



---

**Nutzung schwefelreicher  
Brennstoffe in reinsauerstoffbetriebenen  
Wirbelschichtfeuerungen**

---

von

Michael Netzer

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:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Dipl.-Ing. Bernhard Gattermig

Graz, im Dezember 2009

# 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: Nutzung schwefelreicher Brennstoffe in reinsauerstoffbetriebenen Wirbelschichtfeuerungen

Autor: Michael Netzer

1. Stichwort: Wirbelschichtverbrennung
2. Stichwort: Oxyfuel-Prozess
3. Stichwort: In-Situ-Entschwefelung

Der drohende Klimawandel, der weltweit steigende Energiebedarf, sowie die Verknappung der Ressourcen sind Kernprobleme, denen die Menschheit in diesem Jahrhundert gegenüber steht. So werden in Zukunft Brennstoffe wie Ölschiefer, Ölsande und weiterhin in einem großen Maße Kohle ihren Einsatz für die Erzeugung elektrischer Energie in thermischen Kraftwerken finden. Um diese Brennstoffe klimaschonend nutzen zu können bedarf es Technologien, bei denen der Ausstoß des Treibhausgases CO<sub>2</sub>, das bei der Verbrennung entsteht, vermieden wird. „Carbon Capture and Storage“ bietet die Möglichkeit, das aus Kraftwerksprozessen anfallende CO<sub>2</sub> abzuscheiden und in geologischen Schichten zu speichern. Eine konkrete Methode zur Abscheidung des CO<sub>2</sub> ist die Oxyfuel-Technologie. Die genannten Brennstoffe haben einen zum Teil beträchtlichen Schwefelgehalt, was dazu führt, dass eine geeignete Rauchgasreinigung vorzusehen ist. Die Wirbelschichttechnologie bietet durch die Möglichkeit der In-Situ-Entschwefelung eine einfache Methode, um das umweltschädliche Schwefeldioxid unmittelbar nach der Entstehung in der Brennkammer durch Zugabe von Additiven auf Kalziumbasis zu binden. Bei der Oxyfuel-Technologie kommt es allerdings prozessbedingt zu einem hohen CO<sub>2</sub>-Anteil in der Brennkammer, welcher die Reaktionsmechanismen der In-Situ-Entschwefelung beeinflusst.

Im Zuge dieser Arbeit wurde das beschriebene Phänomen experimentell untersucht. Dabei wurden Versuche an einer stationären Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab durchgeführt. Diese Anlage musste allerdings für die Versuche adaptiert und modifiziert werden. So waren die Konstruktion eines Brennstoffförderers und die Installation der Rauchgasanalyse wesentliche Punkte dieser Umbauten. Zur Durchführung der Versuche wurde als Brennstoff schwefelreiche Braunkohle verwendet. Als Additive fanden Sorbacal<sup>®</sup>, ein chemisch aufbereitetes Reagenz, sowie Saxogran, ein Dolomit, ihren Einsatz. Die Versuche unter Oxyfuel-Bedingungen brachten zu Tage, dass abhängig von der Betttemperatur gute Entschwefelungsgrade erreicht werden können.

# Abstract

Title: Utilization of High Sulphur Fuels in Pure Oxygen Driven Fluidized Bed Combustions

Author: Michael Netzer

1<sup>st</sup> keyword: Fluidized Bed Combustion

2<sup>nd</sup> keyword: Oxyfuel-Process

3<sup>rd</sup> keyword: In-Situ-Desulphurisation

Climate change, increasing energy consumption and as well the shortage of resources are main problems for mankind in this century. As a result of the shortage of resources high sulphur fuels like oil shale, oil sands and furthermore coal will be used to generate electricity in thermal power plants. But for the future use of these fuels it is necessary to have technologies to avoid the emission of the greenhouse gas carbon dioxide, which is produced by burning these fuels. "Carbon Capture and Storage", where carbon dioxide is separated from the power plant process and stored by geological sequestration, is one way to reach this task. The Oxyfuel process delivers a method to separate the carbon dioxide from the flue gas. In this process the combustor is driven with pure oxygen. Because of that, the generated flue gas consists mainly of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The utilization of these high sulphur fuels implicates the need of a flue gas desulphurisation to avoid the emissions of polluting sulphur dioxide. One big advantage of the fluidized bed combustion technology is the opportunity of a so called In-Situ-Desulphurisation which binds the sulphur dioxide immediately after its generation in the combustion chamber. It works by adding Calcium based sorbent to the combustion chamber. In the case of Oxyfuel, high concentrations of carbon dioxide appear in the combustion chamber, which have an effect on the mechanisms of the In-Situ-Desulphurisation.

During this thesis the described phenomenon was investigated experimentally on a bubbling fluidized bed combustor at the Institute of Thermal Engineering. For these investigations, the test facility had to be modified and adapted. Two main points of these modifications were the construction of a fuel conveyor and the installation of the flue gas analyze devices as well as some small necessary modifications. The fuel used in the experiments was high sulphur lignite. As sorbents, Sorbacal<sup>®</sup>, a reactant especially developed for flue gas treatment, and Saxogran, a dolomite, were used. The results of the experiments under Oxyfuel conditions showed, that high desulphurisation efficiencies can be reached dependent on the bed temperature.

# Vorwort

Diese Diplomarbeit entstand am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz im Zuge des Projektes Oxifluid, in Zusammenarbeit mit Austrian Energy and Environment.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer, Herrn Dipl.-Ing. Bernhard Gatternig, besonders bedanken. Seine fachliche, wie auch persönliche Unterstützung hat sehr zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen. Ein weiterer Dank gilt dem Vorstand des Instituts, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Jürgen Karl, der diese Arbeit ermöglicht hat. Dankend erwähnen möchte ich auch die Mitarbeiter der Institutswerkstatt, die mir beim Aufbau bzw. Umbau der Versuchsanlage ständig mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind.

Ein großes, herzliches Dankeschön gilt meinen Eltern und Geschwistern, ohne deren Unterstützung dieses Studium nicht möglich gewesen wäre. Aber auch meinen Freunden und Studienkollegen in Graz, mit denen ich viele schöne Momente während meiner Studienzeit erleben durfte, möchte ich ein Dankeschön aussprechen.

Graz, im Dezember 2009

*Michael Netzer*

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Aufgabenstellung.....	4
3	Grundlagen .....	5
3.1	Brennstoffe.....	5
3.1.1	Kohle.....	5
3.1.2	Ölschiefer.....	10
3.1.3	Ölsand.....	12
3.2	CO <sub>2</sub> -Abscheidung und CO <sub>2</sub> -Speicherung .....	14
3.2.1	Rauchgasdekarbonisierung – Post Combustion Capture .....	17
3.2.2	Brenngasdekarbonisierung – Pre Combustion Capture.....	17
3.2.3	Verbrennung mit reinem Sauerstoff – Oxyfuel Combustion .....	18
3.3	Wirbelschichtfeuerungen.....	22
3.3.1	Strömungsmechanik.....	23
3.3.2	Hauptkomponenten der stationären Wirbelschichtfeuerung.....	28
3.3.3	Wirbelschichten unter Oxyfuel Bedingungen .....	29
3.4	Rauchgasentschwefelung .....	30
3.4.1	„End of Pipe“ Verfahren.....	31
3.4.2	In-Situ-Entschwefelung in Wirbelschichtfeuerungen.....	33
4	Versuchsanlage.....	45
4.1	Bestehende Anlage.....	45
4.1.1	Berechnung Brennstoffmassenstrom .....	48
4.2	Erweiterung der Anlage.....	52
4.2.1	Brennstoffförderer .....	52

4.2.2	Gasmischung .....	57
4.2.3	Rauchgasanalyse.....	57
4.2.4	Steuerung und Überwachung der Anlage.....	61
5	Entschwefelungsversuche.....	66
5.1	Berechnung Rauchgaszusammensetzung .....	68
5.2	Versuche.....	74
5.2.1	Additive als Bettmaterial.....	76
5.2.2	Beimischung von Additiv zu Brennstoff .....	78
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	89
7	Literaturverzeichnis .....	92

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Durchschnittlicher CO <sub>2</sub> -Gehalt in der Atmosphäre seit 1880 .....	1
Abbildung 1-2: Durchschnittliche Oberflächentemperatur der Erde seit 1880 .....	2
Abbildung 1-3: weltweiter prognostizierter Primärenergiebedarf .....	3
Abbildung 3-1: Hartkohlereserven nach Ländern und Regionen.....	7
Abbildung 3-2: Hartkohleressourcen nach Ländern und Regionen .....	8
Abbildung 3-3: Hartkohleverbrauch nach Ländern und Regionen.....	9
Abbildung 3-4: Schieferölressourcen nach Ländern .....	11
Abbildung 3-5: Blockschaltbilder der drei CO <sub>2</sub> Abtrennungsverfahren .....	16
Abbildung 3-6: Kraftwerksprozess mit Oxyfuel Feuerung .....	19
Abbildung 3-7: adiabate Brennkammer zur Berechnung des Rezirkulationsmassenstroms..	20
Abbildung 3-8: Druckverlust in einer körnigen Schicht.....	24
Abbildung 3-9: Reh-Diagramm .....	26
Abbildung 3-10: Arten von inhomogenen Wirbelschichten.....	27
Abbildung 3-11: Rauchgasentschwefelungsanlage der Firma AEE .....	31
Abbildung 3-12: TURBOSORP <sup>®</sup> -Verfahren der Firma AEE .....	33
Abbildung 3-13: Schematische Darstellung der Bindung von SO <sub>2</sub> durch das Sorbent .....	35
Abbildung 3-14: Thermodynamische Gleichgewichtskurve der CaCO <sub>3</sub> -Kalzinierung .....	36
Abbildung 3-15: Porendiffusionsmodell .....	37
Abbildung 3-16: Entschwefelungseffizienz in Abh. von CO <sub>2</sub> -Partialdruck und Temperatur....	38
Abbildung 3-17: Entschwefelungseffizienz in Abh. der Verweilzeit .....	38
Abbildung 3-18: Gleichgewichtskurven für die Kalzinierung von MgCO <sub>3</sub> und CaCO <sub>3</sub> .....	39
Abbildung 3-19: Vergl. Sulfatierung zw. Dolomit u. Kalkstein bei hohem CO <sub>2</sub> -Partialdruck ...	40
Abbildung 3-20: Entschwefelungsraten bei verschiedenen Ca zu S Verhältnissen.....	41
Abbildung 4-1: 3-D Modell der bestehenden Anlage.....	45
Abbildung 4-2: schematischer Aufbau der Versuchsanlage.....	46
Abbildung 4-3: Strömungsführung durch Ringspalt.....	47
Abbildung 4-4: Brennstoffmassenstr. in Abh. vom Luftverhältnis bei versch. Betttemp. ....	51
Abbildung 4-5: Brennstoffmassenstrom in Abhängigkeit der Bettgeschwindigkeit.....	51
Abbildung 4-6: Brennstoffförderer.....	55
Abbildung 4-7: 3-D Modell mit Brennstoffförderer .....	56
Abbildung 4-8: schematischer Aufbau eines NDIR Photometers .....	58
Abbildung 4-9: Rohrsonde .....	59
Abbildung 4-10: Rauchgasanalyse .....	61
Abbildung 4-11: Hauptseite am Touch-Panel .....	62



Abbildung 4-12: Ausgabeseite am Touch-Panel .....	62
Abbildung 4-13: RI-Fließbild .....	63
Abbildung 4-14: 3-D Modell mit Brennstoffförderer, Abscheidezyklon und Quarzwollefilter ..	64
Abbildung 4-15: Versuchsanlage .....	64
Abbildung 4-16: Versuchsanlage Details .....	65
Abbildung 5-1: Braunkohle .....	66
Abbildung 5-2: Sorbocal® G500/2,0 .....	67
Abbildung 5-3: Saxogran .....	67
Abbildung 5-4: SO <sub>2</sub> -Gehalt mit steigender Sekundärluft .....	74
Abbildung 5-5: Versuch zur Bestimmung der Eigenentschwefelung des Brennstoffes.....	75
Abbildung 5-6: Versuch Bettmaterial Saxogran .....	77
Abbildung 5-7 a, 5-7 b, 5-7 c, 5-7 d, 5-7 e: Versuche mit Sorbocal als Additiv .....	81
Abbildung 5-8: Gleichgewichtskurve der CaCO <sub>3</sub> -Kalzinierung mit Sorbocal-Versuchen .....	83
Abbildung 5-9 a, 5-9 b, 5-9 c, 5-9 d, 5-9 e: Versuche mit Saxogran als Additiv.....	86
Abbildung 5-10: Gleichgewichtskurve der CaCO <sub>3</sub> -Kalzinierung mit Saxogran-Versuchen ....	87
Abbildung 5-11: Sorbocal-Versuche in Abhängigkeit von SO <sub>2</sub> -Gehalt und Betttemperatur ...	88
Abbildung 5-12: Saxogran-Versuche in Abhängigkeit von SO <sub>2</sub> -Gehalt und Betttemperatur ..	88

# Tabellenverzeichnis

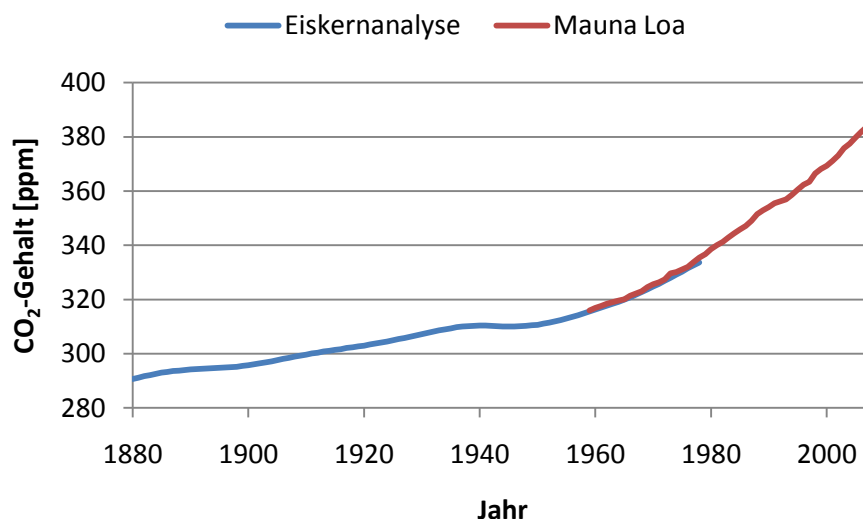
Tabelle 3-1: Kapazitäten verschiedener Speichertypen .....	14
Tabelle 4-1: Zusammensetzung Braunkohle in Massenanteilen .....	48
Tabelle 4-2: Molmassen der Bestandteile des Brennstoffes und des Rauchgases .....	49
Tabelle 5-1: Chemische Kennwerte Sorbacal® G500/2,0.....	67
Tabelle 5-2: Chemische Kennwerte Saxogran.....	67
Tabelle 5-3: Gaszusammensetzungen der Primär- bzw. Sekundärluft.....	68
Tabelle 5-4: Dichte der einzelnen Gaskomponenten .....	70
Tabelle 5-5: Rauchgaszusammensetzungen.....	72
Tabelle 5-6: theoretische SO <sub>2</sub> -Gehalte .....	78

# Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

AE&E	Austrian Energy and Environment
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BMWI	Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
CCS	Carbon Capture and Storage
DEA	Diethanolamin
DMEA	Methyldiethanolamin
FBC	Fluidized Bed Combustion
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
MEA	Monoethanolamin
NDIR	Nicht Dispersives InfraRot Verfahren
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
RI	Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild
ST	Structured Text

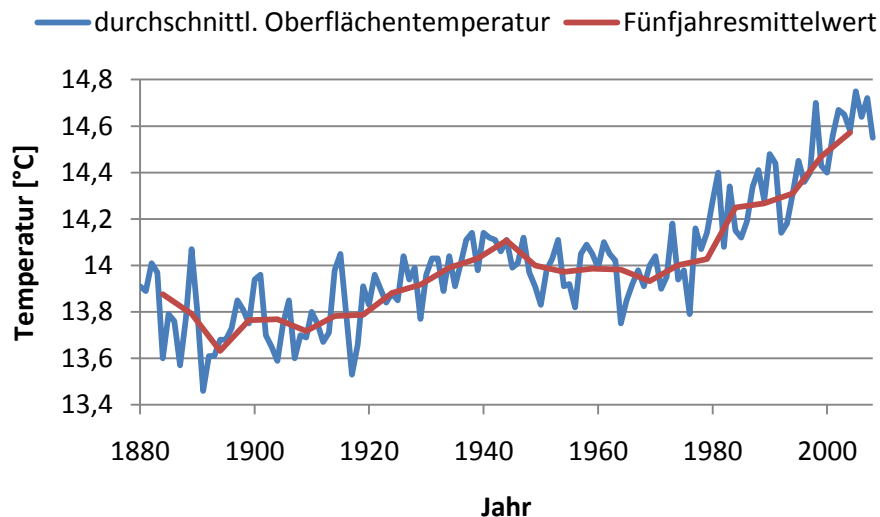
# 1 Einleitung

Die drohende Erderwärmung mit ihren schwerwiegenden Folgen ist eine der größten Gefahren mit der sich die Menschheit konfrontiert sieht. Grund für diesen Klimawandel ist mit großer Wahrscheinlichkeit der durch den anthropogenen Treibhauseffekt hervorgerufene Anstieg der atmosphärischen Temperatur. Hauptverantwortlich für diesen Treibhauseffekt ist der Ausstoß von Treibhausgasen in die Atmosphäre. Eines dieser Treibhausgase ist Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), welches bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Energieträger entsteht. Seit der Nutzung von Kohle, Erdöl und Ergas durch den Menschen wurde ein kontinuierlicher Anstieg von Kohlendioxid in der Atmosphäre beobachtet. In Abbildung 1-1 ist der Verlauf des durchschnittlichen  $\text{CO}_2$  Gehaltes in der Atmosphäre und in Abbildung 1-2 die durchschnittliche Oberflächentemperatur der Erde seit dem Jahr 1880 dargestellt.



**Abbildung 1-1: Durchschnittlicher  $\text{CO}_2$ -Gehalt in der Atmosphäre seit 1880**

Datenquellen: Eiskernanalyse, *Carbon Dioxide Information Analysis Center*  
<http://cdiac.ornl.gov/ftp/trends/co2/lawdome.combined.dat> (08.08.2009)  
Mauna Loa; NOAA, *Earth System Research Laboratory*  
[ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/trends/co2\\_annmean\\_mlo.txt](ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/trends/co2_annmean_mlo.txt) (08.08.2009)



**Abbildung 1-2: Durchschnittliche Oberflächentemperatur der Erde seit 1880**

Datenquellen: Temperatur, NASA, *Goddard Institute of Space Studies*  
<http://data.giss.nasa.gov/gistemp> (08.08.2009)

Ein großer Teil des vom Menschen emittierten Kohlendioxids entstammt thermischen Kraftwerken zur Erzeugung von elektrischer Energie.

