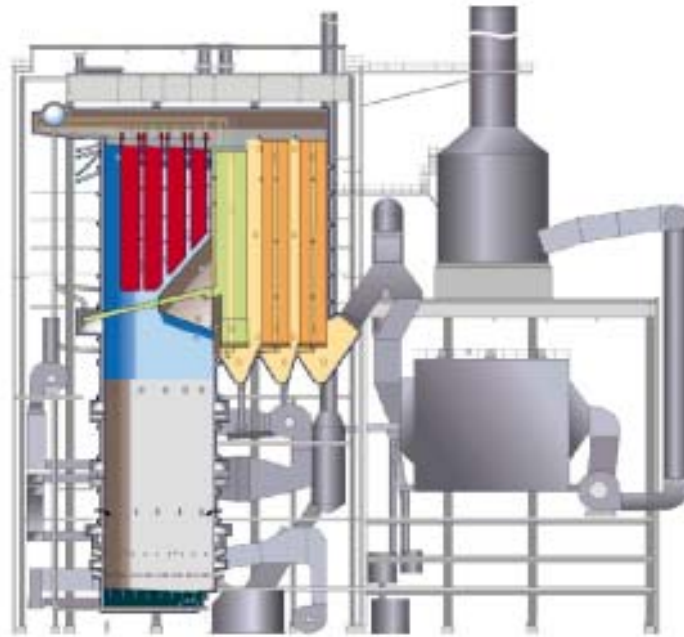


Abbildung 7-5: Ausführung eines modernen Sulfatlaugenkessel [36]

Die Schmelze wird durch mehrere Abflüsse abgelassen und meist in einem Wasserbecken gelöst und danach der Kaustifizierung, das ist die Regeneration der Kochchemikalien, zugeführt. Die Reinigung des schwer staubbeladenen Rauchgases erfolgt durch Elektrofilter, wobei der Abgeschiedene Staub ebenfalls zur Chemikalienaufbereitung gelangt [36].

7.4.2 Oxyfuel im Sulfatverfahren

Da Laugenkessel für Sulfatlauge mit Schmelzfeuerungen zum Rückgewinnen der Lauge arbeiten, sind diese prinzipiell von Sulfatlaugenkesseln verschieden. Da jedoch auch hier Wasserdampf für die größten Verluste des Kessels verantwortlich ist, wäre eine weitergehende Ablaugeeindickung von Vorteil. Dies ist im Hinblick auf die zunehmende Komplexität einer weiteren Eindickungsstufe kaum realistisch.

Die ungefähre Massenbilanz, ohne Berücksichtigung von Nebenprodukten der Reaktionen wie etwa Kohlenmonoxid oder Stickoxyde, sieht folgendermaßen aus. Bei der Verbrennung von einer Tonne (bezogen auf Feststoffanteil) eingedickter Lauge mit 75% Feststoffgehalt werden etwa 320 kg Sauerstoff und 333kg Wasser direkt mit der Lauge eingebracht. Zusätzlich benötigt man knapp 5000kg Luft, welche aus 3.765kg Stickstoff, 1.144kg Sauerstoff und etwa 70kg Wasserdampf besteht. Die Verbrennung mit Reinsauerstoff hingegen reduziert den Durchsatz des Kessels gewaltig. In Tabelle 7-7 wird der Effekt der Reinsauerstofffeuerung auf die Menge des Rauchgases dargestellt. Der Luftüberschuss bei der Luftverbrennung beträgt 20%, der Sauerstoffanteil im Rauchgas bei Oxyfuel-Betrieb beträgt 2% [9].

	Luftverbrennung	Oxyfuel
	[kg/t _{Trockenlauge}]	[kg/t _{Trockenlauge}]
Rauchgaskomponenten		
Stickstoff	3.765,00	48,00
Kohlendioxid	1.181,00	1.181,00
Wasserdampf	827,00	757,00
Sauerstoffüberschuss	191,00	36,00
Summe	5.964,00	2.022,00
Prozent ggü. Luftverbrennung	100%	34%

Tabelle 7-7: Veränderung der Rauchgasmengen im Oxyfuel Betrieb [9]

Die Veränderungen, welche bei einer Reinsauerstofffeuerung im Sulfatkessel auftreten (Tabelle 7-8) sind annähernd identisch mit denen eines Sulfatlaugenkessels. Die erwähnte Beifeuerung von fossilen Brennstoffen ist hier die absolute Ausnahme, da die Sulfatlauge zu hohen Graden eingedickt wird. Da die Rauchgasreinigung mit Elektro- oder Schlauchfiltern geschieht sind die Gewinne durch die Reduktion des Rauchgasmassenstromes geringer als beim Sulfatverfahren. Der in beiden Fällen vermehrte Anfall von Niedertemperaturwärme findet zurzeit keine Verwendung in der PPI. Eine externe Nutzung könnte hier lukrativ sein [43].

Veränderung	Effekt
Reduktion des Rauchgasmassenstroms um 70%	Verringerung der RG Verluste Verringerung der Gebläseleistung Verringerung der Baugröße der RG- Reinigung Leistungsreduktion des Elektrofilters Verminderung der SO ₂ Emissionen
Reduzierung der Abluftmenge um 90%	Verringerung der Schwefelverluste
Kondensation des Rauchgases	Anfall von Niedertemperaturwärme Eliminierung der Wasserverluste Ausnutzung der Kondensationsenergie der Lauge
Theoretische Erhöhung der Verbrennungstemperatur	Reduktion der erforderlichen Rezirkulationsrate
Feuerung in Reinsauerstoffatmosphäre	Geringere Anforderungen an Brennstoffqualität Verzicht auf Beifeuerung fossiler Brennstoffe
Fehlender Luftstickstoff	Verringerung der NO _x Emissionen

Tabelle 7-8: Effekte durch die Anwendung einer Reinsauerstofffeuerung bei einem Sulfatlaugenkessel

7.5 Reststoffverwertung

7.5.1 Rinden- und Reststoffkessel

Die in der Papierindustrie anfallenden Reststoffe können thermisch genutzt oder verkauft werden [2]. Zum Einsatz gelangen folgende Brennstoffe:

- Rinde aus der Holzvorbereitung
- Ausschuss aus der Hackschnitzelproduktion

- Klärschlämme
- Abfälle aus eventuellem Papierrecyclen
- Intern anfallende sonstige Abfälle
- Importierte Abfälle und Brennstoffe

Der Anteil der Rinde ist hier mit 60 bis 90% des Brennstoffeinsatzes der Größte. Pro Tonne trockenem Zellstoff fallen bis zu 300kg Rinde an. Je nach Art des Entrindungsverfahrens variiert der Wassergehalt von 40 bis 50% bei Trockenentrindung und 70 bis 80% bei Nassentrindung. Die Größe der Partikel reicht von einem bis 100mm. Rinde kann einen hohen Ascheanteil aufweisen. Der Heizwert von trockener Rinde liegt bei 20.000kJ/kg, beeinflusst durch den Wassergehalt reduziert sich dieser Wert auf ca. 6.000kJ/kg [7].

Feuchtigkeit [%]	Heizwert [kJ/kg]
0	20.000
10	16.300
30	12.000
50	8.100
70	4.400

Tabelle 7-9: Einfluss der Feuchtigkeit auf den Brennwert von Rinde [7].

Ausschuss bei den Hackern besteht aus zu fein Gehacktem und Resten von Rinde (20 bis 50%). Die anfallende Menge beträgt 50 bis 100kg pro Tonne Zellstoff. Meist besteht dieser Ausschuss aus feinen Partikeln mit typischen Wassergehalten von 40 bis 50% [7].

Abfälle aus dem Recyclen von Papier können einen erheblichen Anteil von bis zu 416kg pro Tonne Altpapier ausmachen. Sie bestehen aus unbrennbaren Materialien wie Metallen (Klammern, Nägel,...) und Brennbarem wie zum Beispiel Kunststoff (Einbände, Beschichtungen, Folien). Diese Abfälle haben meist einen hohen Anteil an Wasser und müssen getrocknet werden. Zur Erhöhung des Brennwertes trägt der Kunststoffanteil von 20 bis 60kg pro Tonne Altpapier bei [7].