Eine vielversprechende Methode, um das Kohlendioxid in Zukunft der Atmosphäre fernzuhalten, ist dessen Speicherung in unterirdischen Lagerstätten. Dabei wird das CO<sub>2</sub> aus dem Kraftwerksprozess ausgeschieden, verdichtet und beispielsweise über Pipelines zu Lagerstätten transportiert.

Um den stark steigenden Bedarf an Energie, wie in Abbildung 1-3 ersichtlich, zu decken, führt an der Nutzung der fossilen Energieträger auch in Zukunft kein Weg vorbei. Die Reserven von Öl und Gas neigen sich allerdings dem Ende zu. So wird damit gerechnet, dass die Quellen für konventionell förderbares Erdöl und Erdgas noch in diesem Jahrhundert versiegen.

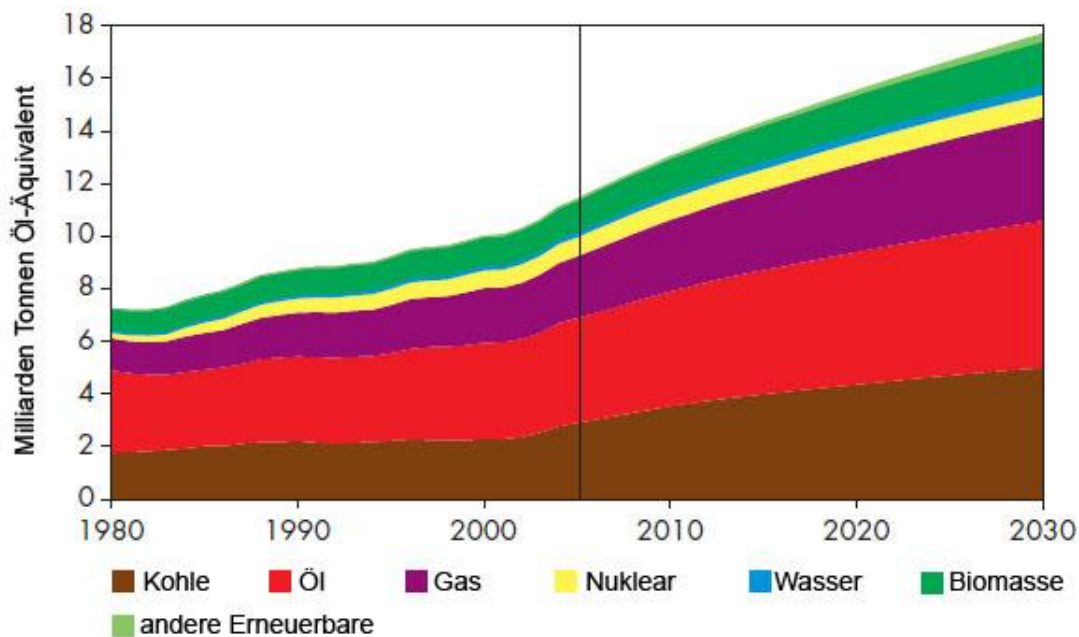


Abbildung 1-3: weltweiter prognostizierter Primärenergiebedarf (International Energy Agency, 2007)

Dies erfordert den Einsatz bzw. die Suche nach alternativen Energieträgern zu Erdöl und Erdgas. Ölsande, Ölschiefer und weiterhin in einem großen Ausmaß Kohle könnten daher ihren Einsatz als Brennstoff in der Stromproduktion finden. Allerdings können diese Brennstoffe einen beträchtlichen Anteil an Schwefel beinhalten. Bei der thermischen Nutzung verbrennt der Schwefel größtenteils zu Schwefeldioxid. Dieses Schwefeldioxid ist ein Luftschadstoff mit negativen Auswirkungen für Mensch und Umwelt. So kann Schwefeldioxid zu Atemwegerkrankungen führen und ist die Ursache für den sauren Regen, welcher Bauwerke zerstört und großflächiges Waldsterben auslöst. Deshalb müssen die Rauchgase, die bei der Nutzung schwefelhaltiger Brennstoffe entstehen, durch geeignete Maßnahmen vom Schwefeldioxid befreit werden. Ein Weg dies zu bewerkstelligen ist die so genannte In-Situ Entschwefelung in Wirbelschichtfeuerungen.

## 2 Aufgabenstellung

Die inhaltlichen Themen dieser Arbeit bewegen sich von theoretischen Grundlagen und Berechnungen über Aufbau, Adaptierung und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage bis hin zu den Versuchen die durchgeführt wurden, um Aussagen über die Leistungsfähigkeit der In-Situ Entschwefelung unter Oxyfuel-Bedingungen zu erhalten.

Erste Aufgabe war es, eine Literaturstudie über das Thema der Rauchgasentschwefelung durchzuführen, wobei Hauptaugenmerk auf der In-Situ Entschwefelung lag. Weiters sollte die Wirbelschichttechnologie in ihren Grundzügen durchleuchtet werden. Auch die CCS-Technologien, im speziellen der Oxyfuel-Prozess und mögliche Brennstoffe sollten Eingang in diese Arbeit finden. Diese theoretischen Punkte sind im Abschnitt „Grundlagen“ in dieser Arbeit dokumentiert.

Die Adaptierung und Inbetriebnahme einer am Institut für Wärmetechnik befindlichen stationären Wirbelschichtfeuerung zur Durchführung der nötigen Versuche stellte den nächsten Punkt in der Aufgabenstellung dar. Dabei sind die Konstruktion und Berechnung eines Brennstoffförderers sowie die Installation der Geräte zur Rauchgasanalyse die Hauptpunkte dieser Aufgabenstellung, welche im Kapitel „Versuchsanlage“ behandelt werden.

Ein weiterer großer Punkt der Aufgabenstellung ist die Durchführung verschiedener Versuche, um den Einfluss des hohen CO<sub>2</sub>-Anteils in der Wirbelschichtbrennkammer auf das Entschwefelungsverhalten experimentell zu untersuchen. Dabei war die Berechnung der Rauchgaszusammensetzung gefordert, um Vergleiche mit den Versuchen und deren Auswertung durchführen zu können.

Abschließend sollte eine Zusammenfassung und ein Ausblick über die weitere Vorgehensweise bei diesem Projekt Auskunft geben.

## 3 Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit den theoretischen Grundlagen dieser Arbeit sowie mit möglichen Brennstoffen, die mit dieser Thematik in Verbindung gebracht werden können.

### 3.1 Brennstoffe

Die Brennstoffe Kohle, Ölschiefer und Ölsand eignen sich allesamt zur Nutzung in Wirbelschichtfeuerungen. Diese Brennstoffe können im Gegensatz zu Biomasse einen zum Teil beträchtlichen Anteil an Schwefel beinhalten. Im folgenden Abschnitt werden diese Brennstoffe genauer beschrieben. Es wird auf die Entstehung und Zusammensetzung, die Reserven und Ressourcen sowie die Nutzung und den Verbrauch näher eingegangen. Dabei sind nach Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR, 2009) Reserven die Mengen eines Energierohstoffes, die mit großer Genauigkeit erfasst wurden und mit den derzeitigen Möglichkeiten wirtschaftlich gewonnen werden können. Als Ressourcen sind jene Mengen eines Energierohstoffes definiert, die geologisch nachgewiesen sind, aber derzeit nicht wirtschaftlich gewonnen werden können und die Mengen, die nicht nachgewiesen sind, aber aus geologischen Gründen in dem betreffenden Gebiet erwartet werden können.

#### 3.1.1 Kohle

Mit Blick auf den Verbrauch ist Kohle derzeit nach Erdöl der zweitwichtigste Energierohstoff der Welt. Angesichts der weltweiten Verteilung und des massenhaften Vorkommens gilt dieser Rohstoff als wichtigstes Element für die zukünftige Versorgungssicherheit am Energiesektor. Der Schwefelgehalt dieses Rohstoffes kann allerdings je nach Abbaugelände stark variieren. So listet (Effenberger, 1999) deutsche Weichbraunkohlen mit bis zu 4,4 % Schwefelgehalt und als Spitzenreiter - eine Steinkohlensorte aus dem Ruhrgebiet - mit 6,7 % Schwefelgehalt auf. In dieser Arbeit wird als Grenzwert zwischen schwefelreichen und schwefelarmen Kohlen die Definition der Energy Information Agency herangezogen, die Kohle mit mehr als einem Massenprozent Schwefel als schwefelreiche Kohle klassifiziert. Im folgenden Text wird bei der Beschreibung der Reserven und Ressourcen zwischen Hartkohle und Weichbraunkohle unterschieden. Die deutsche Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR, 2009) zählt Kohlesorten mit einem Energiegehalt



von mehr als 16500 kJ/kg zu den Hartkohlen. Dieser Gruppe gehören demnach die Hartbraunkohlesorten, die Steinkohlesorten und Anthrazit an. Als Weichbraunkohle werden Kohlen mit weniger als 16500 kJ/kg gewertet.

### **3.1.1.1 Entstehung und Zusammensetzung**

Kohlen sind fossile Rückstände abgestorbener Pflanzen, welche sich in Mooren ablagerten. Unter Ausschluß von Sauerstoff bildete sich Torf (Vertorfung). Dieser Torf geht bei weiterem Absinken in tiefere Regionen in Braunkohle über. Bei steigenden Temperaturen und Drücken geht die Braunkohle allmählich in Steinkohle über (Inkohlung). Die Bestandteile der Kohle sind Mazerale, welche das organische Pendant zu Mineralien darstellen, und mineralogische Verunreinigungen. Die Mazerale lassen sich zu Mazeralkruppen zusammenfassen, welche bei Braunkohle als Huminit, Liptinit und Inertinit bezeichnet werden. Die Gruppe der Huminite entstand aus Humusstoffen wie Lignin und Cellulose. Liptinit hat seinen Ursprung aus Pollen und Sporen und Inertinit besteht aus gut erhaltenem Holz-Zell-Gewebe sowie aus Mazeralen, die keine erkennbare Zellstruktur aufweisen. Bei Steinkohlen werden die entsprechenden Gruppen Vitrinit, Exinit und Inertinit genannt. Die mineralogischen Verunreinigungen können entweder innig mit der Kohle verwachsen sein, oder sich in Spalten, Rissen und Hohlräumen ablagern. Weiters kann bei den Verunreinigungen auch zwischen organischer und anorganischer Asche unterschieden werden. (BGR, 2009), (Zelkowski, 1986)

Als elementare Bestandteile kommen Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff, Wasser und Asche vor. Davon sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel brennbare Bestandteile, Sauerstoff und Stickstoff nicht brennbare Bestandteile. Wasser und Asche sind Ballaststoffe. Unter diesem Gesichtspunkt kann zwischen Rohkohle, Trockenkohle (wasserfrei) und Reinkohle (wasser- und aschefrei) unterschieden werden. (Effenberger, 1999)

Die umweltrelevanten Aspekte des Schwefeldioxydausstoßes machen es notwendig, der Schwefelbestimmung besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Der im Brennstoff gebundene Schwefel kann zwischen organischem und Mineralschwefel unterschieden werden, wobei der Mineralschwefel als Sulfid ( $\text{FeS}_2$ ) und Sulfat ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) vorkommen kann. Weiters macht eine Unterteilung in Verbrennungsschwefel, welcher als Oxidationsprodukt in das Rauchgas übergeht, und Ascheschwefel, der in der Asche des Brennstoffes verbleibt, Sinn. Allerdings ist Menge des Verbrennungsschwefels chemisch nicht exakt bestimmbar, da diese von den vorhandenen Schwefelverbindungen und der Veraschungstemperatur abhängt. Grundsätzlich kann man aber davon ausgehen, dass sich der Verbrennungsschwefel aus dem organischen Schwefel und dem Sulfid-Schwefel

zusammensetzt, während sich der Ascheschwefel aus dem Sulfat-Schwefel ergibt. (Brandt, 1999)

### 3.1.1.2 Reserven und Ressourcen

#### Hartkohle

Die weltweiten Reserven an Hartkohle belaufen sich auf 729,5 Gigatonnen, wobei die Regionen Austral-Asien, Nordamerika und GUS mit 96,1 % die größten Hartkohlereserven aufweisen. Alleine in der Region Austral-Asien lagern 306,6 Gigatonnen, wovon auf die Volksrepublik China, Indien und Australien 96,7 % fallen. Über die zweitgrößten Reserven verfügt Nordamerika, dabei entfallen fast 98 % auf die USA. In der ehemaligen Sowjetunion lagern ca. 124 Gigatonnen, wovon der russische Anteil 86 % ausmacht. Der Schwefelgehalt der Kohlen dieser Regionen kann dabei sehr variieren. So nimmt laut (Thomas, 2002) der Schwefelgehalt US-amerikanischer Sorten von Ost nach West hin zu und kann bis zu 7 % erreichen. In Abbildung 3-1 sind die Hartkohlereserven der zehn wichtigsten Länder und Deutschland sowie die Verteilung nach Regionen abgebildet.

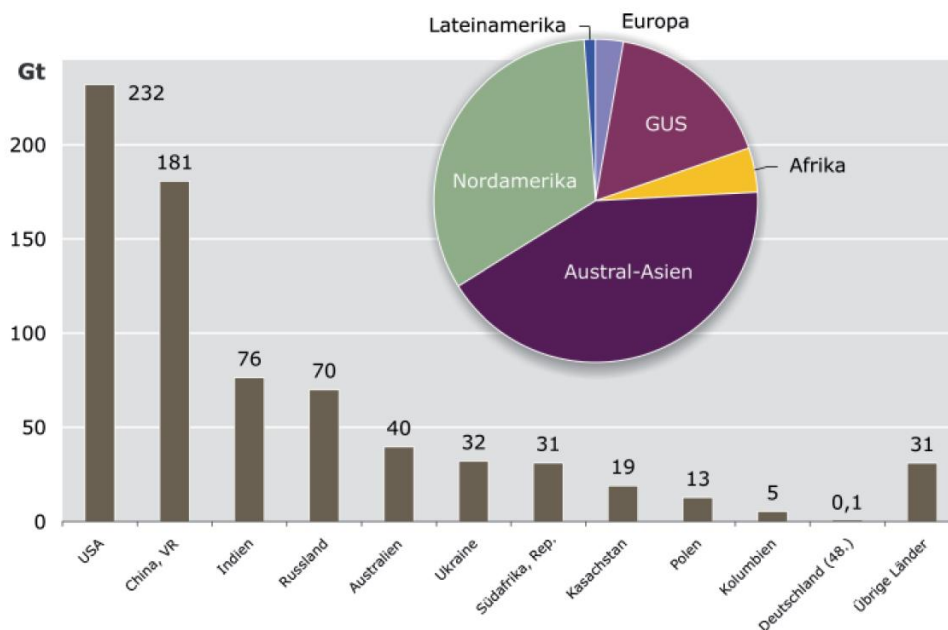


Abbildung 3-1: Hartkohlereserven nach Ländern und Regionen (BGR, 2009)

Auch der Großteil der Hartkohleressourcen, nämlich 95,2 %, konzentriert sich auf die Regionen Austral-Asien, Nordamerika und GUS. Allerdings ist die USA hier mit über 6600 Gigatonnen der Spitzenreiter der Ressourcen, welche überwiegend in den noch schlecht erschlossenen Gebieten Alaskas lagern. Mit ca. 5400 Gigatonnen liegt die Region Austral-

Asien auf Platz zwei, wobei in Asien alleine ca. 5300 Gigatonnen lagern, wovon sich der Anteil der Volksrepublik China auf ca. 94 % beläuft. In den GUS-Staaten lagern fast 2900 Gigatonnen der Hartkohleressourcen, größtenteils in unerschlossenen Gebieten Sibiriens. Aber auch Europa verfügt mit rund 475 Gigatonnen über bedeutende Ressourcen (Siehe Abbildung 3-2). (BGR, 2009), (Thomas, 2002).

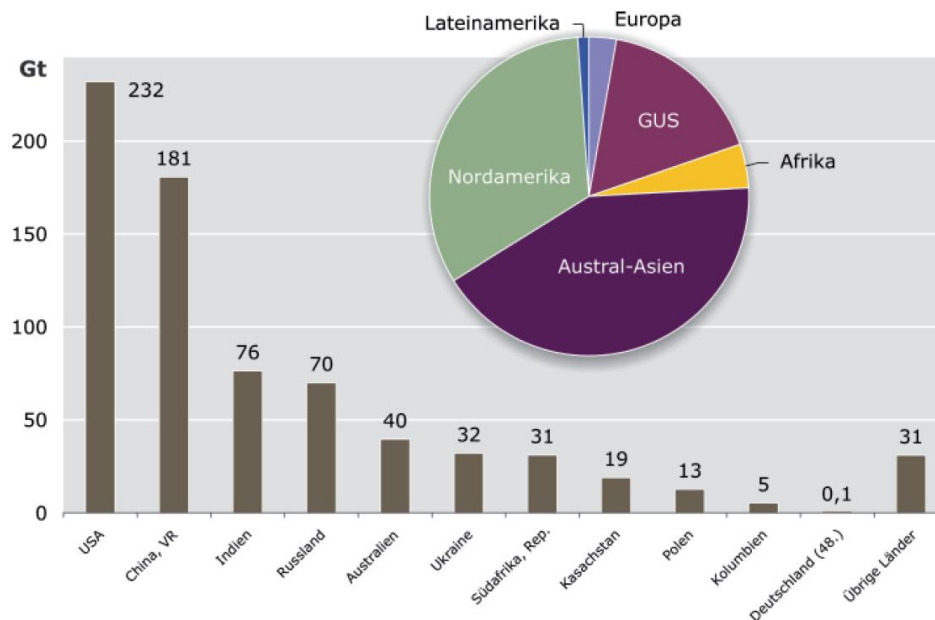


Abbildung 3-2: Hartkohleressourcen nach Ländern und Regionen (BGR, 2009)

### Weichbraunkohle

Die Situation der Reserven und Ressourcen an Braunkohle lässt sich bezüglich der Verteilung nach Ländern und Regionen fast identisch von jener, der Hartkohle übernehmen. Der große Unterschied liegt in den Beständen. So belaufen sich die Gesamtressourcen an Braunkohle „nur“ auf ca. 4350 Gigatonnen, wovon ca. 270 Gigatonnen als Reserven eingestuft werden. (BGR, 2009)

#### **3.1.1.3 Nutzung und Verbrauch**

Die Kohle findet ihren Nutzen hauptsächlich als Brennstoff zur Erzeugung elektrischer Energie in thermischen Kraftwerken. Dabei wird die thermische Energie der Rauchgase, die durch die Verbrennung der Kohle entstehen, genutzt, indem diese Rauchgase einem Dampferzeuger zugeführt werden, der Dampf auf hohem Druck- und Temperaturniveau erzeugt. Anschließend wird der Dampf über eine Turbine, die einen Generator antreibt, entspannt und somit mechanische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Auch in

alternativen Verfahren wie der Kohlevergasung kommt Kohle als Brennstoff zum Einsatz. Dabei wird der in der Kohle gebundene Kohlenstoff bei hohen Temperaturen und Drücken unter Zugabe von Wasserdampf und Sauerstoff in ein Synthesegas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) mit möglichst hoher chemisch gebundener Energie übergeführt. Der Vorteil dieser Technologie liegt darin, dass das Gas in hocheffizienten GuD Kraftwerken genutzt werden kann, in denen die Kombination aus Gasturbine und einem Abhitzedampferzeuger hohe Wirkungsgrade erlaubt. Weiters kann Kohle auch verflüssigt werden. Speziell in Südafrika sind diese Verfahren im Einsatz um Kraftstoffe herzustellen. Neben der Nutzung als Energieträger ist Kohle in der Stahlindustrie als Koks im Hochofenprozess unverzichtbar.

Abbildung 3-3 zeigt den weltweiten Verbrauch an Hartkohle nach Länder und Regionen, der 2007 ca. 5,5 Gigatonnen betrug. Wie bei den Reserven und den Ressourcen fällt auch beim Verbrauch der größte Teil auf die australisch- asiatische Region. Allein die Volksrepublik China verbrauchte 2007 ca. 2,5 Gigatonnen Hartkohle, was fast 45 % des Weltverbrauches ausmacht. Mit einem Rückgang im Verbrauch ist nicht zu rechnen. Seit 1980 bis ins Jahr 2007 hat sich der weltweite Hartkohleverbrauch fast verdoppelt.

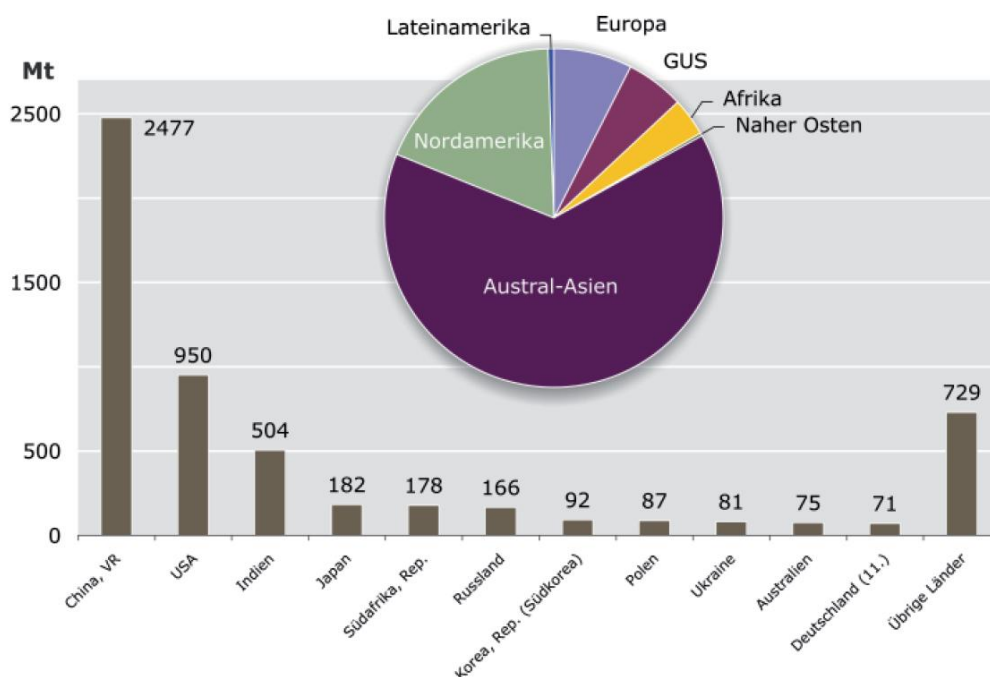


Abbildung 3-3: Hartkohleverbrauch nach Ländern und Regionen (BGR, 2009)

Der weltweite Verbrauch an Weichbraunkohle betrug 2007 rund 977 Megatonnen, wobei 565 Megatonnen in Europa verbraucht wurden. Dies beruht auf der Tatsache, dass der grenzüberschreitende Handel mit Weichbraunkohle nur in sehr geringem Ausmaß stattfindet. Als Gründe dafür wären der geringe Energiegehalt und der hohe Wassergehalt des

Rohstoffes zu nennen. Somit sind die Förderländer zugleich die entsprechenden Verbraucherländer. Deutschland ist mit 180 Megatonnen weltweit der größte Weichbraunkohleverbraucher. Der weltweite Verbrauch ist seit 1980 bis 2007 sogar um 3,3 % zurückgegangen, aber angesichts der Situation im Energiesektor ist nicht mit einer langfristigen Fortführung dieses Trends zu rechnen.

### **3.1.2 Ölschiefer**

Als Ölschiefer wird Erdölmuttergestein mit einem hohen Anteil an organischem Material bezeichnet, das die geologischen Bedingungen noch nicht durchlaufen hat, um Erdöl zu bilden. Der Begriff Ölschiefer ist irreführend, da Ölschiefer weder Öl enthält noch Schiefergestein ist. Vielmehr ist Ölschiefer als ein feinkörniges Sedimentgestein zu charakterisieren. Der Energieträger Ölschiefer wird in der Literatur als nicht-konventionelles Erdöl geführt, wobei sich der Begriff nicht-konventionell auf geologische Aspekte, als auch auf Aspekte des technischen Aufwandes zur Nutzung des Energieträgers beziehen kann.

#### ***3.1.2.1 Entstehung und Zusammensetzung***

Ausgangspunkt für die Entstehung von Ölschiefer sind abgestorbenes, pflanzliches und tierisches Plankton, sowie Bakterien, die einen Fäulnis und/oder einen Bitumierungsprozess durchlaufen haben. Dabei kann nach dem Ort der Entstehung zwischen terrestrischem, lakustrischem und marinem Ölschiefer unterschieden werden. Das entstandene organische Material wird Kerogen genannt. Es besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Der Schwefelgehalt kann wiederum stark variieren. (Brandt, 1999) listet Ölschiefer mit bis zu 10 % Schwefel, bezogen auf die brennbare Substanz, auf. Aufgrund der verschiedenen möglichen Entstehungsorte bilden sich auch verschiedene Kerogen-Typen. (Altun, et al., 2006) teilt die Kerogene nach ihrem H/C und O/C Verhältnis ein. So besitzt der Kerogen-Typ 1 ein sehr hohes H/C-Verhältnis, aber nur ein geringes O/C-Verhältnis. Typ-1 entstand aus lipidreichen Algen und Bakterien in lakustrischen Gebieten und liefert den höchsten Ertrag an Öl. Kerogen des Typs 2 hat auch noch ein relativ hohes H/C-Verhältnis bei geringem O/C-Verhältnis. Er ist aus marinen Ablagerungen entstanden und liefert eine geringere Ölausbeute als Typ 1, ist aber weltweit am meisten verbreitet. Allerdings weist dieses Kerogen hohe Schwefelgehalte auf. Schließlich ist Typ 3 durch ein geringes H/C-Verhältnis und ein hohes O/C-Verhältnis gekennzeichnet. Dieser Typ ist aus terrestrischen Pflanzenresten entstanden und liefert nur geringe Ölerträge. Der mineralische Anteil des Ölschiefers ist sehr variabel. Er kann hauptsächlich aus Karbonaten, wie Kalzit oder Dolomit

bestehen und nur geringe Anteile an Silikaten wie Quarz oder Feldspat aufweisen, aber auch der genau umgekehrte Fall ist möglich. (Brandt, 1999), (Altun, et al., 2006), (Dyni, 2005)

### 3.1.2.2 Reserven und Ressourcen

Weltweit wird das Gesamtpotenzial auf ca. 413 Gigatonnen Schieferöl geschätzt. Dabei fallen 73 % auf die USA, gefolgt von Rußland mit 10 % und Brasilien, Italien und die Republik Kongo zusammen mit 9 % (siehe Abbildung 3-4). Allerdings fehlen bei vielen Ölschiefervorkommen wichtige Parameter zur Abschätzung der enthaltenen Rohölmenge. Aus diesem Grund sind Angaben über weltweite Reserven und Ressourcen mit großen Unsicherheiten behaftet. (BGR, 2009)

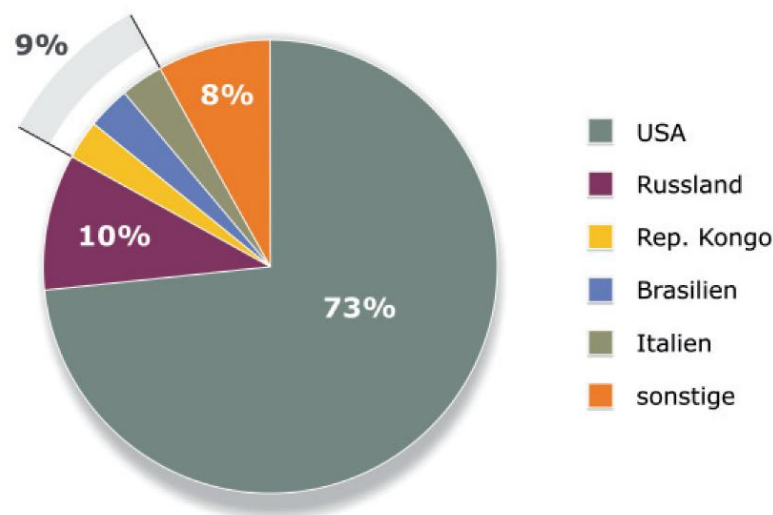


Abbildung 3-4: Schieferölressourcen nach Ländern (BGR, 2009)

### 3.1.2.3 Nutzung und Verbrauch

Um aus Ölschiefer flüssige Energieträger zu generieren, ist ein großer Energieaufwand erforderlich. Hierbei muss der Prozess der Ölentstehung, welcher in der Natur mehrere Millionen Jahre dauert, künstlich beschleunigt werden. Der Ölschiefer wird zur Verschwelung auf bis zu 500°C erhitzt und wieder auf ca. 50°C abgekühlt. Dabei wird das Kerogen in ein Gasmisch umgewandelt, aus dem durch Kondensation Schwelöl entsteht. Durch die bisher leichte Verfügbarkeit von günstigem, konventionellem Erdöl ist eine Ölproduktion aus Ölschiefern nicht wirtschaftlich. Eine zweite Möglichkeit, Ölschiefer energetisch zu nutzen, besteht in der direkten Verbrennung in thermischen Kraftwerken. Gerade in

Wirbelschichtfeuerungen ist die thermische Nutzung von Ölschiefer sinnvoll, da die bereits im Ölschiefer gebundenen Karbonate zu einer Entschwefelung des Rauchgases führen, was Aufwand und Kosten für die weitere Entschwefelung reduziert (Liira, et al., 2009). Dies wird vor allem in Estland praktiziert, wo 90 % der produzierten elektrischen Energie auf Ölschiefer basiert. Der daraus resultierende Ölschieferverbrauch für das Jahr 2007 wird mit 16,3 Megatonnen beziffert. Weitere nennenswerte Verbraucher von Ölschiefer sind China und Brasilien mit 300 000 bzw. 246 000 Tonnen erzeugtem Schwelöl im Jahr 2007. (BGR, 2009)

### **3.1.3 Ölsand**

Im Gegensatz zu Ölschiefer, welcher eine Vorstufe des konventionellen Erdöls ist, ist Ölsand ein Produkt aus konventionellem Erdöl. Laut Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR, 2009) sind Ölsande Gemische aus Bitumen, Wasser, Sand und Ton, wobei der durchschnittliche Bitumengehalt ca. 12 Gewichtsprozent beträgt. Bitumen ist ein hochviskoses Erdöl. Die einzelnen Sandkörner sind von einem dünnen Wasserfilm umgeben und dieser ist wiederum vom Öl umgeben. Das aus Ölsanden gewonnene Öl wird natürliches Bitumen oder synthetisches Rohöl genannt.

#### ***3.1.3.1 Entstehung und Zusammensetzung***

Ölsand entsteht durch Biodegradation, die von Mikroorganismen verursacht wird. Dabei werden die leichten Kohlenwasserstoffe abgebaut und es bleiben nur die schweren, komplexen Molekülketten zurück, welche das heutige Bitumen bilden. Die Zusammensetzung des Ölsandes besteht aus 50 bis 60 % erdölähnlichen Substanzen, 25 bis 35 % Harzen und 15 bis 25 % Asphaltene. Die Bestandteile im Öl können sehr stark variieren, aber im Schnitt liegt der Kohlenstoffgehalt bei 80 %, der Wasserstoffgehalt bei 10 %, der Schwefelgehalt zwischen 3 bis 5 %, der Sauerstoffgehalt bei 0,9 % und der Stickstoffgehalt bei 0,36 bis 0,7 %. (BGR, 2009)

#### ***3.1.3.2 Reserven und Ressourcen***

Die deutsche Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR, 2009) beziffert das Gesamtpotenzial an Erdöl, das in Ölsanden gebunden ist, mit 462 Gigatonnen. Obwohl diese Vorkommen über viele Länder verteilt sind, lagert der größte Teil der Ressourcen in Kanada und der GUS. Die Angaben der Ressourcen sind allerdings nicht sehr zuverlässig, da oft nicht klar zwischen Schwer-, Schwerstöl und Ölsanden unterschieden wird. Die größten Ölsandressourcen lagern in der kanadischen Provinz Alberta, wo auf 140 000 km<sup>2</sup> 272

Gigatonnen Ölsand lagern. Davon werden von Kanada 10 % als Reserven geführt. (BGR, 2009)

### **3.1.3.3 Nutzung und Verbrauch**

In einigen Ländern mit Ölsandvorkommen, wie Kasachstan oder Nigeria, die große Vorkommen an konventionellem Erdöl besitzen, wird ein Ölsandabbau wohl erst bei Erschöpfung der konventionellen Vorkommen in Betracht gezogen. Auch in anderen Ländern wird aufgrund von komplizierten geologischen Verhältnissen ein Abbau in größerem Stil nicht geplant. Derzeit ist Kanada der einzige bedeutsame Produzent von Bitumen aus Ölsanden, wo im Jahr 2007 77 Megatonnen Rohöl produziert wurden. Grundsätzlich werden dabei zwei Methoden angewendet. Das *Ex-Situ*-Verfahren beim Ölsandabbau im Tagebau und das *In-Situ*-Verfahren bei der Erdölförderung aus Ölsand durch Bohrungen. Bei ersterem wird der gewonnene Ölsand in einer Steinbrechanlage mit heißem Wasser versetzt. Dieses Sand-Wasser-Gemisch wird per Pipeline zur Aufbereitungsanlage gebracht. Bereits in der Pipeline beginnt der Separierungsprozess zwischen Sand und Bitumen. Im anschließenden Flotationsverfahren wird durch Luftblasen das freigewordene Bitumen zum Aufschwimmen gebracht, wodurch es leicht abgeschöpft werden kann. Ein Lösungsmittel trennt zum Schluss Wasser und Salze vom Öl. Beim *In-Situ*-Verfahren verbleibt im Gegensatz zum *Ex-Situ*-Verfahren das Gestein vor Ort. Zur Gewinnung des Bitumens muss dessen Viskosität verringert werden, um es fließfähig zu machen. Dies geschieht durch heißen Wasserdampf, der durch Bohrungen in das Gestein gepresst wird. Dabei werden zwei Verfahren angewendet: Bei der sogenannten *Cyclic Steam Stimulation* wird der Wasserdampf unter hohem Druck in vertikale Bohrungen gepresst. Der heiße Wasserdampf erhöht zusätzlich die Migrationsfähigkeit des Öles. Das Bitumen wandert zum Bohrloch und kann nach einigen Wochen Einwirkzeit gefördert werden. Die zweite Methode wird als *Steam-Assisted Gravity Drainage* bezeichnet. Dabei werden zwei horizontale Bohrungen im vertikalen Abstand von 5 bis 10 Meter in das Gestein gebohrt. Der in die obere Bohrung injizierte Wasserdampf verflüssigt das Bitumen und es kann durch die untere Bohrung gefördert werden. Die Gewinnung von Erdöl aus Ölsand ist sehr energieintensiv. Alleine im Jahr 2007 wurden in Kanada für die Ölsandaufbereitung 9,9 Milliarden m<sup>3</sup> Erdgas verbraucht. (BGR, 2009) Gerade hier könnten sich neue Einsatzgebiete für Wirbelschichtfeuerungen ergeben, indem Ölsand direkt als Brennstoff in der Wirbelschicht genutzt wird.



## 3.2 CO<sub>2</sub>-Abscheidung und CO<sub>2</sub>-Speicherung

Wie schon in der Einleitung erwähnt, entstehen bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern große Mengen an Kohlendioxid. Ein beträchtlicher Anteil der CO<sub>2</sub>-Emissionen stammt aus Rauchgasen aus thermischen Kraftwerken bzw. industriellen Verbrennungsanlagen. Weltweit ist man bestrebt, durch Energieeinsparung, Erhöhung der Energieeffizienz von Energieerzeugungsanlagen, Brennstoffumstellung zu kohlenstoffärmeren Brennstoffen sowie durch die Nutzung von erneuerbaren Energien die CO<sub>2</sub>-Emissionen zu reduzieren.

Ein weitere interessante und zukunftsweisende Option, um den Kohlendioxidausstoß zu verringern, sind die Verfahren der CO<sub>2</sub>-Abscheidung und der CO<sub>2</sub>-Speicherung, auch bekannt als Carbon Capture and Storage (CCS).

Grundgedanke dieser Technik ist die Abscheidung des Kohlendioxids aus dem Kraftwerksprozess. Das abgeschiedene CO<sub>2</sub> wird verdichtet und mittels Pipelines oder auf dem Seeweg zu geeigneten Lagerstätten transportiert, wo dieses Treibhausgas langfristig gelagert werden kann und so der Atmosphäre fernbleibt. Als geologische Lagerstätten kommen tiefe salzwasserführende Schichten (Aquifere), nichtausbeutbare Kohleflözen sowie ausgebeutete Erdgas- und Erdölfelder in Frage. Weiters kann das CO<sub>2</sub> auch zur Verbesserung der Erdgas- und Erdölförderung durch Einpressen in die Lagerstätten genutzt werden. Die Speicherung von abgeschiedenem CO<sub>2</sub> in den Ozeanen ist mit nicht gelösten Fragen bezüglich Umweltauswirkungen und Speichersicherheit behaftet und wird deshalb wenig intensiv erforscht bzw. wurde von der EU als Speichermöglichkeit ausgeschlossen. (Linßen, et al., 2006). In Tabelle 3-1 sind die Speicherpotenziale der geologischen Speicherung laut (IPCC, 2005) aufgelistet. Zum Vergleich lag im Jahr 2005 der energiebezogene CO<sub>2</sub>-Ausstoß bei 28,1 Gigatonnen. (Energy Information Administration, 2008).