Alle diese Brennstoffe für Rinden- und Reststoffkessel variieren sehr stark sowohl was den Heizwert, als auch den Wassergehalt angeht. So kann der Heizwert von Klärschlamm bis ins Negative gehen. Ebenso stark variiert der Wassergehalt. Die größte Hürde bei der Verbrennung dieser Materialien ist deren unterschiedliche Konsistenz. Unter einem Wassergehalt von 50% oder einem Heizwert von 7.500 bis 8.000kJ/kg muss die Feuerung mit höherwertigen Brennstoffen gestützt werden. Ein Verhältnis von 70% biogen zu 30% Fossil gilt als akzeptabel. Die Heterogenität dieser Brennstoffe legt die Verbrennung in einer Wirbelschicht nahe, da diese die günstigsten Eigenschaften dafür aufweist [7][19].

7.5.1.a.1 Verbrennung in Wirbelschichtkesseln [19][23]

Eine Wirbelschicht besteht aus inertem Material, meist Sand, welcher durch Gas (Sauerstoff, Luft oder Rauchgas) in Schwebelage gehalten wird. Man spricht von einer stationären Wirbelschicht. Bei höheren Gasgeschwindigkeiten wird das Bettmaterial pneumatisch befördert, abgeschieden und dem Brennraum wieder zugeführt. Hierbei handelt es sich um eine zirkulierende Wirbelschicht.

Durch die Mischung von Gas und Bettmaterial, welchem der Brennstoff zugegeben, wird stellen sich einige Vor- und Nachteile ein.

Vorteile:

- Ein hoher Wärmeübergang vom Fluid zum zugegebenen Brennstoff, dadurch
- Besserer Ausbrand
- Konstantere Temperatur im Laufe der Verbrennung, dadurch
- Geringe Schadstoffkonzentration im Rauchgas
- Einsatz verschiedenartiger Brennstoffe mit unterschiedlichsten Eigenschaften

Nachteile:

- Erhöhter Aufwand des Gebläses
- Komplexität der Kesselanlage
- Hohe Staubbelastung des Rauchgases

7.5.1.a.2 Stationäre Wirbelschicht (SWS)

Die Geschwindigkeit des Fluides liegt unter der Austragsschwelle. Die stationäre Wirbelschicht eignet sich gut für Brennstoffe mit variierenden Heizwerten. Die derzeit realisierten Anlagen wurden in Größenordnungen von 0 bis 140MW_{el} ausgeführt [19]. Die Verbrennung in der Wirbelschicht erfolgt ab etwa 600°C . Durch das Bettmaterial als Wärmeübertrager ist ein beinahe vollständiger Ausbrand möglich [23].

7.5.1.a.3 Zirkulierende Wirbelschicht (ZWS)

Hier liegt die Fluidgeschwindigkeit über der Austragsschwelle. Das Bettmaterial wird aus dem Brennraum ausgetragen und mittels Zyklon vom Rauchgas abgeschieden und zurückgeführt. Zirkulierende Wirbelschichten erreichen eine äußerst homogene Temperaturverteilung im Brennraum. Ihr Wirkungsgrad ist höher, als jener von stationären Wirbelschichten, die realisierten Anlagengrößen gehen bis 500MW_{el} [19].

Der elektrische Wirkungsgrad einer modernen Kesselanlage mit ZWS liegt bei 37%, wobei sich dieser Wert im Fall des Oxyfuel-Betriebes um etwa 6% reduziert. Verglichen mit dem durchschnittlichen industrieüblichen Wirkungsgrad von 15% bedeutet das immer noch eine Verdopplung der elektrischen Ausbeute [19][21].

7.5.2 Oxyfuel bei der Rinden und Reststoffverwertung

Die bei der stationären oder zirkulierenden Wirbelschicht entstehenden Schwefeldioxide können durch Zugabe von Kalkstein direkt gebunden und abgeleitet werden [27]. Durch die Veränderung der Verbrennungsbedingungen stellen sich folgende Effekte auf die Dimensionierung ein:

- Der Rauchgasmassenstrom im Kessel sinkt um etwa 15%
- Die Rauchgasdichte erhöht sich um 22%
- Die Kesselquerschnittsfläche verringert sich um 30% bei gleicher Leistung
- Die Höhe der Brennkammer steigt um 20%
- Der Strahlungswärmeaustausch steigt, da mehr dreiatomige Moleküle im Rauchgas sind

Für Wirbelschichten bringt der Oxyfuel- Betrieb weitere Änderungen. Bei zirkulierenden Wirbelschichten etwa kann Wärme aus einem externen Bettmaterialkühler entzogen- und somit die Brennkammer indirekt gekühlt werden, ohne eine Erhöhung der Rauchgasrezirkulationsrate. Dies spart sowohl Baugröße, als auch energetischen Aufwand für die Rezirkulation ein. Die Bettmaterialkühler werden vom Bettmaterial durchflossen und mit einer Einblasung von Gas (z.B. Rauchgas) fluidisiert. Die Wärmeübergänge dieser Bettmaterialkühler sind wegen der hohen Wärmekapazität des Bettmaterials und den Strömungsbedingungen sehr gut, was in einer sehr geringen Baugröße zum Ausdruck kommt. Die Korrosions- und Abrasionsbedingungen sind jedoch eine Herausforderung für die eingesetzten Materialien, wodurch sich die Lebensdauer verringert. Bei stationären Wirbelschichten ist die Installation von Tauchheizflächen direkt im Wirbelbett angedacht. Sie würden eine starke Reduzierung der Baugröße des Kessels bewirken, was jedoch aufgrund der noch ungünstigeren Bedingungen für das Wärmetauschermaterial kaum zur Ausführung gelangen wird [23][24][1].

7.5.3 Waschlaugenkessel

Hierbei besteht große Ähnlichkeit mit Sulfatlaugenkesseln. Der Waschlaugenkessel wird mit reduzierter, gebrauchter Ablauge aus der Bleiche betrieben. Die Reduzierung des Wassergehaltes erfolgt gleich wie bei Sulfit- oder Sulfatlauge durch Eindampfung in mehreren Stufen. Aufgrund des geringen Heizwertes der eingedampften Waschlauge muss die Feuerung permanent durch eine zusätzliche Einbringung höherwertigen Brennstoffes (Stützfeuerung) gestützt werden. Die Reinigung des Rauchgases und die damit fast gänzliche Rückführung der Wasch-

chemikalien wird mittels Elektrofilter bewerkstelligt [12]. Die Waschlauge kann bei identischen Kompositionen auch im eigentlichen Laugenkessel mitverbrannt werden, ansonsten muss sie der Abwasserklärung zugeführt werden [9].

7.6 Innovative Konzepte für die Papierindustrie

Aufgrund der Größe dieses Industriezweigs und dem punktuellen und großtechnischen Einsatz von Biomasse ist die Papierindustrie seit langem im Fokus, wenn es um grüne Industrien geht. Die Erzeugung von Bioethanol aus Ablauge könnte eine Möglichkeit der stofflichen Nutzung, welche der thermischen immer vorzuziehen ist, darstellen. Außerdem gibt es Konzepte für die Vergasung von Schwarzlauge oder die direkte Kaustifizierung, welche nachfolgend erklärt werden.

7.6.1 Direkte Kaustifizierung

Direkte Kaustifizierung, DARS (direct alkali regeneration system) genannt, ersetzt den aufwendigen Prozess der Kaustifizierung. Bei der Kaustifizierung im herkömmlichen Sinn läuft die Sodaschmelze aus dem Kessel, wird in Wasser gelöst, und durch die Zugabe von Kalk zu Natriumhydroxid umgewandelt. Dieser Vorgang ist Anlagentechnisch sehr komplex und der benötigte Kalkbrennofen benötigt teure fossile Energie (Erdgas).

Die direkte Kaustifizierung besteht aus einem Wirbelschichtkessel mit Eisenoxyd als Bettmaterial. In diesem wird die Schwarzlauge verbrannt. Durch die Zugabe von Natriumkarbonat entsteht mit den Eisenpartikeln Natriumferrit (Gl. 7-3). Dieses Natriumferrit wandelt sich durch Hydrolyse, welche in einem Wasserbecken im Anschluss stattfindet, zu Natriumhydroxid um (Gl. 7-4) [37].



Es existieren auch andere Varianten, wie etwa die Verwendung von Titanoxid oder in Kombination mit einer druckaufgeladenen Wirbelschicht.

7.6.2 Laugenvergasung

Die stoffliche Nutzung von Schwarzlauge war schon immer eines der vorrangigsten Themen der chemischen Zellstofferzeugung. Hierbei wird die Schwarzlauge gemeinsam mit Dampf und Sauerstoff in einen Druckreaktor mit 25 bis 35bar_a eingedüst und zu einer unvollständigen Verbrennung gebracht. Am unteren Ende des Reaktors wird die Sodaschmelze wie beim herkömmlichen Sulfatlaugenkessel im Wasserbad gelöst und der Kaustifizierung zugeführt. Möglich wäre auch eine Kombination der direkten Kaustifizierung mit der Laugenvergasung. Die Zusammensetzung des Gases ist in Tabelle 7-10 ersichtlich. In einem integrierten Vergasungsprozess könnten höchste Wirkungsgrade trotz CO₂ Abscheidung erreicht werden [37].

Parameter	Gaskomposition						
	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	H ₂ S	CH ₄	N ₂
Feucht [%]	29,7	14,93	30,55	22,05	1,49	1,05	0,23
Trocken [%]	38,1	19,15	39,19	-	1,91	1,35	0,3

Tabelle 7-10: Gaskomposition bei Vergasung von Schwarzlauge in einem Chemrec- Vergaser (950°C, 32bara) [37]

7.7 Papiermaschine

Für die Papiermaschine sind kaum Änderungen durch den Einsatz der Oxyfuel-Technologie ersichtlich. Die Antriebe erfolgen durch Elektromotoren. Anfallender Stickstoff könnte eventuell zur Trocknung der Papierbahn verwendet werden. Der derzeit eingesetzte Dampf, sowie Gasbetriebene Strahler können dadurch eher nicht ersetzt werden.

7.8 CO₂ Negativität

Ab 2013 wird die Möglichkeit der CO₂ Abscheidung, des Transportes und der Speicherung im EU- ETS eingebunden sein. Von grundlegender Bedeutung für die Papierindustrie ist die Gleichbehandlung von fossilem- und biogenem Kohlendioxid. Aufgrund des hohen Anteils an biogener Primärenergie (Kapitel 2.1.4 und 2.2.3) würde die CO₂ Bilanz einer Papierfabrik negativ werden, das heißt eine Papierfabrik mit Oxyfuel-Feuerung und Speicherung des anfallenden CO₂ könnte Zertifikate verkaufen, welche sie nicht besitzt. Dies beinhaltet die Möglichkeit, die Atmosphäre indirekt zu reinigen, also den CO₂ Gehalt zu senken [4].

8 WIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNG DES OF-PROZESSES

Unter gegebenen technischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen ist der Oxyfuel- Prozess kaum zu realisieren. Die zusätzlich benötigten Komponenten der CO₂ Verflüssigung, vor allem aber die Kapitalkosten der Luftzerlegungsanlage, welche etwa denen des Kessels gleich kommen, stellen eine wesentliche Hürde dar. Zusätzlich erhöhen die vorhandenen Wirkungsgradeinbußen den Primärenergieverbrauch. Verschiedene Quellen sprechen von Einbußen zwischen mindestens 10% [19] und weniger als 8% [22]

Um die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen gibt es mehrere Möglichkeiten. Einerseits ist zu erwarten, dass Preisentwicklungen (Kapitel 8.1) den Betrieb einer oxyfuel Feuerung aufgrund steigender Preise der ETS- Zertifikate (Kapitel 4.3), andererseits durch sinkende spezifische Anlagenkosten (Economy of Scale) wirtschaftlich rechtfertigen werden. Ebenfalls werden sich durch die Verknappung fossiler Brennstoffe deutlich höhere Energiekosten einstellen.

Der Betrieb im Rahmen einer Papierfabrik könnte durch eine Reihe weiterer Synergien im Bereich der gemeinsamen wechselseitigen Prozessdampfnutzung, Erhöhung von Rückgewinnungsraten oder gegenseitige Verwendung von „Prozessabfällen“ profitieren (Kapitel 8.2)

8.1 Preisentwicklungen

8.1.1 CO₂ Vermeidungskosten

Die Kosten zur Vermeidung von CO₂ (COR, Cost of Reduction) ergeben sich aus der Division der jährlichen zusätzlichen Nettokosten durch die Menge an reduziertem CO₂ Ausstoß.

$$\text{Nettokosten} \frac{[\text{€}]}{[\text{Jahr}]} = \text{Kapitalkosten} + \text{Betriebskosten} - \text{Betriebs Erlöse} \quad \text{Gl. 8-1}$$

Die jährlichen Nettokosten bestehen aus den Kapitalkosten und den Kosten/Erlösen des Betriebes.

$$\text{Vermeidungskosten} \frac{[\text{€}]}{[t_{\text{CO}_2}]} = \frac{\text{Nettokosten}}{\text{CO}_2 \text{ Reduktion}} \quad \text{Gl. 8-2}$$

Hierbei ergeben sich laut Möllersten [21] für eine reine Zellstofffabrik CO₂ Vermeidungskosten von 19 bis 23€, für Zellstofffabriken mit anschließender Papierproduktion steigen die Vermeidungskosten auf 23 bis 27€/t_{CO₂}. Als wirtschaftlichstes Verfahren wird bei reiner Zellstoffproduktion post- combustion mit Monoethanolamin (MEA) angesehen, da der Energieüberschuss in Form von Dampf zur Regeneration des MEA verwendet werden kann. Bei kombinierter Papier

und Zellstoffproduktion herrscht Energiemangel, daher erweist sich laut Möllersten [21] der Oxyfuel- Prozess als wirtschaftlichste Variante. Die Begründung für die relativ geringen Vermeidungskosten verglichen zu anderen Literaturquellen (vor allem bezogen auf fossil befeuerte Kraftwerke) liegt wohl in dem hier angestellten Vergleich einer neuen CO₂ freien Anlage mit einer bestehenden „alten“ Energieanlage (schwedischer Standard der 1990er), wo eine höhere Energieausbeute ebenso zu Buche schlägt wie die geringere Personalintensität moderner Anlagen.

Die derzeitigen Anlagenkosten sind aufgrund der Pilotphase, in welcher sich CCS befindet, kaum repräsentativ. McKinsey [8] spricht von 60 bis 90€ pro Tonne vermiedenem CO₂. Beim Bau eines kommerziellen Kohlekraftwerkes mit CO₂ Abscheidung und üblicher Nettoleistung (600 bis 900MW) würden sich die Kosten vermiedenen CO₂'s auf 35 bis 50€/t reduzieren. Nach dem Sammeln von Betriebserfahrungen und wirtschaftlicher statt wissenschaftlicher Konstruktion sollten sich diese Kosten um weitere 5€ auf 30- 45€/t reduzieren. Die hier betrachteten Kosten beziehen sich auf die Neuerrichtung eines CCS- Kraftwerkes, verglichen mit der Neuerrichtung eines ähnlichen CO₂ emittierenden Kraftwerkes. Die relative Degression der zukünftigen Kosten kann auch für Spezialanwendungen, wie die Zellstoff- und Papierindustrie als repräsentativ erachtet werden [8].