**Tabelle 3-1: Kapazitäten verschiedener Speichertypen**

<i>Speichertyp</i>	<i>Geschätzte Speicherkapazität in Gt</i>
Ausgebeutete Erdgas- und Erdölfelder	675 - 900
Nicht ausbeutbare Kohleflözen	3 - 200
Tiefe salzwasserführende Schichten	1000 - 10000

Die CCS Technologie wird in drei Prozessstufen unterteilt (Konstantin, 2008):

- Abscheidung des Kohlendioxids aus dem Rauchgas; dabei wird der Kraftwerkssprozess so modifiziert, dass sich das CO<sub>2</sub> in reiner bzw. hoch angereicherter Form vom Prozess abscheiden lässt.
- Transport des Kohlendioxids zu den Lagerstätten; das abgeschiedene Gas wird verdichtet, getrocknet und via Schiff oder Pipeline zur Lagerstätte befördert.
- Speicherung des Kohlendioxids in geologischen Formationen die das CO<sub>2</sub> über lange Zeiträume sicher lagern können.

Laut (Radgen, et al., 2006) liegen die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in den Rauchgasen aus thermischen Kraftwerken zwischen 5 und 15 %. Die weiteren Komponenten sind im wesentlichen Stickstoff und Wasser. Grundsätzlich wäre es möglich, das gesamte Rauchgas zu entsorgen, was aber bedeuten würde, dass die 6 bis 20-fache Gasmenge verdichtet, transportiert und gespeichert werden müsste. Dies würde den Energieaufwand und die Kosten für die Entsorgung des Kohlendioxids enorm in die Höhe treiben und auch die Reichweite der Speicher bedeutend verkürzen. Deshalb ist man bestrebt, den CO<sub>2</sub>-Anteil im zu deponierenden Gas zu erhöhen, indem man das CO<sub>2</sub> selektiv aus dem Rauchgasstrom abtrennt.

In der Praxis werden prinzipiell drei Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung unterschieden. Das Unterscheidungskriterium ist dabei der Eingriffspunkt im Kraftwerksprozess. Abbildung 3-5 zeigt die drei Verfahren als Blockschaltbilder.

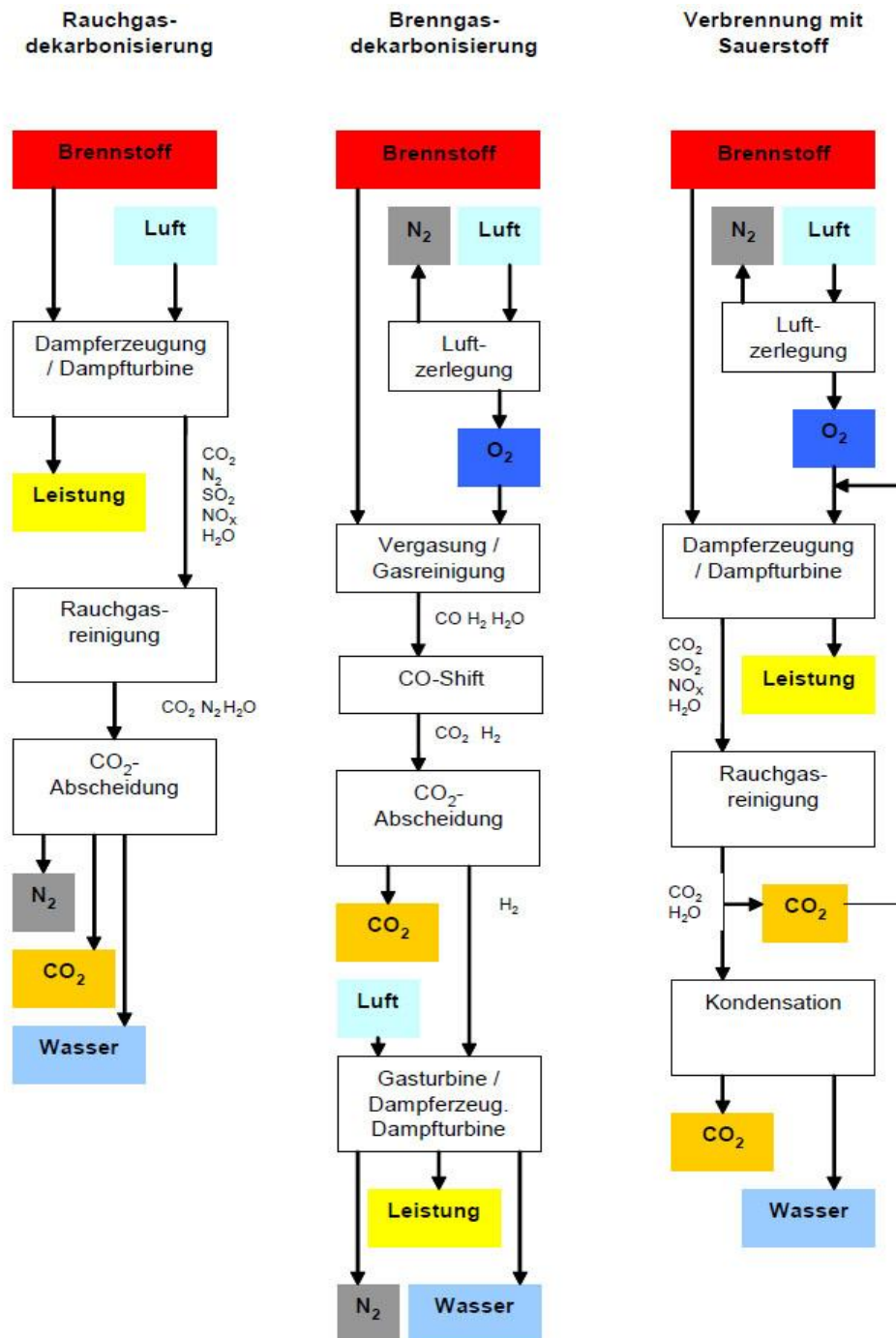


Abbildung 3-5: Blockschaltbilder der drei CO<sub>2</sub> Abtrennungsverfahren (Radgen, et al., 2006)

Diese drei Verfahren werden im folgenden Text beschrieben, wobei besonderes Augenmerk auf den Prozess der Verbrennung mit reinem Sauerstoff gelegt wird.

### 3.2.1 Rauchgasdekarbonisierung – Post Combustion Capture

Bei diesem Verfahren wird das CO<sub>2</sub> nach dem Verbrennungsprozess aus dem Rauchgas abgeschieden. Dabei werden verschiedene Abscheidungsprinzipien angewendet, die sich auf chemische und physikalische Absorption, die Adsorption, die Verflüssigung und auf Membranverfahren stützen. Im kleineren Maßstab sind bereits Technologien auf Basis der chemischen Absorption in einer wässrigen Aminlösung kommerziell verfügbar. Mit den Alkanoaminen Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und Methyldiethanolamin (MDEA) sind Adsorbentien verfügbar, die eine Rückgewinnung des Kohlendioxids bei atmosphärischem Druck ermöglichen. Der energetische Aufwand zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung bewirkt eine Verschlechterung des Anlagenwirkungsgrades. Laut (Göttlicher, 2002) nimmt dieser ca. 11 bis 14 Prozentpunkte ab. Der CO<sub>2</sub>-Abscheidungsgrad kann Werte von bis zu 90 % erreichen.

Die Vorteile der Aminwäschen sind laut (Radgen, et al., 2006) die

- Effizienz bei CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Bereich von 19 bis 14 %
- Erprobte Technologie
- Vergleichbarkeit zu anderen "End of Pipe"-Technologien wie z.B. der Entschwefelung
- Zu erwartende kontinuierliche Verbesserung der Abscheideleistung und des Energiebedarfs aufgrund der großen Bedeutung dieser Technologie in anderen Bereichen (Ammoniakherstellung, Erdgasaufbereitung)

Allerdings berichtet (Strauß, 2006) darüber, dass sich dieses Abscheideverfahren bisher nur in kleineren Maßstäben technisch bewährt hat. Die dabei behandelten Gasströme sind frei von Verunreinigungen und um den Faktor 10 kleiner als bei einem 800 MW Kohlekraftwerk. Somit muss vor einem Einsatz dieser Technologie in Kraftwerken die Verfügbarkeit und der Wirkungsgrad der Abtrennung in Pilotanlagen untersucht und demonstriert werden. Weiters wirken sich der hohe Energiebedarf für die Regenerierung und die Notwendigkeit, große Lösungsmittelströme umzuwälzen, negativ aus.

### 3.2.2 Brenngasdekarbonisierung – Pre Combustion Capture

Unter diesem Abscheidungsverfahren versteht man die Abscheidung des Kohlendioxids aus dem Brenngas. Als wesentliche Vorteile nennt (Radgen, et al., 2006) die Tatsachen, dass das CO<sub>2</sub> im Brenngas in wesentlich höheren Konzentrationen vorliegt als im Abgasstrom nach der Verbrennung und, dass die Abscheidung aus dem Brenngas sowohl für feste Brennstoffe als auch für flüssige Brennstoffe möglich ist. Um den Kohlenstoff vor der

Verbrennung aus den Brennstoffen abscheiden zu können, müssen diese in ein Synthesegas, das im Wesentlichen aus CO und H<sub>2</sub> besteht, umgewandelt werden. Dies geschieht durch partielle Oxidation (Gl. 3-1) und Dampfreformierung (Gl. 3-2).



Das CO in diesem Synthesegas wird nun durch Zugabe von Wasserdampf („Shift Reaktion“) (Gl. 3-3) zu H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> umgewandelt (IPCC, 2005).



Nun wird das CO<sub>2</sub> durch physikalische Wäsche vom Wasserstoff getrennt. Gängige am Markt erprobte physikalische Lösungsmittel sind „Rectisol“, „Selexol“, „Flour Solvent“ und „Purisol“ (Radgen, et al., 2006). Unter Verwendung gegenwärtiger Technologie kann laut (Göttlicher, 2002) ein Anlagenwirkungsgrad von bis zu 40,5 % erreicht werden. Der CO<sub>2</sub>-Abscheidungsgrad kann dabei Werte von bis zu 90 % erreichen.

### 3.2.3 Verbrennung mit reinem Sauerstoff – Oxyfuel Combustion

Fossile Brennstoffe bestehen größtenteils aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Werden diese nun in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff verbrannt, so entsteht ein Abgas, das sich überwiegend aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zusammensetzt (Radgen, et al., 2006). Laut (BMWV, 2007) und (Kather et al., 2007) hat das Rauchgas nach einer Entfeuchtung einen CO<sub>2</sub>-Gehalt von ungefähr 89 %.

Beim Oxyfuel-Prozess wird der Verbrennungsluft vor der Verbrennung mittels einer Luftzerlegungsanlage der Stickstoff entfernt. Dadurch wird der Brennkammer nahezu reiner Sauerstoff zugeführt. Allerdings geht durch die Abwesenheit des Stickstoffs auch eine wichtige Wärmesenke verloren, was einen schwer zu beherrschenden Anstieg der Verbrennungstemperatur mit sich bringt. Um Verbrennungsbedingungen zu schaffen, welche die thermischen Materialbelastungsgrenzen nicht überschreiten, wird ein Teil des Rauchgases in die Brennkammer rückgeführt. Dort trägt es als Inertgas zur Kühlung der Brennkammer bei. In Abbildung 3-6 ist ein Kraftwerksprozess mit Oxyfuel Feuerung abgebildet.

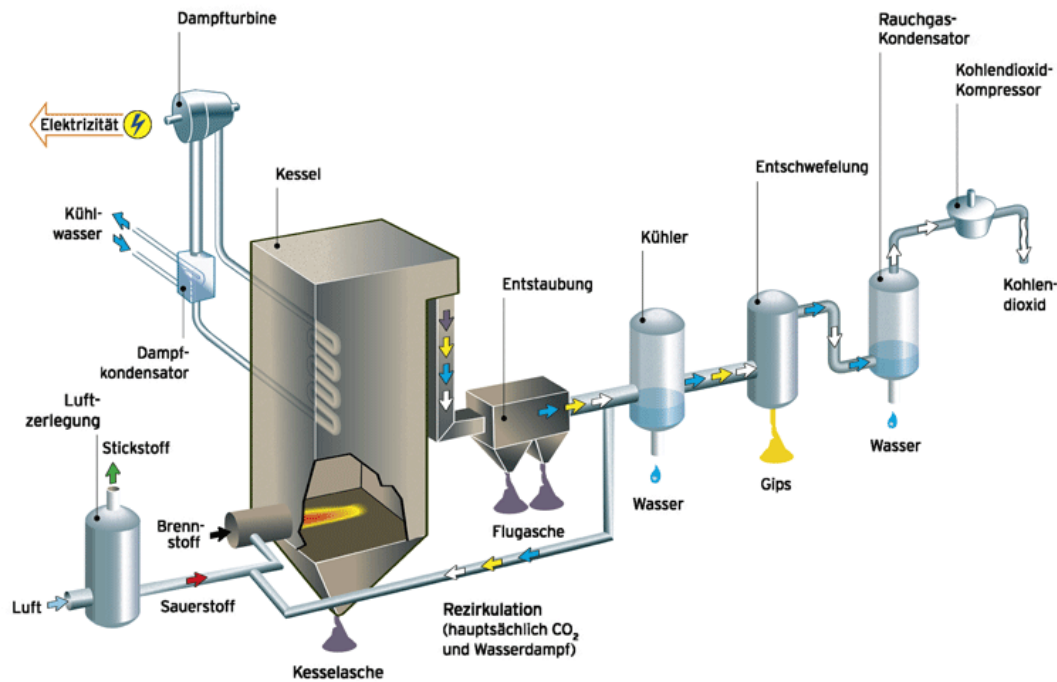
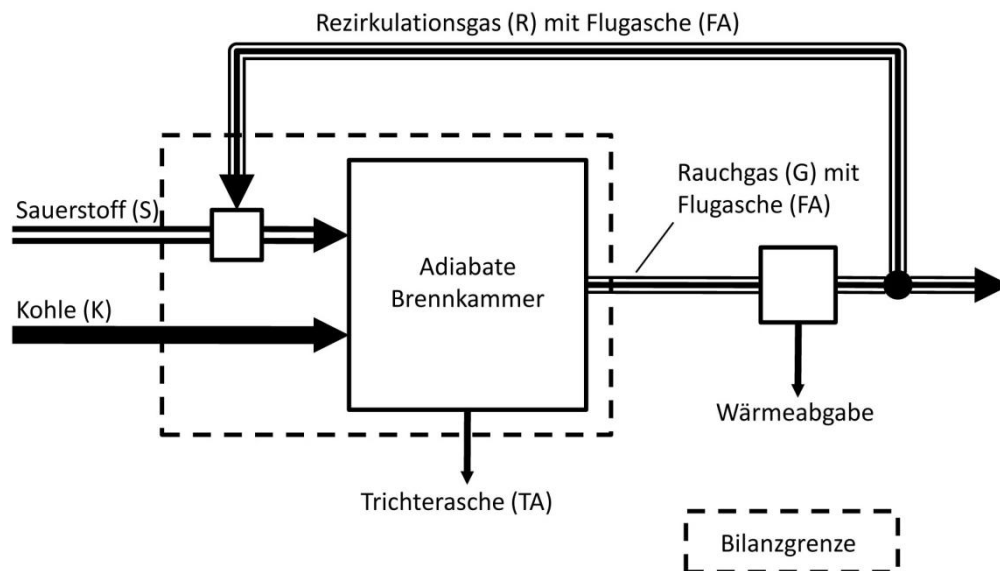


Abbildung 3-6: Kraftwerksprozess mit Oxyfuel Feuerung (Quelle: Vattenfall)

Wie oben erwähnt, besitzt das Rauchgas nach einer vollständigen Entfeuchtung einen  $\text{CO}_2$ -Gehalt von ungefähr 89 %. Das restliche Abgas besteht im Wesentlichen aus überschüssigem Sauerstoff, der für die Gewährleistung eines hohen Ausbrands des Brennstoffes nötig ist, sowie aus Argon, geringen Mengen Stickstoff, Schwefeldioxid, Stickoxiden und aus Falschluff. Für den Oxyfuel-Prozess stellen diese Verunreinigungen im  $\text{CO}_2$  das Hauptproblem dar. Einerseits gehen Teile der Verunreinigung bei der Verflüssigung des  $\text{CO}_2$  ebenfalls in die flüssige Phase über, was zu Problemen beim Transport und bei der Lagerung führen kann, und andererseits erhöhen die Verunreinigungen den Energiebedarf für die  $\text{CO}_2$ -Verflüssigung. Bei einem Kraftwerk mit  $600 \text{ MW}_{\text{el}}$  Bruttoleistung würde der Energiebedarf für die  $\text{CO}_2$ -Verflüssigung ca.  $50 \text{ MW}_{\text{el}}$  betragen. Der Energiebedarf für die Luftzerlegungsanlage mit Zwei-Säulen-Prozess beläuft sich dabei bei einer Sauerstoffreinheit von 98 % auf ca.  $90 \text{ MW}_{\text{el}}$ . Mit der Einführung des Drei-Säulen-Prozesses und einer damit verbundenen Absenkung der Sauerstoffreinheit auf 95 %, ließe sich der Eigenbedarf für die Luftzerlegungsanlagen auf  $70 \text{ MW}_{\text{el}}$  absenken. Allerdings erhöht sich dadurch der Anteil an Verunreinigungen, was zu einem höheren Energiebedarf der  $\text{CO}_2$ -Verflüssigung führt. Aufgrund dieser Eigenbedarfe reduziert sich der Kraftwerkswirkungsgrad um ca. 11 Prozentpunkte (Kather et al., 2007). Zur Bestimmung des notwendigen Rezirkulationsmassenstroms in der Brennkammer geht (Kather et al., 2007) von dem Ansatz aus, dass bei der Verbrennung von Kohle mit Sauerstoff und rezirkuliertem Rauchgas die

gleiche adiabate Verbrennungstemperatur erreicht wird, wie bei der Verbrennung mit vorgewärmter Luft. In Abbildung 3-7 ist das gedankliche Schema für die adiabate Brennkammer abgebildet.