Laut einer Studie von Andersson und Jonsson [38] über ein 900MW_{el} kohlestaubgefeuertes Kraftwerk (Lippendorf) auf Basis des Jahres 2001 ergeben sich weitaus geringere Vermeidungskosten von 10 bis 15€/t_{CO2}. Verglichen werden drei Fälle:

- Das bestehende herkömmliche Kohlekraftwerk
- Eine Oxyfuelvariante mit Entschwefelung
- Eine Oxyfuelvariante, bei der der Schwefel mit dem Kohlendioxid verpresst wird

	Standardfall	Oxyfuel	
		ohne Entschwefelung	mit Entschwefelung
Elektrische Leistung [MW]	865	697	681
El. Wirkungsgrad [%]	43	34	34
CO ₂ Emission [kg/Mwh _{el}]	858	6	6
Investitionskosten [€/kW _{el}]	1270	1570	1790
Stromkostenanteile [%]			
Treibstoff	29	29	27
Kapital	46	45	48
Andere Kosten	25	25	25
Gesamte Stromgestehungskosten [ct/kWh]	3,52	4,39	4,77
CO ₂ Vermeidungskosten [€/t _{CO2}]		10,2	14,7

Tabelle 8-1: Datenvergleich Oxyfuel/ Konventionell [38]

8.1.2 Zukünftige Transportkosten

In der Studie von McKinsey [8], welche CO₂-Quellen mit CO₂-Senken durch zentrale Leitungen mit großem Durchmesser verbindet (Backbones), werden Transportkosten von etwa 4€/t onshore und etwa 6€/t offshore ermittelt (Tabelle 8-2). Die Distanz beträgt bei Verpressung an Land 200km, unter Wasser 300km, wobei jeweils ungefähr die Hälfte der Strecke in Backbones absolviert wird [8].

	Offshore	Onshore
Distanz [km]	300	200
davon Zentrale Leitungen [km]	100-200	
Kosten [€/t _{CO2}]	6	4
Gesamtes erwartetes Speicherpotential [Gt _{CO2}]	736	70

Tabelle 8-2: Transportkosten Onshore und Offshore [8] verglichen mit dem Speicherpotential [27]

Eine klare Degression der Transportkosten pro Einheit stellt auch der Weltklimabeirat IPCC [14] bei großvolumigem Transport durch Pipelines mit großem Durchmesser fest. Die Kosten in [€/250km*t_{CO2}] sinken von über 6€ bei Ø0,2m auf unter 1€ ab Ø1,0m. Hier zeigt sich auch, dass der Transport onshore sich deutlich billiger gestaltet. Außerdem wird der CO₂ Transport per Schiff erst ab über 1000km Distanz wirtschaftlich relevant [14].

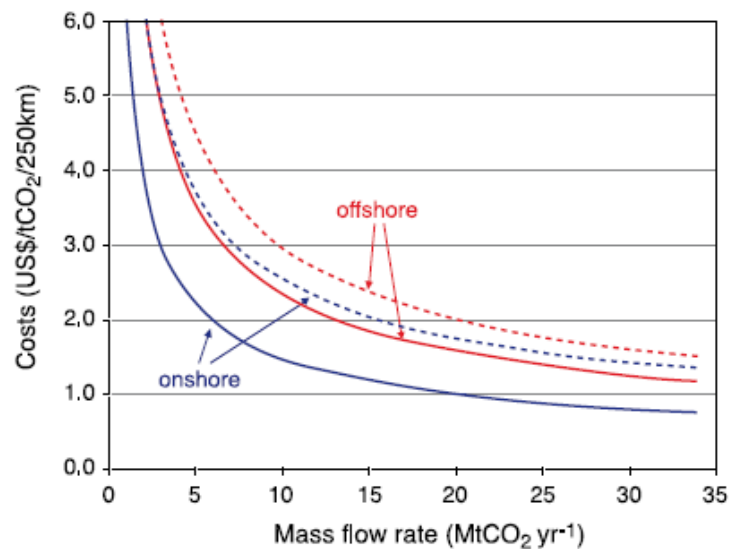


Abbildung 8-1: Obere und untere Erwartungswerte der Kosten des Transportes über dem Transportvolumen [14]

8.1.3 Zukünftige Zertifikatskosten

Nach einem Preisverfall der Europäischen Emissionszertifikate auf wenige Cent pro Tonne in der ersten Handelsperiode, welche allgemein als Lernphase angesehen wird, hat sich in der zweiten Handelsperiode (seit 2008) der Preis als stabil erwiesen. Das derzeitige Niveau (Anfang 2011) liegt bei etwa 14€/t_{CO2}. Dies entspricht in etwa den Vermeidungskosten der derzeit

wirtschaftlichsten Varianten, jedoch ohne Einbeziehung der Transport- und Verpressungskosten. Die Europäische Union peilt einen Preis von 30 bis 40€/t für die nächsten 10 bis 20 Jahre an [20][39].

8.1.4 Zukünftige Verpressungskosten

Die Kosten der CO₂ Lagerung variieren natürlich stark mit der Art der Lagerstätte. Die Kosten bei geologischer Lagerung steigen erheblich mit der Tiefe der verwendeten Lagerstätte. Im Falle der Enhanced Oil-, Gas- oder Coal Bed Methane Recovery lassen sich durch Wertstoffgewinne die Aufwandskosten reduzieren oder sogar Gewinne erwirtschaften. Deutlich teurer ist die Speicherung unter dem Meeresgrund (offshore). Dort sind zwar die größten Lagerstätten, es stellt sich jedoch die Frage für welchen Zeitraum die CCS- Technologie Relevanz aufweist. Eine Abschätzung der reinen Einspeicherungskosten gibt Tabelle 8-2 [31].

Speicherkosten	Speichertiefe					
	Niedrig (< 1000m)		Mittel (< 2000m)		Hoch (> 3000m)	
	onshore	offshore	onshore	offshore	onshore	offshore
Aquifere [€/t _{CO2}]	1,8	4,5	2,7	7,3	5,9	11,4
Gasfeld [€/t _{CO2}]	1,1	3,6	1,6	5,7	3,6	7,7
Ölfeld [€/t _{CO2}]	1,1	3,6	1,6	5,7	3,6	7,7
EOR [€/t _{CO2}]	-10	-10	0	3	10	20
ECMB [€/t _{CO2}]	0	-	10	-	30	-

Tabelle 8-3: Spezifische Verpressungskosten nach Lagerstätte und Tiefe [31]

8.1.5 Zukünftige Brennstoffkosten

Die Kosten der in der Papierindustrie eingesetzten Brennstoffe richten sich nach dem Preis für Biomasse. Dabei konkurriert die vorrangig stoffliche Nutzung in der Papierindustrie mit der ausschließlich thermischen Nutzung holzbefuerter Biomasseanlagen. Die in der Energiewirtschaft üblichen Kosten und deren aktueller Preisrahmen sind in Tabelle 8-4 aufgelistet. Die Normalpreisszenarios, sowie die Hochpreisszenarios wurden in Sensitivitätsanalysen ermittelt [40].

Treibstoff	Normalpreisszenario €/MWh _{th}	Hochpreisszenario €/MWh _{th}
Leichtöl	19,60	29,40
Schweröl	17,60	24,70
Erdgas	19,90	25,60
Kohle (Durchschnitt)	8,00	8,00
Biomasse	14,20	21,30
Uran	3,10	5,10

Tabelle 8-4: Preiserwartungen verschiedener Treibstoffe [40]

Der steigende Verbrauch an Biomasse, welche vorwiegend durch Holz repräsentiert wird könnte einen Preisanstieg zur Folge haben. Durch die in Mitteleuropa zunehmenden Waldflächen und die anteilmäßig geringe Nutzungsrate der gewachsenen Biomasse könnte dieser Anstieg jedoch kompensiert oder sogar überkompensiert werden. Laut einer Studie von Vattenfall [40] bleibt der Biomasseanteil an der Stromerzeugung konstant.