**Abbildung 3-7: Schematische Darstellung der adiabaten Brennkammer zur Berechnung des Rezirkulationsmassenstroms (Falschluff ist nicht dargestellt) (Kather et al., 2007)**

Daraus lässt sich die Energiebilanz folgend ableiten (Gl. 3-4):

$$\dot{m}_G h_G = \dot{m}_S h_S + \dot{m}_{Lfa} h_{Lfa} + \dot{m}_K (h_K + H_u) + \dot{m}_R h_R - \dot{m}_{FA} h_{FA} - \dot{m}_{TA} h_{TA} \quad [kW] \quad (Gl. 3-4)$$

Der Rauchgasmassenstrom setzt sich somit zu (Gl. 3-5)

$$\dot{m}_G = \dot{m}_S + \dot{m}_{Lfa} + \dot{m}_K + \dot{m}_R - \dot{m}_{FA} - \dot{m}_{TA} \quad \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad (Gl. 3-5)$$

zusammen. Wird der Rezirkulationsmassenstrom durch die Beziehung (Gl. 3-6)

$$\dot{m}_R = \varepsilon * \dot{m}_G \quad \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad (Gl. 3-6)$$

ausgedrückt, erhält man den Rezirkulationsanteil  $\varepsilon$  zu (Gl. 3-7)

$$\varepsilon = \frac{X - h_G}{X - h_R} \quad [-] \quad (Gl. 3-7)$$

Dabei ist  $X$  (Gl. 3-8)

$$X = \frac{\dot{m}_S h_S + \dot{m}_{Lfa} h_{Lfa} + \dot{m}_K (h_K + H_u) - \dot{m}_{FA} h_{FA} - \dot{m}_{TA} h_{TA}}{\dot{m}_S + \dot{m}_{Lfa} + \dot{m}_K + -\dot{m}_{FA} - \dot{m}_{TA}} \quad \left[ \frac{kJ}{kg} \right] \quad (Gl. 3-8)$$

$\dot{m}_G$	....	<i>Rauchgasmassenstrom</i>	$h_G$	....	<i>Rauchgasenthalpie</i>
$\dot{m}_S$	....	<i>Sauerstoffmassenstrom</i>	$h_S$	....	<i>Sauerstoffenthalpie</i>
$\dot{m}_{Lfa}$	....	<i>Falschlufmassenstrom</i>	$h_{Lfa}$	....	<i>Falschlufenthalpie</i>
$\dot{m}_K$	....	<i>Kohlemassenstrom</i>	$h_K$	....	<i>Kohleenthalpie</i>
$\dot{m}_R$	....	<i>Rezirkulationsgasmassenstrom</i>	$h_R$	....	<i>Rezirkulationsgasenthalpie</i>
$\dot{m}_{FA}$	....	<i>Flugaschemassenstrom</i>	$h_{FA}$	....	<i>Flugascheenthalpie</i>
$\dot{m}_{TA}$	....	<i>Trichteraschemassenstrom</i>	$h_{TA}$	....	<i>Trichterascheenthalpie</i>
$H_u$	....	<i>Heizwert</i>	$\varepsilon$	....	<i>Rezirkulationsanteil</i>

Aus der oben abgeleiteten Gleichung (Gl. 3-7) ist die Berechnung des Rezirkulationsanteil nur dann geschlossen möglich, wenn der frisch zugeführte Sauerstoffmassenstrom exakt bekannt ist. Der Sauerstoffmassenstrom ist allerdings wiederum vom Sauerstoffanteil im rezirkulierten Rauchgas abhängig. Die Rezirkulationsraten sind weiters abhängig von Kohleart und deren Wassergehalt. Laut (Kather et al., 2007) belaufen sich diese Rezirkulationsraten im relevanten Temperaturbereich von ca. 200 bis 350°C (Vorwärmung) auf ca. 68 % bei Steinkohle, ca. 70 % bei Trockenbraunkohle und ca. 53 % bei Rohbraunkohle. Auch (Gonschorek et al., 2006) spricht von einem Rezirkulationsanteil bei Trockenbraunkohle von bis zu 75 %.

Der Oxyfuel-Dampferzeuger unterscheidet sich laut (Kather et al., 2007) nicht so gravierend vom luftbetriebenen Dampferzeuger, wie dies die hohen Rezirkulationsmassenströme erwarten ließen. Infolge des um ca. 15 % geringeren Rauchgasmassenstroms vor dem Rezirkulationsabzweig und der um ca. 22 % höheren Dichte des Rauchgases im Vergleich zum luftbetriebenen Prozess ergibt sich zur Aufrechterhaltung eines vernünftigen Wärmedurchgangskoeffizienten eine um ca. 30 % geringere Querschnittfläche des



Dampferzeugers. Demzufolge ergäbe sich bei gleicher adiabater Verbrennungstemperatur, gleicher Feuerraumendtemperatur und gleichen Strahlungsverhältnissen eine um 20 % höhere Brennkammer. Aufgrund des hohen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil im Rauchgas ist jedoch der Strahlungswärmeaustausch deutlich besser und es kann davon ausgegangen werden, dass sich dadurch trotz des geringeren Feuerraumquerschnitts die Feuerraumhöhe nicht wesentlich ändern wird. Allerdings existieren auf dem Gebiet der Brennkammerstrahlung, wie (Hellfritsch, et al., 2007) berichtet, noch Unsicherheiten bezüglich Leuchtkraft der Flamme und Partikelstrahlung.

### 3.3 Wirbelschichtfeuerungen

1922 von Winkler als Patent angemeldet, fand die Wirbelschichttechnologie ihren Nutzen erstmals in der Kohlevergasung. Später erweiterte sich das Einsatzgebiet in die chemische Verfahrenstechnik und erst in den 1970er Jahren fand die Wirbelschicht Eingang in die Kraftwerkstechnik. Dabei sollte sie folgenden Anforderungen entsprechen:

- Einsatzmöglichkeit verschiedener Brennstoffe mit qualitativ breitem Spektrum
- Erreichung hoher Umwandlungswirkungsgrade durch niedrige Verluste im Feuerungsbereich
- Niedrige Schadstoffemissionen und somit hohe Umweltfreundlichkeit

Das Prinzip der Wirbelschicht beruht auf der Durchströmung einer Schüttschicht mit einem gasförmigen Medium, dem Fluid. Wird die Geschwindigkeit dieses Fluides kontinuierlich gesteigert, versetzt dies die Schüttschicht in einen wirbelnden Zustand. Bei Geschwindigkeiten, bei denen die Schüttschicht eine definierte Oberfläche behält, spricht man von einer stationären, atmosphärischen Wirbelschicht. Mit weiter steigender Geschwindigkeit kommt es zu einer weiteren Expandierung der Schicht und Feststoff aus der Schüttschicht wird ausgetragen. Über Trenneinrichtungen kann der ausgetragene Feststoff der Schicht wieder zugeführt werden. Diese Verfahrensart wird als zirkulierende, atmosphärische Wirbelschicht bezeichnet. Beide Prozesse können auch bei höherem Druck betrieben werden. Man spricht dann von stationärer bzw. zirkulierender Druckwirbelschicht.

Wird diesen Wirbelschichten Brennstoff zugeführt, verbrennt dieser unter der Voraussetzung einer ausreichenden Sauerstoffzufuhr, bei Temperaturen über  $600^\circ\text{C}$ . Ein großer Vorteil dieser Technologie ist der intensive Wärme- und Stoffaustausch in der Feststoffschicht, was zu einem fast vollständigen Ausbrand führt.

Weitere Vorteile der Wirbelschichtfeuerung gegenüber den Konkurrenten Rostfeuerung, Drehrohrfeuerung und Staubfeuerung werden im Folgenden kurz beschrieben. So liegen die Betriebstemperaturen von Wirbelschichtanlagen im Bereich von 800 bis 900°C und sind damit deutlich niedriger als bei anderen Verfahren. Dies bringt den Vorteil einer stark verminderten Bildung von thermischem Stickoxid, sowie der Vermeidung von Verschlackungen, da Ascheerweichungspunkte und Ascheschmelzpunkte der meisten eingesetzten Brennstoffe nicht erreicht werden. Weiters spricht die auf den Querschnitt der Wirbelschicht bezogene hohe Leistungsdichte für diese Technologie, was sie gerade in der Energiewirtschaft interessant macht. So werden beispielsweise von druckaufgeladenen Wirbelschichten Leistungsdichten von bis zu 30 Megawatt pro Quadratmeter erreicht. Das breite Band an einsetzbaren Brennstoffen macht diese Technologie gerade mit Blick auf alternative zukunftssträchtige Brennstoffe attraktiv. Dabei ist der Einsatz fester, flüssiger, gasförmiger und pastöser Brennstoffe möglich. Auch Rest- und Schadstoffe können als Brennstoffe genutzt werden, womit eine Entsorgung dieser Stoffe entfällt. Die geringen Schadstoffemissionen der Wirbelschicht selbst bringen nicht nur einen umweltrelevanten, sondern auch einen finanziellen Nutzen, da der Aufwand für kostenintensive Anlagen zur Rauchgasreinigung reduziert wird. So ist durch Zugabe von Additiven eine Unterdrückung der Schwefeldioxid-Emissionen möglich (siehe Kapitel 3.4.2 ). Aber auch der Ausstoß von  $\text{NO}_x$  und CO kann durch Luftstufung stark vermindert werden. Allerdings stehen den genannten Vorteilen auch Nachteile gegenüber. Der höhere Eigenenergiebedarf für die Fluidisierung und der Verschleiß von Anlagenteilen mit direktem Kontakt zum Fluid wirken sich nachteilig gegenüber anderen Technologien aus. (Effenberger, 1999), (Steinbrecht, 2008)

### 3.3.1 Strömungsmechanik

Um die Funktionsweise von Wirbelschichten zu verstehen, wird im Folgenden die Strömungsmechanik kurz erklärt:

Wie bereits erläutert, wird eine Schüttschicht aus körnigem Material von einem Fluid durchströmt. Anfänglich ändert sich die Struktur dieser Schicht nicht. Es stellt sich ein Druckverlust in Abhängigkeit der Höhe und Porosität der Schicht, sowie der Geschwindigkeit ein. Die weitere Steigerung der Geschwindigkeit führt zu einem Übergang der Schicht in einen wirbelnden Zustand. Der Punkt, an dem dieser erreicht wird, ist als Lockerungspunkt definiert, die dazugehörige Geschwindigkeit bezeichnet man als Lockerungsgeschwindigkeit  $u_L$ . Der Druckverlust in diesem Punkt errechnet sich nach Gleichung (Gl. 3-9), die aus dem

Gleichgewicht zwischen der Widerstandskraft vom Fluid auf den Feststoff und der, um die Auftriebskraft verminderte, Schwerkraft hergeleitet wird.

$$\Delta p_L = (\rho_P - \rho_F) * (1 - \varepsilon) * g * H \quad [Pa] \quad (Gl. 3-9)$$

$\rho_P$  .... Dichte des Partikels

$\rho_F$  .... Dichte des Fluides

$\varepsilon$  .... Porosität

$g$  .... Erdbeschleunigung

$H$  .... Höhe der Schüttschicht

Hierbei ist die Porosität  $\varepsilon$  das Verhältnis aus Porenvolumen der Schicht zu Gesamtvolumen der Schicht.

Die Teilchen sind in ständiger Durchmischung mit dem Fluid. Dabei verhält sich die Schicht ähnlich einer Flüssigkeit. Dieser Zustand bleibt mit steigender Fluidgeschwindigkeit so lange bestehen, bis die Sinkgeschwindigkeit der Feststoffteilchen erreicht ist und ein Austrag aus der Schicht beginnt. Der Verlauf des Druckverlustes mit steigender Fluidgeschwindigkeit ist in Abbildung 3-8 dargestellt. Bei konstanter Porosität der Schicht steigt dieser stetig bis zum Punkt *B*, dem Lockerungspunkt an. Grund für den Abfall des Druckverlustes bis zum Punkt *C* sind Haltekräfte zwischen den Teilchen. Wird die Geschwindigkeit weiter gesteigert, führen die Teilchen eine immer stärkere Wirbelbewegung aus und das Lückenvolumen zwischen den Teilchen nimmt zu. Der Druckverlust bleibt aber konstant. In Punkt *D* wird die Austraggeschwindigkeit  $u_S$  erreicht. Ab hier werden Feststoffpartikel aus der Wirbelschicht ausgetragen.

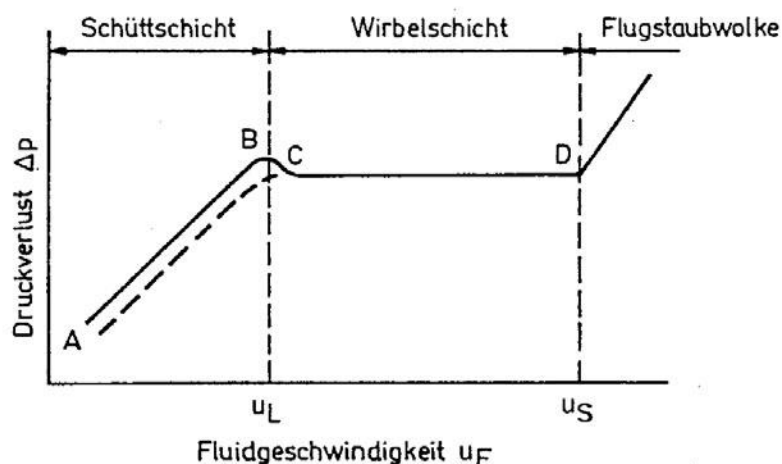


Abbildung 3-8: Druckverlust in einer körnigen Schicht in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit (Effenberger, 1999)

Somit sind die Lockerungsgeschwindigkeit und die Austragggeschwindigkeit die bestimmenden Größen für den Existenzbereich der Wirbelschichten. Für stationäre Wirbelschichten gilt für die Betriebsgeschwindigkeit  $u_B$ ,  $u_L \leq u_B \leq u_S$ , und für zirkulierende Wirbelschichten  $u_S < u_B$ . (Effenberger, 1999), (Michel, 1992)

Um die Strömungszustände charakterisieren zu können, bedient man sich des Reh-Diagrammes. Darin ist es möglich, die verschiedenen Ausprägungsformen von Gas-Feststoffströmungen mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen darzustellen. Als Kennzahlen werden die Reynoldszahl am Lockerungspunkt  $Re_L$  (Gl. 3-10) zur Beschreibung des Turbulenzgrades, die Froude-Zahl für das Partikel  $Fr_P$  (Gl. 3-11), welche ein Maß für das Verhältnis von Trägheitskräften zu Schwerkraften darstellt, die Archimedes-Zahl  $Ar$  (Gl. 3-12), die die Bewegung von Partikeln in Gasen beschreibt und die Beranek-Zahl  $\Omega$  (Gl. 3-13), die ein Maß für die Gasbelastung darstellt, herangezogen.

$$Re_L = \frac{u_L * d_P}{\nu_F} \quad [-] \quad (Gl. 3-10)$$

$$Fr_P = \sqrt{\frac{u^2}{d_P * g}} \quad [-] \quad (Gl. 3-11)$$

$$Ar = \frac{d_P * g}{\nu_F} * \left( \frac{\rho_P - \rho_F}{\rho_F} \right) \quad [-] \quad (Gl. 3-12)$$

$$\Omega = \frac{u^3}{\nu_F * g} * \left( \frac{\rho_F}{\rho_P - \rho_F} \right) \quad [-] \quad (Gl. 3-13)$$

$u_L$  .... Lockerungsgeschwindigkeit

$u$  .... Strömungsgeschwindigkeit

$\nu_F$  .... Viskosität des Fluides

$d_p$  .... Partikeldurchmesser

$\rho_P$  .... Dichte des Partikels

$\rho_F$  .... Dichte des Fluides

Im Reh-Diagramm ist auf der Ordinate die Froude-Zahl des Partikels  $Fr_p$ , multipliziert mit dem Verhältnis der Gasdichte zur Dichtedifferenz zwischen Feststoffpartikel und Gas, und auf der Abszisse die Reynoldszahl aufgetragen. (Siehe Abbildung 3-9). Um die Wirbelgeschwindigkeit  $u_L$  zu bestimmen, bringt man die Linie konstanter Archimedes-Zahl  $Ar$  für das entsprechende Korngemisch zum Schnitt mit der Linie der gewünschten Porosität und kann aus der sich ergebenden Reynoldszahl die Geschwindigkeit  $u_L$  errechnen. Die Linie  $\varepsilon = 0,4$  grenzt das Festbett von der Wirbelschicht ab. Für Reynoldszahlen kleiner als 120 liegt der Arbeitsbereich der Wirbelschicht zwischen  $\varepsilon = 0,4$  und der gestrichelt gezogenen  $\varepsilon = 1$  Linie. Für Reynoldszahlen größer als 120 liegt der Arbeitsbereich zwischen  $\varepsilon = 0,4$  und der ausgezogenen  $\varepsilon = 1$  Linie. Über der gestrichelten bzw. ausgezogenen  $\varepsilon = 1$  Linie findet ein Totalaustrag aus der Wirbelschicht statt. (Effenberger, 1999), (Wirth, 1990), (Hohenwarter, et al., 2006/2007)

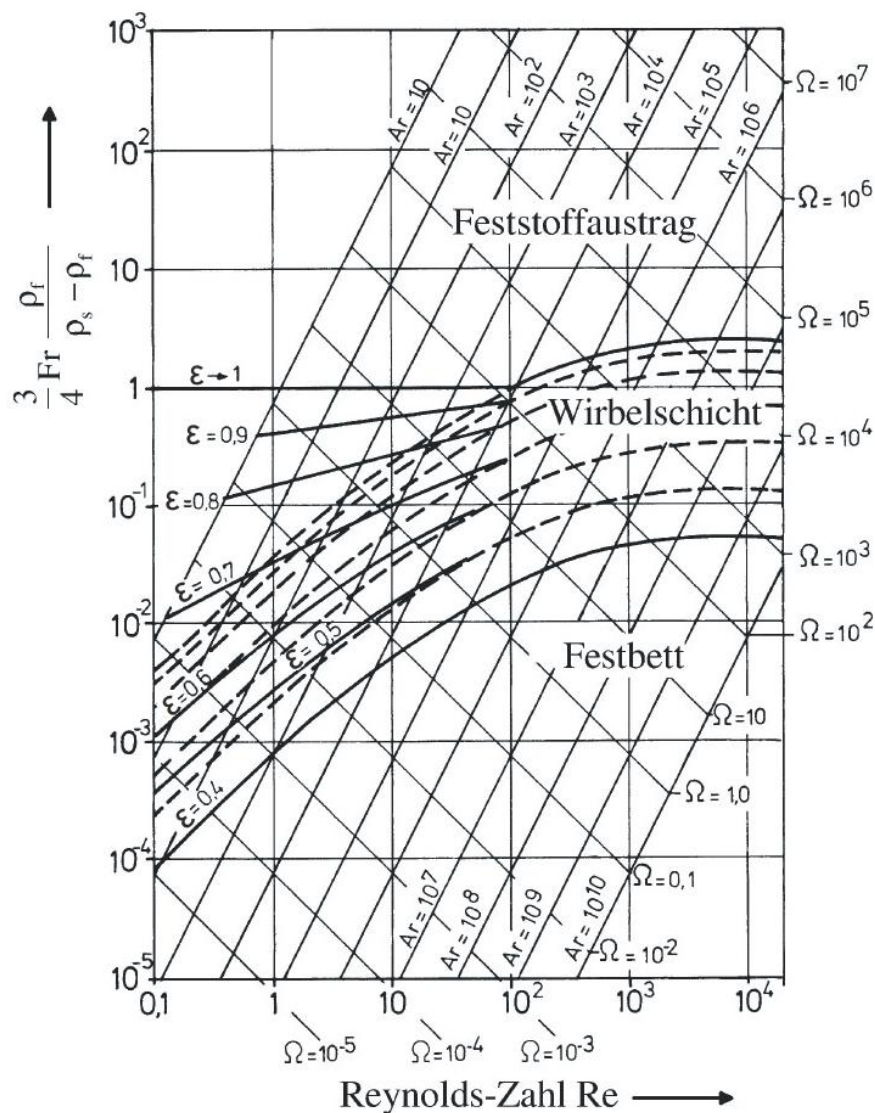


Abbildung 3-9: Reh-Diagramm (VDI-Wärmeatlas, 2005)

Weiters wird bei Wirbelschichten zwischen homogener und inhomogener Wirbelschicht unterschieden. Erstere besteht, wenn in einem Kontrollvolumen die Feststoffkonzentration an jedem Ort innerhalb der Schicht und zu jeder Zeit gleich ist. In der Praxis ist dies jedoch kaum realisierbar und deshalb nur von theoretischem Interesse. Bei inhomogenen Wirbelschichten ist die Feststoffkonzentration im Kontrollvolumen variabel. Varianten inhomogener Wirbelschichten sind in Abbildung 3-10 abgebildet.