8.1.6 Zukünftige Strom- und Wärmekosten [41][42]

Um die zukünftigen Stromkosten abschätzen zu können, ist es wichtig, die dahinter liegenden Marktmechanismen zu verstehen. Seit der von der EU vorgeschriebenen Marktliberalisierung der Stromerzeugung, wurde Strom zum überregionalen Handelsgut. Ein Großteil des in Europa gehandelten Stromes wird an der Börse in Leipzig (European Energy Exchange EEX) gehandelt. Der dort entstehende Strompreis dient als Maßstab für Ein- und Verkaufspreise. Die Entstehungskosten und deren Einflussfaktoren werden nachstehend erläutert.

Die Hauptkosten für die Erzeugung von Strom sind Kapitalkosten, Brennstoffkosten und Zertifikatskosten. Kapitalkosten fallen bei der Errichtung eines Kraftwerkes an und können durch den Betrieb nicht beeinflusst werden. Zertifikatskosten und Brennstoffkosten hingegen hängen einzig von Einsatz des Kraftwerkes ab. Es gibt noch eine Reihe komplexerer Kostenanteile, welche jedoch betragsmäßig gering ausfallen.

Der Kraftwerksbetreiber, welcher die Erzeugungskapazität eines Kraftwerkes versteigert, kann die Fixkosten nicht beeinflussen. Er wird sich für den Betrieb eines Kraftwerkes entscheiden, wenn die variablen Kosten des Betriebes knapp überschritten werden.

An der Börse in Leipzig werden Gebote für die 24 Stunden des nächsten Tages abgegeben. Alle gelisteten Kraftwerke werden nach aufsteigenden variablen Kosten gereiht. Diese Reihung heißt Merit Order (Bedeutung: Kostenreihung) (Abbildung 8-2). Die Kraftwerke mit niedrigen variablen Kosten wie Wasser, Wind, Photovoltaik, Kernenergie befinden sich links, jene mit den höchsten variablen Kosten (hauptsächlich bestimmt durch Treibstoffkosten) wie Öl und gasgefeuerte Turbinen befinden sich rechts.

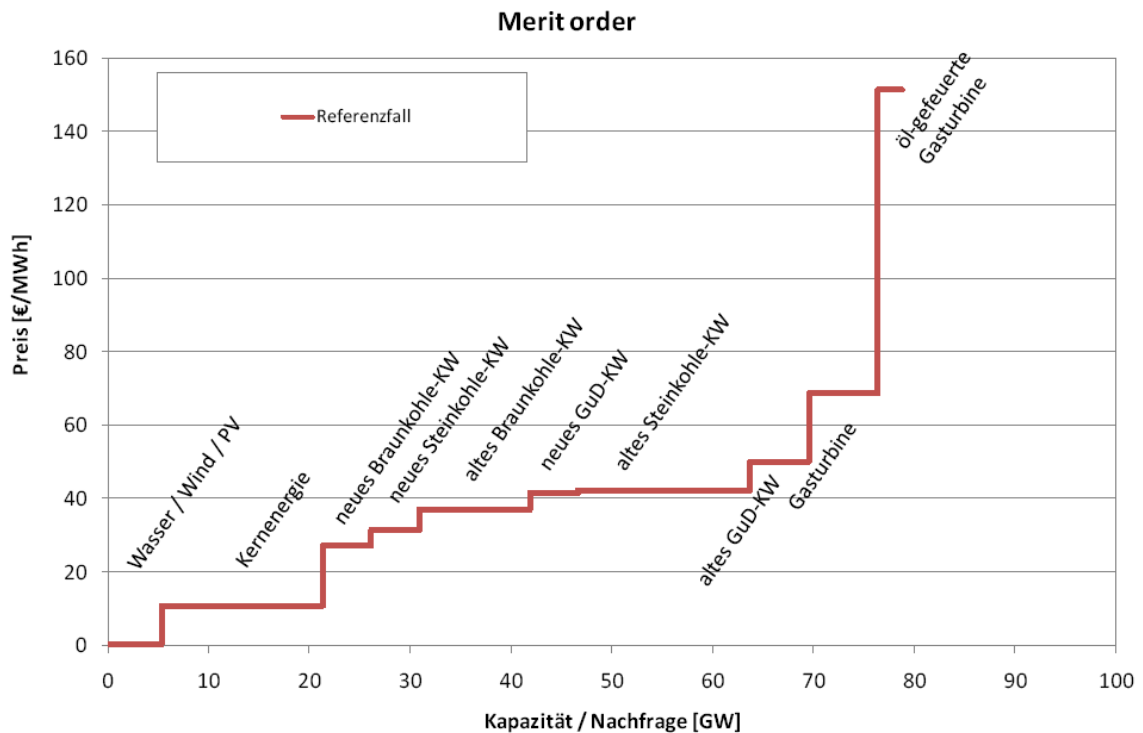


Abbildung 8-2: Merit Order (exemplarisch) [41]

Je nach der aktuellen Verbrauchssituation stellt sich für jede Stunde ein Handelspreis ein. Er ergibt sich aus den variablen Kosten des letzten (teuersten) noch benötigten Kraftwerks.

Beeinflussungen des durch die Merit Order entstehenden Preises ergeben sich durch:

- Änderung der Nachfrage
- Änderungen des Kraftwerksparks
- Änderungen der variablen Kosten (Treibstoff)

Die Änderung der Nachfrage wird sich spontan, sowie mittelfristig nicht unerwartet ändern. Durch den Einsatz erneuerbarer Energien jedoch „rückt“ die gesamte Merit Order nach links, wodurch sich ein Sinken der Strompreise ergibt. Dies resultiert daraus, dass die variablen Kosten für sonnen-, Wind- und wasserbetriebene Kraftwerke praktisch null sind.

Die Kosten der Zertifikate bewirken genau das Gegenteil. Sie erhöhen die variablen Kosten anteilmäßig nach den spezifischen Emissionen. Obwohl die Stromkonzerne Zertifikate großteils gratis zugeteilt bekommen (siehe Kapitel 4.3) dürfen diese den variablen Kosten zugerechnet werden, da bei Stillstand des Kraftwerkes die Zertifikate verkauft werden könnten (Opportunitätskosten). Den stärksten Einfluss auf die Stromgestehungskosten haben die Treibstoffkosten. Sie diktieren die variablen Kosten und damit den Strompreis.

Die wirtschaftliche Situation des Oxyfuel-Prozesses wird entscheidend von den Entwicklungen am Strommarkt beeinflusst. Steigt der Wert des Stromes an, so werden sich die Investitionen in modernere Energieanlagen eher rechnen. Sollte also die Teuerung der Zertifikate und der altersbedingte Wegfall von Kraftwerkskapazitäten die Preise treiben, so kann langfristig die Investition in eine Oxyfuel-Biomasseanlage sehr vorteilhaft sein, da einerseits die „generierten“ Zertifikate wertvoller werden (da deren Effekt auf den höheren Strompreis geringer ist) und andererseits der Verkauf von Strom bzw. dessen verminderter Zukauf dem Betrieb einer „alten“ Anlage vorzuziehen ist.

8.2 Erwartete Synergieeffekte

Durch den Betrieb einer Oxyfuel Anlage entstehen eine Reihe Nebenprodukte oder Abfälle wie Kondenswasser, Stickstoff oder natürlich Kohlendioxid, welche unter Umständen wirtschaftlich verwertet werden können. Außerdem wird durch die Massenproduktion des Sauerstoffes auch dessen spezifischer Preis reduziert.

8.2.1 Wasser

Durch die Kondensation des im Rauchgas enthaltenen Wassers könnte bei entsprechenden Reinheitsanforderungen der Frischwasserverbrauch um bis zu $800\text{kg}/t_{\text{adp}}$ reduziert werden. Sollten die erreichten Reinheitswerte nicht den gestellten Anforderungen für Frischwasser genügen, so kann das Kondenswasser immer noch bei vorhandener Nassenstaubung oder zur Kochsäureherstellung verwendet werden.