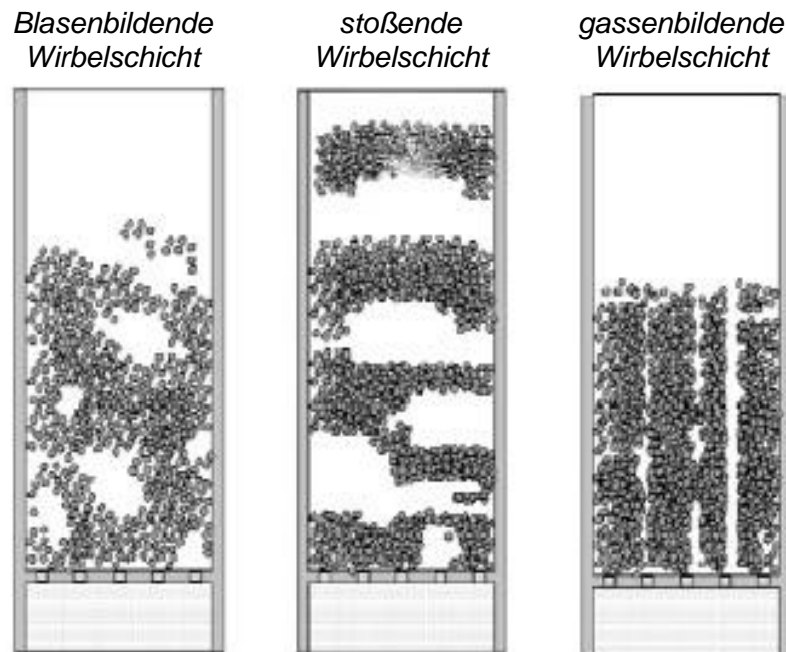


Abbildung 3-10: Arten von inhomogenen Wirbelschichten (Karl, 2009)

In der Praxis sind blasenbildende Wirbelschichten häufig vertreten. Dabei durchströmt das Fluid unter Blasenbildung die Schüttschicht, wobei die Blasen über die Höhe der Schicht koalieren und demnach wachsen. Stoßenden Wirbelschichten bilden derart große Blasen, dass deren Dimension zeitweise einen großen Teil des Strömungsquerschnittes einnehmen. Der Feststoff wird dabei wie ein Kolben vor der Blase geschoben. Diese Art tritt vor allem bei kleinen Bettdurchmessern auf und ist in der Regel unerwünscht. Die gassenbildende Wirbelschicht ist die Übergangsform der gassendurchbohrten Schüttschicht. Es herrschen keine typischen Wirbelschichteigenschaften. (Michel, 1992)

### 3.3.2 Hauptkomponenten der stationären Wirbelschichtfeuerung

Da die Anlage zur Durchführung der Entschwefelungsversuche am Institut für Wärmetechnik eine stationäre Wirbelschichtfeuerung ist, werden in diesem Abschnitt die wichtigsten Komponenten einer solchen Anlage beschrieben.

Die Hauptkomponenten sind:

- das Wirbelluftgebläse,
- der eigentliche Wirbelschichtreaktor mit Airbox, Düsenboden, Reaktorgefäß und Freeboard,
- Eintragsysteme für Brennstoff und Additive,
- Abzugssysteme für Bettmaterial und Asche,
- Abgasreinigungssysteme
- Anfahrtssysteme

Das Wirbelluftgebläse muss so ausgelegt sein, dass die zur Fluidisierung des Bettmaterials notwendige Druckerhöhung und Liefermenge bereitgestellt werden kann, wobei zu beachten ist, dass im kalten Zustand des Wirbelbettes ein deutlich höherer Luftmassenstrom notwendig ist. Die Form des Reaktorgefäßes kann zwischen zylindrisch bzw. prismatisch und kegelstumpf- bzw. pyramidenstumpfförmig variieren und hat dadurch Einfluss auf die Schichtexpansion. Das Reaktorgefäß wird nach unten hin vom Düsenboden abgeschlossen. Dieser ist thermisch und mechanisch hoch beansprucht und muss deshalb bezüglich Werkstoffwahl sorgfältig ausgelegt sein. Die Höhe der Airbox, die unter dem Düsenboden situiert ist, muss so gewählt werden, dass eine Verteilung der durchströmenden Luft über den gesamten Reaktorquerschnitt möglich ist. Nach oben anschließend an das Reaktorgefäß sitzt das Freeboard. Hier wird die Sekundärluft, die für chemische Nachreaktionen nötig ist, eingebracht. Bei den Eintragsystemen für Brennstoffe ergeben sich je nach Aggregatzustand des Brennstoffes unterschiedliche Systeme. So kann die Förderung fester Brennstoffe mechanisch mittels Schnecken, Fallschichten und Wurfbeschicker, bzw. pneumatisch als Zweiphasenströmung durch Rohrleitungen erfolgen. Um einen emissionsarmen Betrieb des Reaktors zu ermöglichen, ist es notwendig, die Brennstoffpartikelgröße mit der Feuerungsleistung abzustimmen. Weiters muss darauf geachtet werden, dass die Brennstoffpartikel nicht aufschwimmen und außerhalb der Schicht verbrennen. Für die Zugabe von Additiven zur Rauchgasreinigung können dieselben Verfahren wie beim Brennstoffeintrag angewendet werden, oder sie werden direkt dem Brennstoff beigemischt. Da sich durch die Fluidisierung ein flüssigkeitsähnlicher Zustand im Wirbelschichtreaktor einstellt, ist der Abzug von Bettmaterial oder Bettasche einfach durch

Öffnen einer Ausflussöffnung im Bereich der Schicht möglich. Das Bettmaterial fließt selbstständig durch die Öffnung aus der Wirbelschicht. Somit kann durch eine Überlauföffnung sehr einfach die maximale Betthöhe eingestellt werden. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass keine Verbrennungsgase den Reaktor auf diesem Weg verlassen. Die Position des Ascheabzuges an der tiefsten Stelle der Wirbelschicht hat sich als vorteilhaft erwiesen, da dadurch nichtbrennbare Bestandteile, die auf den Düsenboden gesunken sind, aus dem Reaktor entfernt werden können. Wie bereits erwähnt, kann durch die Zugabe von Additiven in den Brennraum der Schadstoffausstoß stark vermindert werden. Allerdings sind die Abgase aus Wirbelschichtfeuerungen mit Staub belastet. Deshalb muss das Abgas mittels Abscheidezyklone und Gewebefiltern vom Staub befreit werden. Um die Anlage anfahren zu können, wird in einer Anfahrkammer Zusatzbrennstoff verbrannt. Die heißen Abgase werden durch die Airbox und den Düsenboden in das System geleitet und bringen es dadurch auf die für die Zündung des Hauptbrennstoffes nötige Betriebstemperatur. (Steinbrecht, 2008)

### **3.3.3 Wirbelschichten unter Oxyfuel Bedingungen**

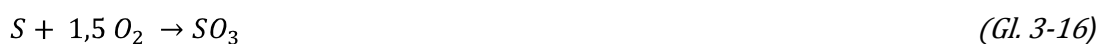
Speziell bei zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungen bringt der Oxyfuel-Prozess Änderungen zu herkömmlicher Bauweise. Zusätzlich zu den Rauchgasen transportiert das zirkulierende Bettmaterial Wärme aus der Brennkammer. Diese Wärme wird in einem externen Bettmaterialkühler dem Feststoff wieder entzogen. Im Falle eines Oxyfuel-Prozesses kann somit ein großer Teil der erzeugten Wärmemenge über diesen Feststoffstrom abgeführt werden. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass der Rauchgasrezirkulationsanteil kleiner als bei einem staubgefeuerten Oxyfuel-Dampferzeuger gehalten werden kann. Weiters kann aufgrund des kleineren Rauchgasvolumenstroms die Baugröße des Wirbelschichtdampferzeugers im Gegensatz zu herkömmlichen Wirbelschichtdampferzeugern verringert werden. (BMW, 2007)



---

### 3.4 Rauchgasentschwefelung

Der brennbare Schwefel im Brennstoff kann in organischer Form und in Sulfid-Form vorliegen. Beide Formen verbrennen zu Schwefeldioxid (Gl. 3-14) und (Gl. 3-15). Nur ein geringer Teil verbrennt zu Schwefeltrioxid (Gl. 3-16). Die Bildung von Schwefeltrioxid ist von der Feuerung, der Verbrennungsatmosphäre, der Temperatur und der Anwesenheit von Katalysatoren in der Asche abhängig. So steigt die Bildung von Schwefeltrioxid bei niedriger Verbrennungstemperatur und höherem Druck sowie höherer Sauerstoffkonzentration an. Nur ca. 1 bis 5 % des Gesamtschwefels im Brennstoff finden sich als Schwefeltrioxid im Rauchgas wieder. (Effenberger, 1999)



Wie schon in der Einleitung darauf hingewiesen, ist Schwefeldioxid ein Luftschadstoff mit schädlicher Wirkung für Mensch und Umwelt und muss deshalb aus dem Rauchgas ausgeschieden werden. Die Entfernung des  $SO_2$  aus dem Rauchgas erfolgt bevorzugt durch eine chemische Umsetzung mit Alkali- oder Erdalkal karbonaten, oxiden oder -hydroxiden als Absorptionsmittel. Dabei lässt sich die Reaktion des  $SO_2$  mit dem Absorptionsmittel trocken als Gas/Feststoffreaktion oder nass als Ionenreaktion in einer wässrigen Lösung durchführen. Allerdings erreichen trockene Verfahren mit Gas/Feststoffreaktion nur bei Wirbelschichtfeuerungen ausreichend hohe Entschwefelungsgrade. (Strauß, 2006) Im Folgenden wird auf zwei „End of Pipe“-Verfahren kurz eingegangen und dann das Verfahren der In-Situ Entschwefelung in Wirbelschichten genau beschrieben.

### 3.4.1 „End of Pipe“ Verfahren

Mit dem Begriff „End of Pipe“ ist zu verstehen, dass die Entschwefelungsanlage dem Dampferzeuger nachgeschaltet ist, die Schadstoffe also erst am Ende des Rauchgaskanals abgetrennt werden.

#### 3.4.1.1 Nassverfahren

Bei diesem Verfahren wird die  $\text{SO}_2$ -Absorption mittels Kalziumverbindungen durchgeführt. Es kann dabei Branntkalk ( $\text{CaO}$ ), Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) oder Kalkhydrat ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) eingesetzt werden. Als Endprodukt fällt verkaufsfähiger Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) an. In Abbildung 3-11 ist ein 3-D Modell eines Wäschers der Firma AEE dargestellt.

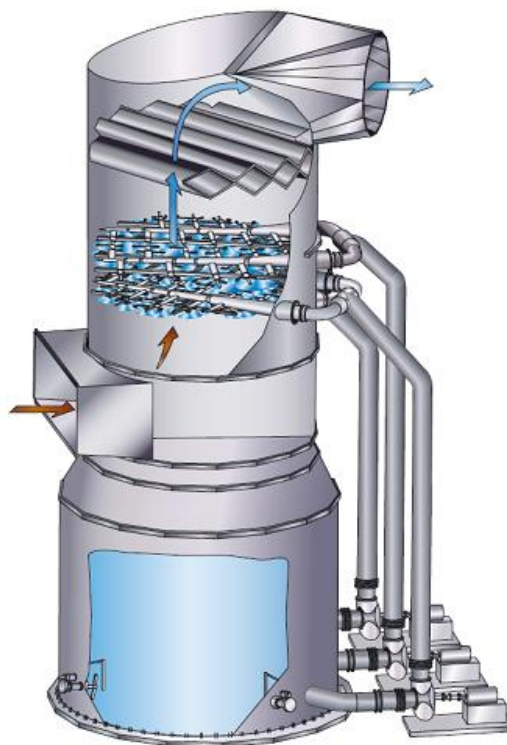
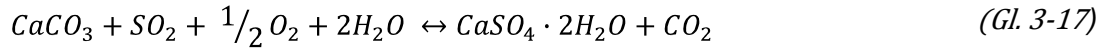


Abbildung 3-11: Rauchgasentschwefelungsanlage der Firma AEE

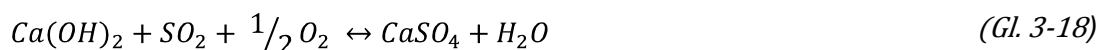
Das im Rauchgas befindliche Schwefeldioxid wird mit einer Waschflüssigkeit in Berührung gebracht und durch eine chemische Reaktion in wässriger Phase absorbiert. Gleichung (Gl. 3-17) beschreibt diesen Vorgang. Das verwendete Sorptionsmittel ist dabei Kalkstein.



Zusätzlich zur SO<sub>2</sub>-Abscheidung werden im Sumpf des Absorberturmes die Schadstoffe HF und HCl als CaF<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> gebunden. Der Entschwefelungsgrad ist von verfahrenstechnischen Parametern und besonders vom Flüssigkeits-Gas-Verhältnis abhängig. Dieses Verhältnis wird in Liter Waschflüssigkeit pro Kubikmeter Gas angegeben. So wird bei einer SO<sub>2</sub>-Konzentration von 3,5 g/m<sup>3</sup> mit einem Flüssigkeits-Gas-Verhältnis von 8 l/m<sup>3</sup> ein Entschwefelungsgrad von 90 % erreicht, mit 14 l/m<sup>3</sup> werden 95 % und mit 20 l/m<sup>3</sup> bis zu 97 % erreicht. Durch höhere Gasgeschwindigkeiten und eine entsprechende Strömungsführung wird eine Erhöhung der turbulenten Querbewegung zwischen Flüssigkeit und Gas erreicht und somit der Stoffaustausch erhöht. Weiters kann das Aufnahmevermögen der Waschflüssigkeit durch Zugabe von Carbonsäure gesteigert werden. (Strauß, 2006), (Effenberger, 1999)

### 3.4.1.2 Halbtrockenes Verfahren

Bei diesem Verfahren wird das Sorptionsmittel in einer wässrigen Flüssigkeit als Suspension in den überhitzten Abgasstrom eingedüst. Dabei verdampft das Wasser nahezu vollständig, was den Vorteil mit sich bringt, dass das Reaktionsprodukt die Entschwefelungsanlage trocken verlässt. Somit fallen keine entsorgungspflichtigen Abwässer an. Als Sorptionsmittel kann entweder gelöstes Kalkhydrat (Ca(OH)<sub>2</sub>) (Gl. 3-18) oder gelöster Kalkstein (Gl. 3-19) verwendet werden. (Schultes, 1996) In Abbildung 3-12 ist das entsprechende Produkt der Firma AEE, das TURBOSORP<sup>®</sup>-Verfahren, dargestellt.



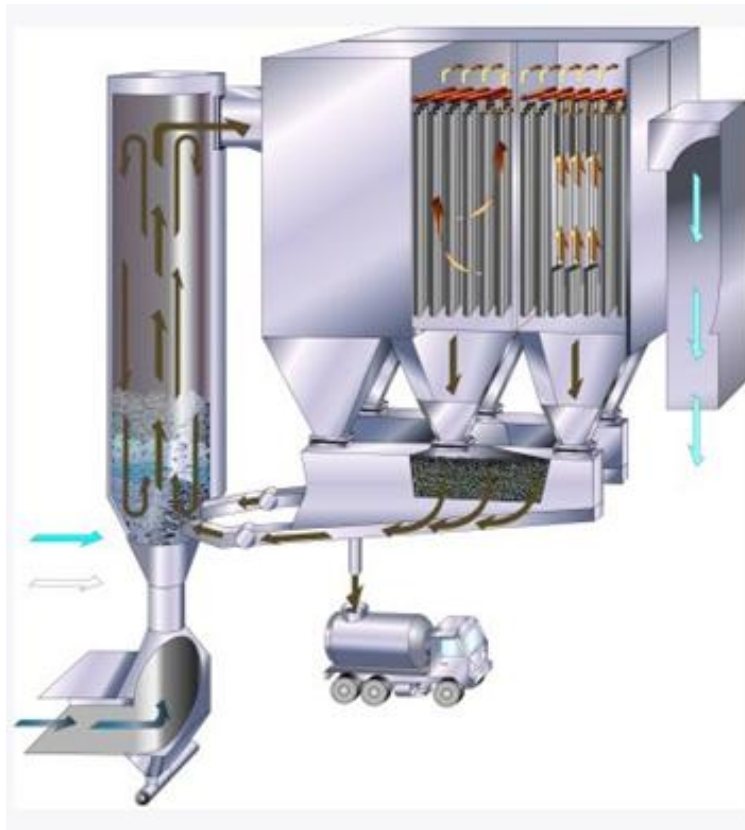


Abbildung 3-12: TURBOSORP®-Verfahren der Firma AEE

### 3.4.2 In-Situ-Entschwefelung in Wirbelschichtfeuerungen

Ein großer Vorteil der Wirbelschichtfeuerungen ist die Möglichkeit einer Entschwefelung des Rauchgases direkt in der Brennkammer. Diese In-Situ Entschwefelung funktioniert durch Zugabe von Sorbentmaterial auf Kalziumbasis zum Brennstoff oder in das Bettmaterial der Wirbelschicht. Dadurch kann  $\text{SO}_2$  direkt nach der Entstehung gebunden werden. Als Sorbentien werden Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) oder Dolomit ( $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ ) verwendet. Die Vorgänge, die bei der Schwefeldioxidbindung ablaufen, werden vom herrschenden  $\text{CO}_2$ -Partialdruck in der Wirbelschicht beeinflusst. Deshalb müssen die Vorgänge unter atmosphärischer Bedingung und unter Bedingungen mit hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck, wie es bei Oxyfuel-Prozessen der Fall ist, getrennt betrachtet werden. Im Folgenden werden zuerst die chemischen Vorgänge mit Kalkstein unter Normaldruck und herkömmlicher Verbrennungsumgebung beschrieben und anschließend das Verhalten von Kalkstein und Dolomit bei hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck genauer betrachtet. Weitere, für die In-Situ-Entschwefelung relevante Aspekte sowie die Bewertung der Entschwefelungswirkung schließen diesen Abschnitt ab.