8.2.2 Sauerstoff

Neben der Verwendung von Sauerstoff oder dem daraus hergestellten Ozon als Delignifizierungs- und Bleichmittel wird Sauerstoff auch in aeroben biologischen Kläranlagen eingesetzt um an Stelle von Luft das Organismenwachstum zu ermöglichen. Aufgrund der großen Mengen an Abwasser, welche bei der Papiererzeugung anfallen, existieren vor Ort fast immer werkseigene Kläranlagen.

Die österreichischen Papier und Zellstofffabriken benötigen pro Jahr etwa 18.000t Sauerstoff. Der Löwenanteil wird zur Bleiche herangezogen. Der durchschnittliche Preis pro Tonne beträgt in Österreich 70 bis 95€. Durch eine Reduzierung der Sauerstoffkosten infolge der großtechnischen Erzeugung vor Ort könnte die Wirtschaftlichkeit des Oxyfuel- Einsatzes ebenfalls verbessert werden.

8.2.3 Kohlendioxid

Der eigentliche Zweck der CO₂ Abscheidung ist die Verhinderung von dessen Klimawirksamkeit. Vom finanziellen Standpunkt, welcher für wirtschaftende Unternehmen ausschlaggebend ist, kann eine stoffliche Verwertung innerhalb des Produktionsprozesses lohnender sein. Im Kapitel 3.4.1 wird die Oberflächenveredelung durch synthetischen Kalk beschrieben. Für die Umwandlung von Kalziumhydroxid in Kalk wird Kohlendioxid benötigt. Es muss in reiner Form vorliegen und wird konventionell über die Separierung aus einem Rauchgasstrang gewonnen [43].

8.3 Wirtschaftliche Randbedingungen der Papierindustrie

Finanzielle Rahmenbedingungen der Industrie sind laut Möllersten [22] eine Abschreibungsdauer von drei Jahren bei einer Kapitalverzinsung von 15%. Es ist daher eine wirtschaftliche Barriere für gesellschaftlich geforderte Veränderungen festzustellen. Gesellschaftlich wäre eine Abschreibungsdauer von 15 Jahren bei einer jährlichen Verzinsung von 6% vertretbar [22].

8.4 Voraussichtliche Preisparität

Preisparität wird erreicht, wenn aufgrund steigender Einnahmen/ vermiedenen Kosten bei CO₂ Zertifikaten, höheren Kosten für fossile Energieträger und gesunkenen Investitionskosten eine Oxyfuel- Anlage dieselben oder bessere wirtschaftliche Kennzahlen als eine Standard-Kesselanlage hat.

8.5 Marktpotential

Die Papier- und Zellstoffindustrie und deren Absatz wachsen etwa gleich wie das Bruttoinlandsprodukt der einzelnen Staaten. Ursprünglich waren die Energieanlagen der PPI strom- oder wärmegeführt. Das heißt, dass die Energieanlagen waren auf den Energiebedarf der Papierfabriken zugeschnitten waren. Das natürliche Strom- Wärmeverhältnis beträgt je nach Art der Fabrik zirka 20:80. Optimal für den Eigenverbrauch war also ein elektrischer Wirkungsgrad von unter 20% („unter“ aufgrund der Kesselverluste). Der durchschnittliche elektrische Wirkungsgrad der energetischen Anlagen beträgt je nach Quelle 12 bis 15%. Aufgrund der Liberalisierung des Strommarktes entfällt die Notwendigkeit, die Energieproduktion am eigenen Bedarf zu führen. Sollte also durch neuere, effizientere Anlagen ein Überschuss an Strom generiert werden, können zusätzliche Einnahmen lukriert werden [2][4][37].

Die Anzahl an installierten Sulfatlaugenkessel in verschiedenen Weltregionen ist in Tabelle 8-5 dargestellt. Weltweit gibt es 680 Kessel mit einer Kapazität von 600.000tDS/Tag. Eine Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades von derzeit 12 bis 15% auf 30% (Oxyfuel- Standard) könnte die Stromproduktion von 100TWh um weitere 100TWh/Jahr erhöhen [37]. Das entspricht dem gesamten derzeitigen Stromverbrauch aller europäischen Papier- und Zellstofffabriken [6].

Region	Anzahl	Laugenkapazität 2000		Laugenkapazität 2007	
		[tDS/d]	[TWh _{th}]	[tDS/d]	[TWh _{th}]
Schweden	37	36.000	39	40.000	44
Europa	120	120.000	132	159.000	170
Nordamerika	270	315.000	345	266.000	285
Weltweit	680	600.000	660	619.000	662

Tabelle 8-5: Anzahl, Kapazität und thermische Energieerzeugung von Sulfatkesseln [37]

Die gesamte Stromproduktion der PPI beträgt nach eigenen Berechnungen etwa 140TWh (unter Berücksichtigung der thermischen Verwertung der Reststoffe). Das natürliche Verhältnis der Kesselleistungen liegt bei 1:3 (Energieanfall Reststoffe/Energieanfall Lauge). Im Detail kann also weltweit mit einem Mehrertrag von 100TWh_{el}/Jahr bei Sulfatlaugenkessel, 10TWh_{el}/Jahr bei Sulfitlaugenkessel und über 30TWh_{el}/Jahr im Bereich der Reststoffverwertung bei Ersatz der Kesselanlagen durch moderne Oxyfuel- Feuerungen gerechnet werden.

9 SCHLUSSFOLGERUNGEN

9.1 Kurzfristiges Marktpotential (Nachrüstung)

Eine Erhöhung der Kesselkapazität durch Nachrüstung einer bestehenden Kesselanlage stößt baulich auf keine hier erkennbaren Synergien. Geringfügig könnte die flächenspezifische Wärmeübertragung der Dampferzeuger und Überhitzer durch die veränderte Rauchgaszusammensetzung erhöht werden. Da jedoch die Brennkammerbedingungen unter Oxyfuel- Betrieb denen einer Luftfeuerung (Temperatur, Dampfparameter) angepasst werden, kann es zu keiner Wirkungsgradsteigerung kommen. Bei derzeitigen Wirkungsgraden von 12 bis 15% würde mehr als die Hälfte der produzierten elektrischen Energie für die LZA und die CO₂-Verdichtung verbraucht [35].

9.2 Langfristiges Marktpotential (Neubau)

Um langfristig einen Durchbruch zu erlangen muss die finanzielle und politische Grundlage gegeben sein. Das heißt, dass die Preise für Zertifikate stabil und auf höherem Niveau als derzeit sein müssen und die politische Grundlage wie auch die gesellschaftliche Akzeptanz notwendig sind. Außerdem muss die Emission von biogenem CO₂ der von fossilem CO₂ (oder deren Vermeidung) rechtlich gleichgestellt werden.

Wie in Kapitel 8.5 erläutert besteht weltweit die Möglichkeit einer zusätzlichen Stromproduktion von weltweit 140TWh/Jahr. Diese Produktion erfolgt rein regenerativ aus Lauge, Rinde und sonstigen Reststoffen. Alleine durch die zusätzliche Stromproduktion können 100Mt_{CO2}/Jahr eingespart werden. Wenn nun das produzierte Kohlendioxid „fixiert“, also gespeichert würde, könnten bei einem üblichen Abscheidegrad von 90% weitere 50Mt_{CO2}/Jahr einer klimabeeinflussenden Wirkung entzogen werden.

Die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen zur Implementierung des Oxyfuel- Verfahrens in der Papier und Zellstoffindustrie sind durch eine Reihe von Synergien gegeben. Bei vorhandenen Rahmenbedingungen und einer CO₂ Infrastruktur gibt es abgesehen vom Unterschied der Größenordnung nur Vorteile gegenüber der Implementierung in fossil gefeuerten Großkraftwerken der Energieunternehmen.

9.3 Ausblick und Forschungsanregungen

Durch die Zusammenführung der Themen Oxyfuel, Papier und Zellstoffindustrie ergeben sich theoretische Synergien, deren praktischer Nutzen in detaillierten Projekten und durch Versuche an Prototypen zu evaluieren sein wird. Die dafür verwendeten Rahmenbedingungen gesetzlich, finanziell und gesellschaftlich werden für den Erfolg einiger beschriebener Einsatzmöglichkeiten entscheiden.

9.3.1 Oxyfuel beim Sulfitkessel

Aufgrund der Komplexität der Rauchgasreinigungsanlage, welche essentiell für die Regeneration der Kochchemikalien ist, würde die Reduktion des Rauchgasmassenstromes um 70% vermutlich enorme Einsparungen in Baugröße, Energieaufwand (Gebläse, Zyklone, Filter und Venturiwäscher) und eine Eingrenzung der Verluste an Wasser, Schwefel und anderen Schadstoffen bedeuten. Drängende Fragen einer Projektstudie wären:

- Welche Kostennachteile hat der Oxyfuel- Einsatz als Sulfitkessel
- Wie sind die tatsächlichen Wirkungsgradeinbußen bei diesem Typ
- Eine Sensitivitätsanalyse hinsichtlich der Kosten von Emissionszertifikaten, Brauchwasser, Brennstoffen, Energie (Fremdbezug), Errichtung, Betrieb

9.3.2 Oxyfuel beim Sulfatkessel

Das dominierende Verfahren zur Zellstoffherstellung ist das Sulfatverfahren. Die hier erreichbaren Mehrwerte durch die Verwendung von Oxyfuel könnten ebenfalls bedeutend sein. Neue Verfahren wie das der direkten Kaustifizierung könnten in Kombination mit dem Reinsauerstoffbetrieb lohnend sein.

9.3.3 Oxyfuel beim Reststoffkessel

Die derzeitigen Ausführungen von rindenverfeuernden Kesseln sind meist zirkulierende-, oder stationäre Wirbelschichten. Durch den Einsatz innovativer Wärmeentnahmetechniken aus dem inerten Material (Fließbettkühler) können die Baugrößen reduziert werden. Die kostenintensive Rezirkulation des Rauchgases kann dadurch vermieden werden.

9.3.4 Untersuchung auf Dampf- und Energieströme

Die tiefgreifenden Innovationen, welche auf die Energieanlagen treffen würden, müssen unbedingt auf ihre Integrierbarkeit im energetischen Sinne untersucht werden. Die anfallende Niedertemperaturwärme, vor allem aus der Rauchgaskondensation kann, sollte sie im Herstellungs-

prozess des Zellstoffes/Papiers verwendet werden können, zu einer deutlichen Wirkungsgradsteigerung beitragen und außerdem die Wärmesenken für die Kondensation ersetzen.

Mehrere Möglichkeiten der Kondensationswärmenutzung wurden bereits vorevaluiert. Aufgrund der großen Menge an Energie, welche ungenutzt durch die Feuchte des Rauchgases entweicht, kommt der Kondensationswärmenutzung große Bedeutung zu.

10 ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Ermittlung des Potentials der Oxyfuel-Technologie in der europäischen Papier- und Zellstoffindustrie wurden die Technologie der Reinsauerstofffeuerung, die Verwendung und Speicherung des dabei anfallenden Kohlendioxids und die Energieanlagen der Papierindustrie analysiert. Gemeinsame Synergien, aber auch Hindernisse sollten identifiziert werden und ein Überblick über die Größe des Marktes geschaffen werden.

Die Oxyfuel-Technologie verwendet anstelle der üblichen Verbrennungsluft reinen Sauerstoff, welcher in einer energieintensiven Luftzerlegungsanlage erzeugt wird, als Oxidanten. Dadurch entsteht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen theoretisch nur Wasserdampf und Kohlendioxid. In der Rauchgastrocknung wird der Wasserdampf durch Kondensation entfernt und das Kohlendioxid seiner Verwertung/Speicherung zugeführt. Wegen der fehlenden Kühlwirkung des Luftstickstoffes können theoretisch höhere Verbrennungstemperaturen erreicht werden. Dies ist jedoch in der Praxis nicht durchführbar, da die verwendeten Materialien für Verdampfer- und Überhitzerrohre dies nicht zulassen. Daher wird in der Praxis eine Rezirkulation des abgekühlten Rauchgases installiert. Die Menge der Rezirkulation ist von der Temperatur des rezirkulierten Rauchgases und der Qualität des Brennstoffes abhängig. Je besser der Brennstoff und je höher die Rezirkulationstemperatur desto mehr „Kühlung“ wird benötigt.

Nach der Kondensation des Wasserdampfes wird das Rauchgas, welches aus CO₂ und geringen Mengen an Verunreinigungen besteht (weniger als 10%) verdichtet und verflüssigt. Die Verunreinigungen können hier vom CO₂ getrennt werden. Da die Verwendungsmöglichkeiten von Kohlendioxid mit sehr geringen Mengen bedient sind, wird das CO₂ über Pipelines zur geologischen Lagerstätte gebracht. Die Kosten für diese Speicherung sind noch relativ unklar und schwanken stark mit der zu befördernden Menge und der Art des Speichers.

Die Anwendung CO₂-abscheidender Technik auf die Papierindustrie wurde bisher stark vernachlässigt, da die PPI über 50% biogene Brennstoffe (hauptsächlich Holz) verwendet. Die verursachten Emissionen von Kohlendioxid aufgrund der Energieanlagen der Papierindustrie befinden sich im Bereich großer industrieller Emittenten wie die der Stahl- oder Zementindustrie. Die Herstellung des Zellstoffes ist am energieintensivsten. Zellstoff wird chemisch oder mechanisch hergestellt. Da die mechanische Zerfaserung keine Möglichkeit der Implementierung des Oxyfuel-Prozesses bietet, wurden die beiden dominierenden chemischen Verfahren, das Sulfit- und das Sulfatverfahren analysiert und die Vor- und Nachteile deren Einsatz in Verbindung mit der Reinsauerstofffeuerung und anschließender Kohlendioxidabscheidung angeführt.

Beim Sulfat-, wie auch beim Sulfitverfahren wird die im Prozess benötigte Energie (Strom und Wärme) durch die Verbrennung der Ablauge generiert. Ablauge entsteht beim Lösen des Zellstoffes aus dem Holzverband (Kochvorgang). Sie besteht aus der vorher eingesetzten Kochlauge und den gelösten Holzbestandteilen. Die Bestandteile der Kochlauge werden durch die Verbrennung der Ablauge regeneriert, das heißt in ihrer ursprünglichen chemischen Form wiederhergestellt.

Das dominierende Verfahren ist das Sulfatverfahren. Hier werden die Laugenbestandteile in einer Schmelzfeuerung durch die Schmelze zurückgewonnen. Die Schmelze wird in einem chemischen Kreisprozess (Kaustifizierung) wieder für den Einsatz im Kocher regeneriert. Das Rauchgas wird in einem Filter gereinigt. Durch den Einsatz des OF-Prozesses ergeben sich unter anderem die folgenden Vorteile, welche hauptsächlich auf die Reduktion des Rauchgasmassenstromes infolge des fehlenden Stickstoffes zurückzuführen sind:

- Verringerung der Schadstoffemissionen aufgrund der Verringerung des Rauchgasmassenstromes
- Reduktion der Kesselbaugröße durch höheren Strahlungswärmeübergang der hauptsächlich dreiatomigen Rauchgasbestandteile
- Verringerung der Brennstoffanforderungen
- Rückgang der thermischen Rauchgasverluste

Beim Sulfitverfahren werden die Laugenbestandteile durch Zykclone und mehrere Venturiwäscher zurückgewonnen. Hier würde die erreichte Reduktion des Rauchgasmassenstromes zusätzlich große finanzielle Erleichterungen bei der Rauchgasreinigung mit sich bringen. Außerdem sinken die Verluste an Wasser, welche die Hydrozyklone verursachen, proportional mit der Rauchgasmenge.