---

### **3.4.2.1 Reaktionsmechanismus mit Kalkstein unter atmosphärischen Bedingungen**

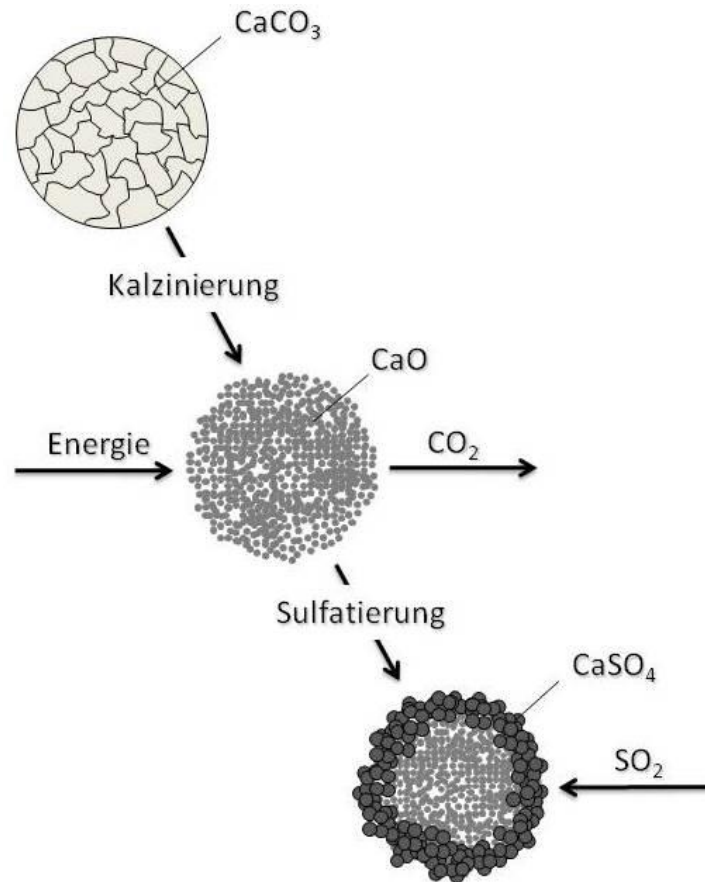
Der Mechanismus zur Schwefeleinbindung läuft unter zwei Stufen ab. Die erste Stufe ist die Kalzinierung. Dabei wird der Kalkstein endotherm aufgeschlossen und reagiert unter Freigabe von CO<sub>2</sub> zu Branntkalk (CaO) (Gl. 3-20).



Das entstandene CaO ist sehr reaktiv und besitzt eine hohe Porosität und eine große spezifische Oberfläche. Die zweite Stufe ist die Sulfatierung. Dabei reagiert das CaO exotherm unter Anwesenheit von O<sub>2</sub> mit SO<sub>2</sub> und es entsteht CaSO<sub>4</sub> (Kalziumsulfat) (Gl. 3-21).



Die oben genannten Eigenschaften bezüglich Porosität und Oberflächenbeschaffenheit sind allerdings nur unmittelbar nach der Kalzinierung vorhanden. Ein an die Kalzinierung anschließendes Sintern verringert die Porosität und die Oberfläche des Sorbents drastisch und kann zu einem vollkommenen Verlust der Reaktivität führen. Weiters bildet das bei der Sulfatierung entstehende CaSO<sub>4</sub> eine Schale um das CaO-Partikel. Das führt zu einer Füllung bzw. zu einer Verstopfung der Poren, was einen starken Rückgang der Entschwefelungsrate mit sich zieht.(Chen, et al., 2006). In Abbildung 3-13 ist die Absorption von Schwefeldioxid durch das Sorbentmaterial dargestellt (Schalenmodell).



**Abbildung 3-13: Schematische Darstellung der Bindung von SO<sub>2</sub> durch das Sorbent (Schalenmodell)**  
(Laursen, et al., 1999)

Solange das CaO nicht von einer durchgehenden Schicht aus CaSO<sub>4</sub> umhüllt ist, sind die chemische Reaktion zwischen CaO und SO<sub>2</sub> sowie die Diffusion in den Poren die bestimmenden Größen des Sulfatierungsprozesses. Ist jedoch eine durchgehende CaSO<sub>4</sub>-Schicht um das CaO ausgebildet, beschränkt sich der Sulfatierungsprozess auf die Diffusion von SO<sub>2</sub> durch diese CaSO<sub>4</sub>-Schicht, da kein direkter Kontakt von SO<sub>2</sub> mit CaO mehr möglich ist. Durch Sintern und der Bildung der CaSO<sub>4</sub>-Schicht verkleinert sich die verfügbare Oberfläche des Sorbents sehr schnell und demzufolge sinkt auch die Sulfatierungsrate entsprechend. Das Zusammenspiel von Sintern, Porenfüllung und Porenverschluss durch die Bildung der CaSO<sub>4</sub>-Schicht führt dazu, dass die Möglichkeit der Schwefeleinbindung nur in einer Zeitspanne von einigen 100 Millisekunden besteht. (Chen, et al., 2006). Die optimale Temperatur für die Entschwefelung liegt laut (Basu, 2006) bei ca. 800 bis 850°C. Demzufolge sinkt der Verbrauch an Kalkstein zwischen 700 und 850°C und steigt allerdings dann rapide an.

### 3.4.2.2 Einfluss des CO<sub>2</sub>-Partialdruckes auf den Reaktionsmechanismus mit Kalkstein

Wie bereits beschrieben wird beim Oxyfuel-Prozess das Rauchgas zur Kühlung der Brennkammer rezirkuliert. Diese Rezirkulation führt einerseits zu einem Anstieg der SO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas, was für hohe Entschwefelungsraten dienlich ist, und andererseits zu einer hohen CO<sub>2</sub>-Konzentration und somit zu einem hohen CO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Brennkammer. Laut (Garcia-Labiano, et al., 2009) ist die Bildung von CaO von der Temperatur und dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck abhängig. So wird die Bildung von CaO bei hohem CO<sub>2</sub>-Partialdruck stark verlangsamt. Abbildung 3-14 zeigt die thermodynamische Gleichgewichtskurve der CaCO<sub>3</sub>-Kalzinierung in Abhängigkeit der Temperatur und dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck.

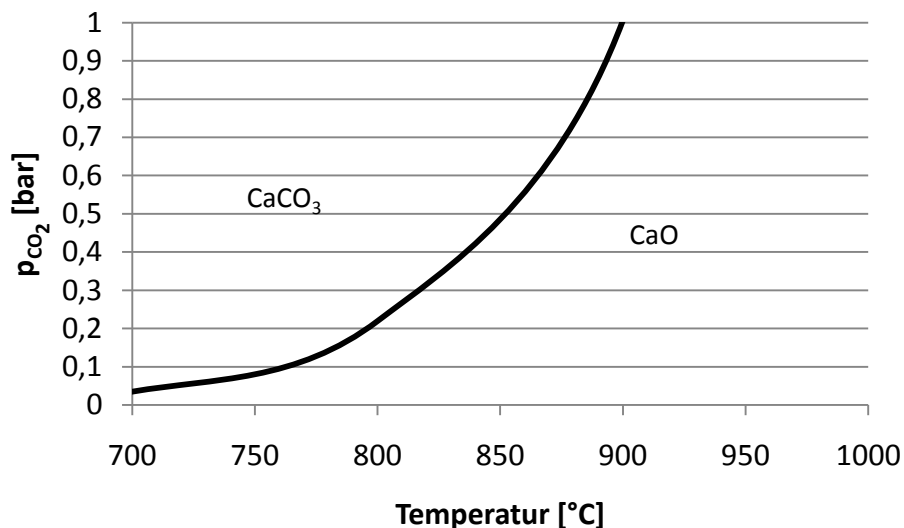


Abbildung 3-14: Thermodynamische Gleichgewichtskurve der CaCO<sub>3</sub>-Kalzinierung (Garcia-Labiano, et al., 2009)

Daraus ist ersichtlich, dass für eine Kalzinierungsreaktion mit steigendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck auch eine Erhöhung der Temperatur erforderlich ist. Bei geringeren Temperaturen und/oder hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken läuft daher der Mechanismus der Schwefeleinbindung nicht mehr unter zwei Stufen, wie oben beschrieben, sondern nur mehr einstufig ab. Es kommt zur direkten Sulfatierung (Gl. 3-22)



Dabei laufen die langsame Bildung von CaO und die Sulfatierung von CaCO<sub>3</sub> gleichzeitig ab. (Garcia-Labiano, et al., 2009)

Da die spezifische Porosität und die spezifische Oberfläche von CaCO<sub>3</sub> nicht so groß sind, wie die des CaO, erreicht der Prozess der direkten Sulfatierung anfänglich nicht so hohe Schwefelbindungsraten. Allerdings bewirkt die verlangsamte Reaktion von CaCO<sub>3</sub> zu CaO eine längere Periode der CO<sub>2</sub>-Freisetzung aus dem CaCO<sub>3</sub>-Partikel. Dies führt zu einer Abnahme der Diffusionsresistenz durch die um das CaCO<sub>3</sub>-Partikel gebildete CaSO<sub>4</sub>-Schicht. Somit kann SO<sub>2</sub> leichter aufgenommen werden. (Okazaki, et al., 1999) In Abbildung 3-15 ist dieser Mechanismus schematisch dargestellt.

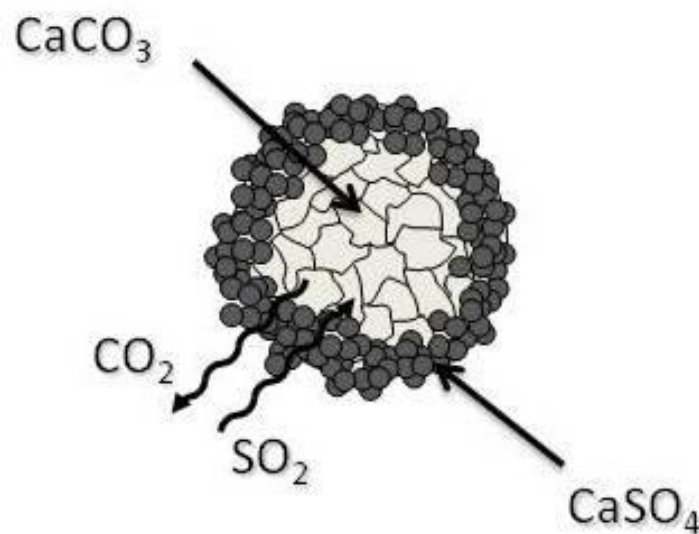


Abbildung 3-15: Porendiffusionsmodell (Okazaki, et al., 1999)

Dieser Effekt führt dazu, dass die Entschwefelungseffizienz in einem Oxyfuel-Prozess mit steigender Verweilzeit höhere Werte erreicht als unter atmosphärischen Bedingungen. Dies ist allerdings laut (Chen, et al., 2006) nur bei Temperaturen über 950°C der Fall, da die Bildung von CaO möglich sein muss. In Abbildung 3-16 sind die erreichten Entschwefelungseffizienzen bei einer SO<sub>2</sub>-Konzentration von 3000 ppm über der Temperatur dargestellt. Dabei variieren die CO<sub>2</sub>-Gehalte zwischen 20 und 80 %. Die O<sub>2</sub>-Gehalte werden konstant bei 20 % gehalten und als Ausgleich wird N<sub>2</sub> verwendet. Dies zeigt auf, dass die optimale Temperatur für die Entschwefelung mit steigendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck steigt.



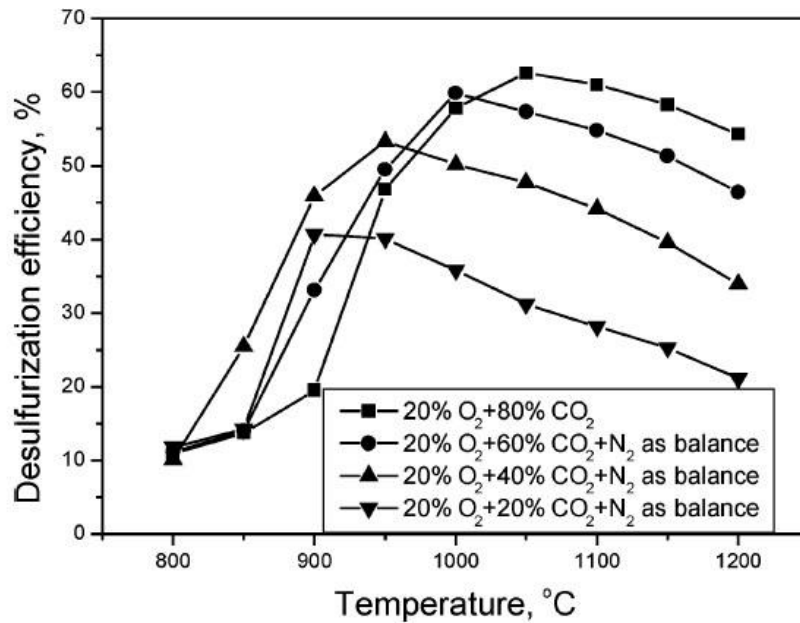


Abbildung 3-16: Entschwefelungseffizienz in Abhängigkeit von CO<sub>2</sub>-Partialdruck und Temperatur (Chen, et al., 2006)

Weiters ist in Abbildung 3-17 der Vergleich zwischen den erreichten Effizienzen unter atmosphärischer Bedingung mit Luft und unter Oxyfuel-Bedingung mit 20 % O<sub>2</sub> und 80 % CO<sub>2</sub> bei einer SO<sub>2</sub>-Konzentration von 3000 ppm und 1050°C in Abhängigkeit der Verweilzeit dargestellt

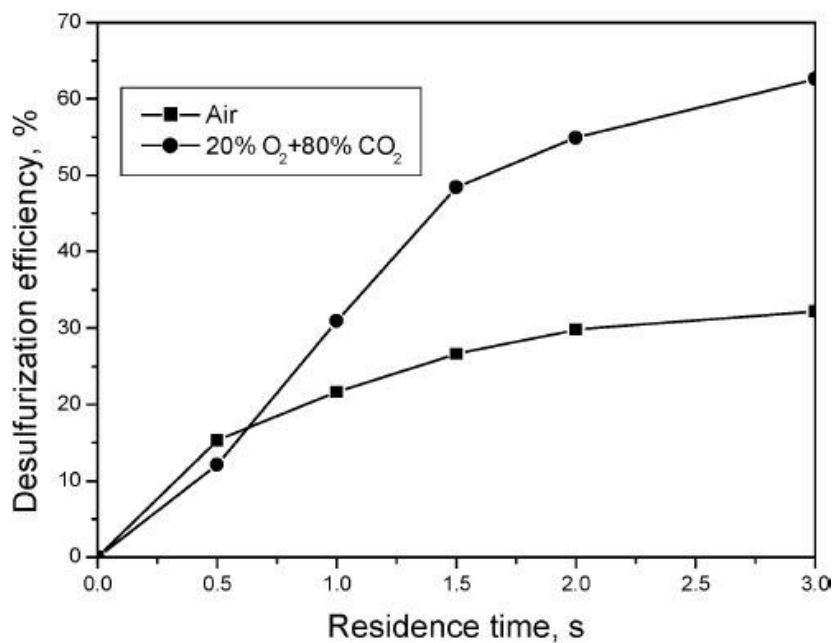


Abbildung 3-17: Entschwefelungseffizienz in Abhängigkeit der Verweilzeit (Chen, et al., 2006)

### 3.4.2.3 Einfluss des $\text{CO}_2$ -Partialdruckes auf den Reaktionsmechanismus mit Dolomit

Dolomit ist ein Doppelkarbonat, bestehend aus Kalzium und Magnesium ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). (Fuentes, et al., 1995) gibt zur Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte in Abhängigkeit von  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und Temperatur für  $\text{CaCO}_3$  Gleichung (Gl. 3-23) und für  $\text{MgCO}_3$  Gleichung (Gl. 3-24) an.

$$p_{\text{CO}_2} = 1,2 * 10^7 e^{-19130/T(K)} \quad [\text{atm}] \quad (\text{Gl. 3-23})$$

$$p_{\text{CO}_2} = 1,339 * 10^9 e^{-14145/T(K)} \quad [\text{atm}] \quad (\text{Gl. 3-24})$$

Daraus lassen sich die Verläufe der thermodynamischen Gleichgewichte graphisch darstellen und gegenüberstellen (Abbildung 3-18).

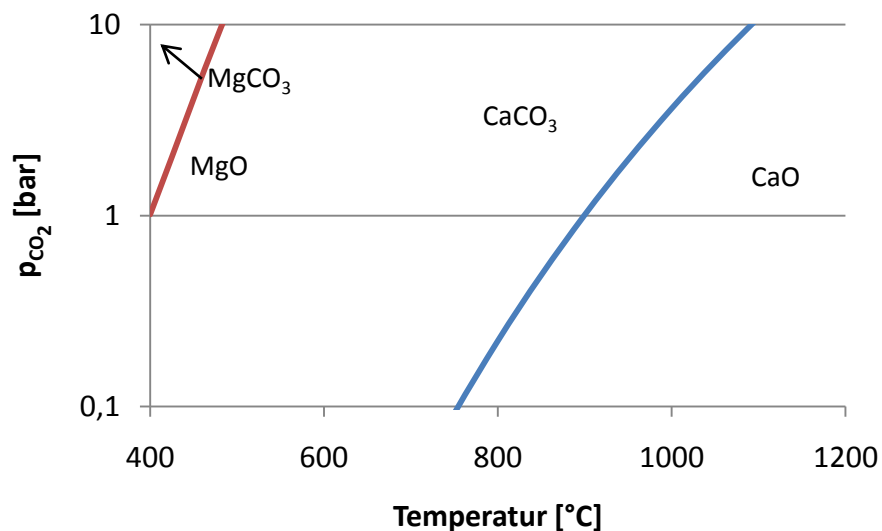
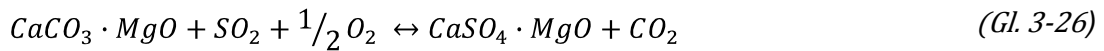


Abbildung 3-18: Gleichgewichtskurven für die Kalzinierung von  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$

Daraus ist ersichtlich, dass die Kalzinierung von Magnesiumkarbonat bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei Kalziumkarbonat einsetzt. Bei hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ( $p_{\text{CO}_2} \approx 1$  bar) kommt es bis zu einer Temperatur von ca.  $900^\circ\text{C}$  zur so genannten Halb-Kalzinierung (Gl. 3-25) und anschließend zur Sulfatierungsreaktion nach Gleichung (Gl. 3-26).



Nach (Fuertes, et al., 1995) weist der halbkalzinierte Dolomit eine höhere Porosität und höhere spezifische Oberfläche als unkalzinierter Kalkstein auf. Weiters zerfallen Dolomit-Partikel ( $d > 100 \mu\text{m}$ ) bei schneller Erhitzung in kleinere Fragmente, womit die Fläche für den Gas-Feststoffkontakt erhöht wird. Aufgrund dieser Tatsachen werden bei hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck mit Dolomit als Sorbentmaterial deutlich höhere Sulfatierungsraten als mit Kalkstein erreicht. Abbildung 3-19 vergleicht die Sulfatierungsraten von Dolomit und Kalkstein bei verschiedenen Temperaturen. Die Partikelgröße beträgt  $128 \mu\text{m}$ , die Versuchsatmosphäre setzt sich aus 2600 ppm  $\text{SO}_2$ , 3,6%  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  zusammen.