Allen Verfahren gleich ist der mengenmäßig große Anfall von Rinde und anderen Stoffen wie Klärschlamm, Filtraten und Rejekten. Hier bietet sich der Einsatz eines Oxyfuel-Wirbelschichtkessels an. Der Vorteil einer Wirbelschicht ist die hohe Toleranz gegenüber Art und Qualität der verwendeten Brennstoffe. Außerdem können innovative Kühltechniken wie etwa die Fließbettkühlung den Rezirkulationsbedarf reduzieren oder diese völlig überflüssig machen. Wirbelschichten beinhalten ein inertes Material (meist Quarzsand), welches durch Eindüsung von Luft (bzw. Sauerstoff) fluidisiert wird. Hierbei können gute Verbrennungseigenschaften und ein hoher Ausbrand erzielt werden.

Der Einsatz der Oxyfuel-Technologie könnte die Stromproduktion verglichen mit den heute im Einsatz befindlichen Anlagen mehr als verdoppeln. Weltweit sind Laugenkessel mit einer Kapa-

azität von 215Mio.t_{Lauge}/Jahr in Betrieb. Das entspricht einer Arbeit von 2EJ/Jahr und einer installierten thermischen Leistung von etwa 100GW. Eine Erhöhung der Energieausbeute bei gleichzeitiger abscheidung und Speicherung des Kohlendioxids könnte den Ausstoß von Treibhausgasen um 150Mt pro Jahr reduzieren.

Literaturverzeichnis

- [1] Karl J., 2007, Vorlesungsskript Wärmetechnik
- [2] Blechschmidt, J., 2009, Taschenbuch der Papiertechnik, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, ISBN 978-3-446-41967-4
- [3] Austropapier Jahresbericht 2009, 2009
- [4] Jönsson J., Brentsson T., Analysing the Potential for CCS within the European pulp and paper Industry, 2010, Chalmers publication Library
- [5] Eichinger R., 2010, Vorlesungsskript Papier und Zellstofftechnik, Technische Universität Graz
- [6] CEPI Key Statistics, 2009, European Pulp and Paper Industry
- [7] Gavrilescu D., Energy from Biomass in Pulp and Paper Mills, 2008, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Technical University of Iasi, Romania
- [8] McKinsey Climate Change Initiative, 2008, Carbon Capture and Storage: Assessing the Economics
- [9] Sixta H., 2006, Handbook of Pulp, Wiley- VCH Verlag, Weinheim, ISBN: 3-527-30999-3
- [10] Grech H., 2000, Mitverbrennung von Abfällen und Reststoffen in industriellen Feuerungsanlagen, Umweltbundesamt
- [11] Hashemain M., 2011, Sulfitepower and Sodex Recovery Boilers and Chemical Recovery Plants, AE&E interne Präsentation
- [12] Mitarbeitergespräch Lenzing AG, 17.01.2011
- [13] Lueg B., 2007, Emissionshandel als eines der flexiblen Instrumente des Kyoto-Protokolls. Wirkungsweisen und praktische Ausgestaltung am Beispiel der Europäischen Union, Institut für Weltwirtschaft und internationales Management Bremen
- [14] Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., 2005, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage
- [15] Mogren A., 2006, How to cut 27 billion tonnes of CO₂ by 2030, Vattenfall
- [16] Anderl M., Bendar W., Böhmer S., Gössl M., Gugele B., Ibesich N., Jöbstl R., Kuschel V., Lampert C., Muik B., Pazdernik K., Poupa S., Schachermaier E., Schneider J., Seuss K.,

- Sporer M., Stranner G., Storch A., Weiss P., Wiesenberger H., Winter R., Zethner G., Zechmeister A., 2010, Klimaschutzbericht 2010, Umweltbundesamt Wien
- [17] Homepage des Deutschen Umweltbundesamtes, 12.1.2011 15:11, <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do>
- [18] Wiessner F., 2005, Sauerstoffbereitstellung für Kraftwerke: konventionelle Luftzerlegung oder neue Membrantechnologie, Linde AG Höllriegelskreuth
- [19] Unterfrauner M., 2009, Auslegung einer rein sauerstoffbetriebenen 100MW zirkulierenden Wirbelschicht, Graz
- [20] <http://www.eex.com/de/Marktdaten/Handelsdaten/Emissionsrechte>, am 26.1.2011
- [21] Möllersten K., Gao L., Yan J., Obersteiner M., 2003, Efficient energy systems with CO₂ capture and storage from renewable biomass in pulp and paper mills
- [22] Hohenwarter U., persönliches Gespräch, AE&E, 7.12.2010
- [23] Netzer M., 2009, Nutzung schwefelreicher Brennstoffe in reinsauerstoffbetriebenen Wirbelschichtfeuerungen
- [24] Hohenwarter U., persönliches Gespräch, AE&E, 3.2.2011
- [25] Seler J., Markus H. 2007, Leuchtturm COORETEC: Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen, Forschungsbericht Nr.: 566 des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie
- [26] Wild Th., Kluger F., Lysk S., Bischoff H., 2010, Feuerungen in Oxyfuel- Dampferzeugern, VGB Power Tech 11/2010
- [27] Clarke D., Debeljak B, Janero V., Göttlicher G., Graham D., Kirkegaard N., Madsen M., Pasini S., Stortelder B., Strömberg L., vom Berg W., Hamacher V., 2004, CO₂ Capture and Storage, VGB PowerTech e.V.
- [28] Weigand B., Köhler J., von Wolfersdorf J., 2008, Thermodynamik kompakt, Springer Berlin, ISBN 978-3-540-71865-9
- [29] Krauser A., 2010, Vermahlung von Natriumbicarbonat zur Rauchgasreinigung, ALPINE Powerdeplex Sichtertermühle APP

- [30] Kuukkanen K., Petänen P., 2009, Metso and Fortum in R&D co-operation around oxyfuel combustion technology, www.metso.com, 27.01.2011
- [31] Linßen J., Markewitz P., Walbeck M., 2005, Systemanalytische Bewertung von CCS, Forschungszentrum Jülich STE- Tagung
- [32] Birnbaum U., Bongratz R., Linssen J., Markewitz P., Vögele S., 2010, Energietechnologien 2050 – Schwerpunkte für Forschung und Entwicklung Fossil basierte Kraftwerkstechnologien, Wärmetransport, Brennstoffzellen; Institut für Energieforschung Systemforschung und Technologische Entwicklung (IEF – STE), Forschungszentrum Jülich
- [33] Pöttner H. (Präsident des Europäischen Parlaments), 2009, Richtlinie des Europäischen Parlamentes und des Rates über die geologische Speicherung von Kohlendioxid und zur Änderung der Richtlinie 85/337/EWG des Rates sowie der Richtlinien 2000/60/EG, 2001/80/EG, 2004/35/EG, 2006/12/EG und 2008/1/EG des Europäischen Parlaments und des Rates sowie der Verordnung (EG) Nr. 1013/2006, Straßburg
- [34] Forster H., 2010, Wettlauf mit der Zeit, Energiespektrum 2-3, 2010
- [35] Glözl M., persönliches Gespräch, AE&E, 11.2.2011
- [36] Vakkilainen E., 2003, Evolution of Recovery Boilers
- [37] Naqvi M., Yan J., Dahlquist E., 2010, Biosource Technology
- [38] Andersson K., Jonsson P., 2005, Process evaluation of an 865 MW_{el} lignite fired O₂/CO₂ power plant
- [39] Dimas S. (Mitglied der Europäischen Kommission), 2009, Beschluss der Kommission zur Festlegung eines Verzeichnisses der Sektoren und Teilsektoren, von denen angenommen wird, dass sie einem erheblichen Risiko der Verlagerung von CO₂- Emissionen ausgesetzt sind, gemäß der Richtlinie 2003/87/EG des Europäischen Parlaments und des Rates
- [40] Vattenfall Präsentation, 2007, Global Mapping of Greenhouse Gas Abatement Opportunities up to 2030
- [41] Groscurth H., 2009, Erneuerbare Energien im liberalisierten Markt, Institut für Energie und Klimapolitik Hamburg
- [42] Ockenfels A., 2007, Strombörse und Marktmacht, Universität Köln

[43] Bauer W., persönliches Gespräch, Institut für Papier und Zellstofftechnik 10.2.2011