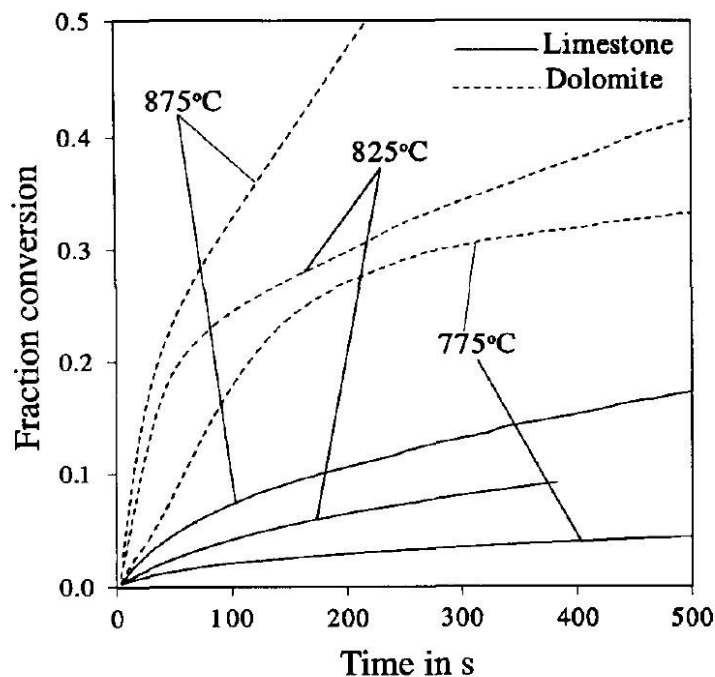


Abbildung 3-19: Vergleich der Sulfatierung zwischen Dolomit und Kalkstein bei hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck (Fuertes, et al., 1995)

### 3.4.2.4 Weitere Einflüsse auf die In-Situ-Entschwefelung

Die Bildung der  $\text{CaSO}_4$ -Schicht um das  $\text{CaO}$ - bzw.  $\text{CaCO}_3$ -Partikel führt dazu, dass nur ein Teil des Sorbents zur Bindung von  $\text{SO}_2$  ausgenutzt wird. Deshalb muss mehr Sorbentmaterial als theoretisch notwendig der Wirbelschicht zugeführt werden. Laut (Zevenhoven & Kilpinen, 2004) beläuft sich das notwendige Verhältnis von Ca zu S auf Werte von ca. 2 bis 4. Abbildung 3-20 veranschaulicht die Entschwefelungsraten in stationären Wirbelschichtfeuerungen und zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungen über der Temperatur bei unterschiedlichen Ca zu S Verhältnissen.

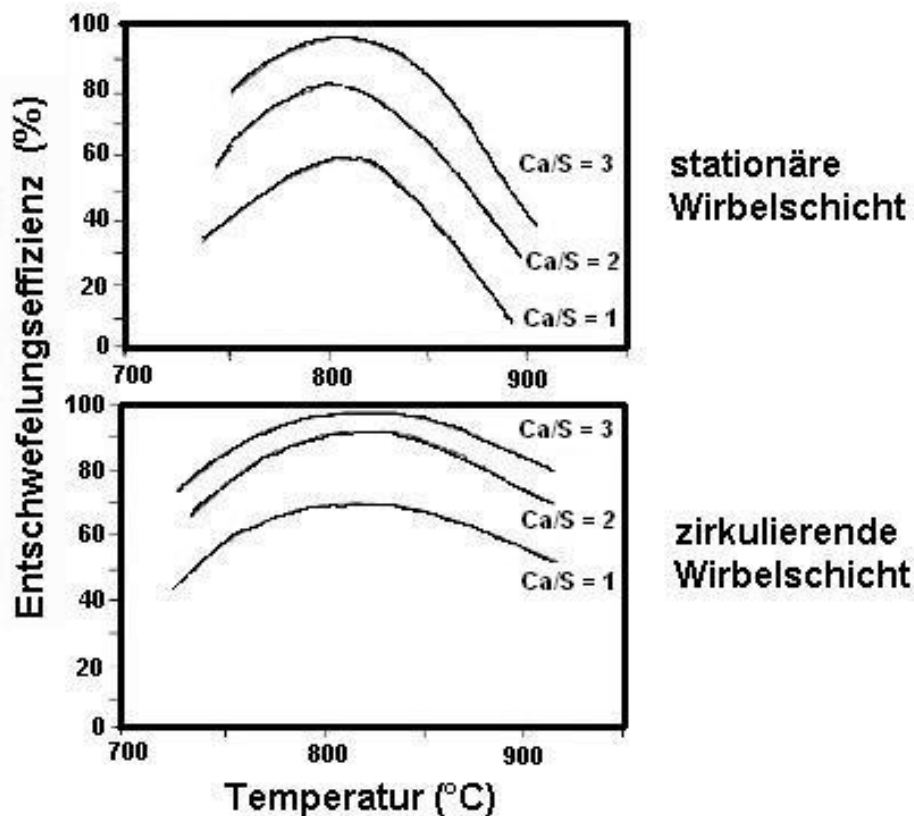


Abbildung 3-20: Entschwefelungsraten bei verschiedenen Ca zu S Verhältnissen über der Temperatur (Zevenhoven & Kilpinen, 2004)

Auch (Basu, 2006) geht davon aus, dass aufgrund der  $\text{CaSO}_4$ -Schicht ca. 40 bis 70% des Sorbents unverbraucht bleiben. Dies führt zu einem Anstieg der Anschaffungskosten für Kalkstein und der Deponiekosten für verbrauchtes Sorbentmaterial. (Basu, 2006) erwähnt weitere Effekte und Einflüsse auf das Entschwefelungsverhalten, die im Folgenden erläutert werden.

---

So ist eine Umkehrung der Sulfatierungsreaktion aufgrund hoher CO-Konzentrationen im unteren Bereich von Wirbelschichten möglich. Dabei wird das schwefelbindende  $\text{CaSO}_4$  reduziert und  $\text{SO}_2$  emittiert (Gl. 3-27).



Diese Reaktion läuft üblicherweise nur bei sehr hohen Temperaturen ab, ist allerdings genügend CO vorhanden, kann die Reaktion schon bei ca. 850°C ablaufen. Deshalb ist die gestufte Verbrennung, wie sie bei Wirbelschichten üblich ist, nicht förderlich für eine effiziente Schwefelbindung. Dieser Effekt kann allerdings durch die Erhöhung des Luft- bzw. Sauerstoffüberschusses wieder wettgemacht werden. Da die Sulfatierungsreaktion relativ langsam abläuft, ist eine ausreichende Verweilzeit des Rauchgases von großer Bedeutung für die Schwefelbindung. Diese Verweilzeit lässt sich mittels der Brennkammerhöhe und Fluidisierungsgeschwindigkeit leicht berechnen. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit in stationären Wirbelschichten führt zu einer Verkürzung der Verweilzeit, allerdings auch zu einem höheren Sorbentaustrag und dadurch wieder zu einer besseren Durchmischung des Gases mit dem Sorbent. Bei zirkulierenden Wirbelschichten, wo die  $\text{SO}_2$ -Bindung hauptsächlich über dem Bereich des Sekundärluft-Eintrags stattfindet, führt eine Erhöhung der Verweilzeit des Gases dazu, dass mehr  $\text{SO}_2$  durch CaO gebunden werden kann. Die Sulfatierungsrate von CaO ist aber proportional zur  $\text{SO}_2$ -Konzentration. Dies führt dazu, dass die Verbesserung der Schwefelbindung mit steigender Brennkammerhöhe exponentiell abnimmt. Somit bringt eine Erhöhung der Brennkammer nur geringe Steigerungen bezüglich Entschwefelungseffizienz. Speziell in zirkulierenden Wirbelschichten ist die Verweilzeit des Sorbentmaterials in der Zirkulationsschleife von ausschlaggebender Bedeutung. Eine lange Verweilzeit führt zu einer hohen bis hin zur maximalen Umwandlung zu  $\text{CaSO}_4$ . Das Erreichen einer solchen hohen Verweilzeit ist sehr stark von der Leistung des Zyklons abhängig. Je effizienter der Zyklon ist, desto feiner ist die minimale abgeschiedene Partikelgröße. Demzufolge können feine Partikel länger im System verbleiben. In stationären Wirbelschichten kann eine Rezirkulation der Flugasche zu einer Verlängerung der Verweilzeit führen. Auch die Partikelgröße des Sorbents hat einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten der In-Situ Entschwefelung. Wie bereits beschrieben, verbleibt ein beträchtlicher Teil des Partikels unverbraucht, da sich eine  $\text{CaSO}_4$ -Schicht um die Partikel bildet. Kleinere Partikel sind deshalb vorteilhaft, da verhältnismäßig weniger unverbrauchtes Kernmaterial überbleibt, als bei großen Partikeln. Die Partikel in zirkulierenden Wirbelschichten sind kleiner (100 bis 300  $\mu\text{m}$ ) als bei stationären Wirbelschichten (500 bis

1500  $\mu\text{m}$ ). Darum ist das notwendige Verhältnis von Ca zu S bei zirkulierenden Wirbelschichten auch kleiner als bei stationären Wirbelschichten. Weiters üben die Verteilung der Porengröße und Reaktivität des Kalksteins einen Einfluss auf das Entschwefelungsverhalten aus. So bieten Partikel mit feinen Poren eine große Oberfläche pro Gewichtseinheit Sorbent. Allerdings werden diese Poren von dem sich bildenden  $\text{CaSO}_4$  schnell verstopft. Große Poren wiederum erlauben einen tieferen Zugang ins Innere des Sorbentmaterials, bieten aber nicht so eine große Oberfläche. Ein gutes Sorbentmaterial sollte somit ein passendes Verhältnis zwischen kleinen und großen Poren haben sowie ein hohes Porenvolumen. Schließlich ist auch die Brennstoffcharakteristik nicht zu vernachlässigen, denn das zum Teil in Kohlen gebundene CaO kann auch zu einer Erhöhung der Entschwefelungsrate führen.

### 3.4.2.5 Bewertung der Entschwefelungswirkung

Nach (Effenberger, 1999) hat sich zur Bewertung der Entschwefelungswirkung der Entschwefelungsgrad  $\eta_E$  bewährt (Gl. 3-28).

$$\eta_E = \frac{SO_{2\ oA} - SO_{2\ mA}}{SO_{2\ oA}} = 1 - \frac{SO_{2\ mA}}{SO_{2\ oA}} \quad [-] \quad (\text{Gl. 3-28})$$

Als Bezugsbasis wird der theoretische Schwefeldioxid-Gehalt im Rauchgas aus der Verbrennungsrechnung herangezogen. Dabei muss aber die Eigenbindungsfähigkeit des Brennstoffes aufgrund von CaO-Anteilen in der Asche berücksichtigt werden. Der Eigeneinbindungsgrad  $\eta_{EE}$  definiert sich nach Gleichung (Gl. 3-29)

$$\eta_{EE} = \frac{SO_{2\ th} - SO_{2\ oA}}{SO_{2\ th}} = 1 - \frac{SO_{2\ oA}}{SO_{2\ th}} \quad [-] \quad (\text{Gl. 3-29})$$

Somit kann nun der Entschwefelungsgrad mit Berücksichtigung der Eigeneinbindung wie folgt angegeben werden (Gl. 3-30):

$$\eta_E = 1 - \frac{SO_{2\ mA}}{(1 - \eta_{EE}) * SO_{2\ th}} \quad [-] \quad (\text{Gl. 3-30})$$

---

Aus dem Ca/S-Verhältnis nach Gleichung (Gl. 3-31) kann der notwendige Additivmassenstrom berechnet werden.

$$\frac{Ca}{S} = \frac{\dot{m}_A * CaO}{\dot{m}_B * S} * \frac{M_S}{M_{CaO}} * \frac{1}{(1 - \eta_{EE})} \quad [-] \quad (Gl. 3-31)$$

$SO_{2\ oA}$  ....  $SO_2$ -Konzentration im Rauchgas ohne Additivzugabe

$SO_{2\ mA}$  ....  $SO_2$ -Konzentration im Rauchgas mit Additivzugabe

$SO_{2\ th}$  .... Theoretische  $SO_2$ -Konzentration im Rauchgas

$S$  .... Gesamtschwefel im Brennstoff

$\dot{m}_B$  .... Brennstoffmassenstrom

$\dot{m}_A$  .... Additivmassenstrom

$CaO$  ....  $CaO$ -Gehalt des Additivs

$M_S$  .... Molmasse von Schwefel

$M_{CaO}$  .... Molmasse von  $CaO$

## 4 Versuchsanlage

Die Versuchsanlage am Institut für Wärmetechnik ist im Zuge des Projektes „Oxifluid“ entstanden. Zweck der Anlage ist die Untersuchung von Agglomerations- und Verschmutzungsverhalten von neuen biogenen Brennstoffen bzw. von Ersatzbrennstoffen, welche den Einsatz in der thermischen Energieumwandlung in Wirbelschichtfeuerungen finden könnten. Bei der Konstruktion der Anlage lag das Augenmerk auf geringer Baugröße und einfachem Aufbau, um den Konstruktionsaufwand sowie den Aufwand für spätere Versuche so gering wie möglich zu halten.

### 4.1 Bestehende Anlage

Um die oben geforderten Bedingungen zu erfüllen, wurde die Anlage als stationäre Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab ausgeführt. Abbildung 4-1 zeigt ein 3-D Modell der bestehenden Versuchsanlage. Weiters ist in Abbildung 4-2 eine Schnittdarstellung mit Beschreibung der Komponenten abgebildet.

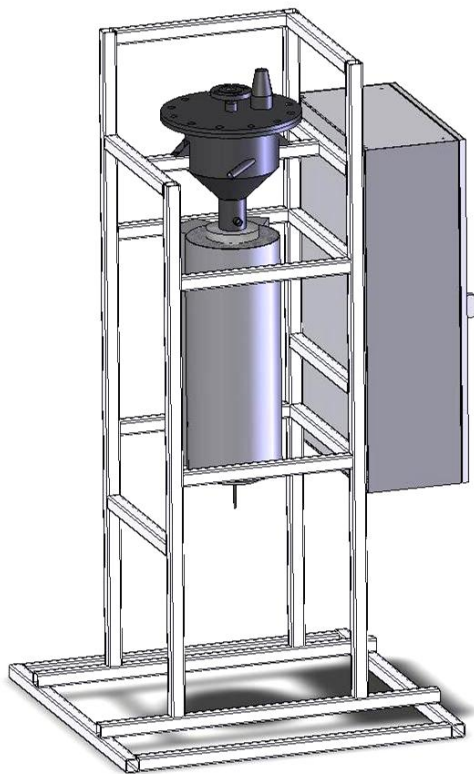


Abbildung 4-1: 3-D Modell der bestehenden Anlage



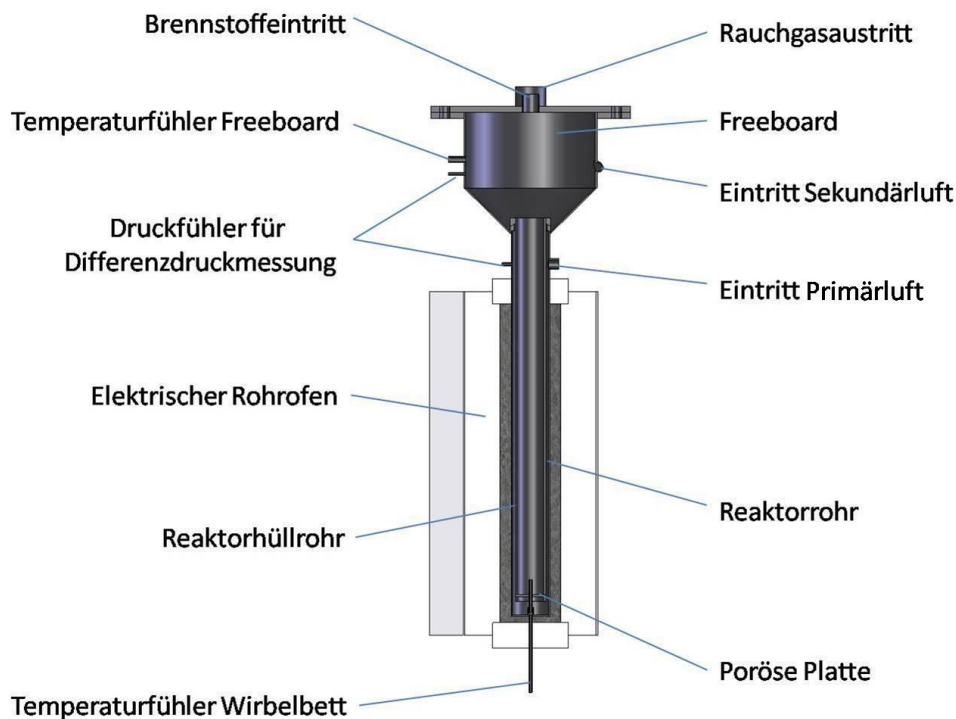
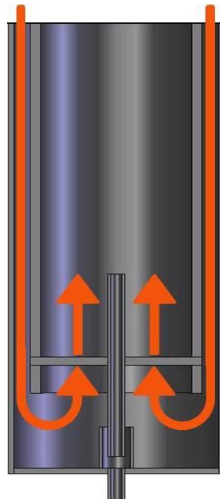


Abbildung 4-2: schematischer Aufbau der Versuchsanlage

Die Bestimmung der Betriebsgeschwindigkeit erfolgte nach Michel (Michel, 1992). Aus dieser Betriebsgeschwindigkeit ergibt sich, multipliziert mit der Querschnittsfläche des Reaktorrohres, ein Primärluftvolumenstrom, der je nach Sauerstoffgehalt den Brennstoffeintrag in die Wirbelschicht und somit die Feuerungsleistung der Anlage bestimmt. Die Verbrennung von Holzpellets mit Quarzsand GS 27 diente dabei als Referenz zur Auslegung der Anlage. Bei einem gegebenen Bettdurchmesser von 60,3 mm ergab sich eine Betriebsgeschwindigkeit von 0,2 m/s. Beispielsweise entspricht diese Geschwindigkeit bei einer Betttemperatur von 800°C einem Luftvolumenstrom von ca. 34 l/min. Aufgrund der Änderung der Dichte der Luft mit der Temperatur verringert sich der Volumenstrom dafür am Primärlufteintritt auf ca. 9 l/min. Als Anfahrhilfe für die Brennkammer wurde ein elektrischer Rohrofen mit einer Leistung von 3 kW installiert. Dieser Rohrofen dient weiters zur Einstellung und Stabilisierung der gewünschten Betttemperatur, da die Feuerungsleistung des Brennstoffes alleine nicht ausreicht, um die Temperatur zu halten. Die Primärluft wird über einen Ringspalt, der sich zwischen Reaktorhüllrohr und Reaktorrohr ergibt, dem Wirbelbett zugeführt (siehe Abbildung 4-3).



**Abbildung 4-3: Strömungsführung durch Ringspalt**

Als Düsenboden dient dabei eine poröse Platte aus Sintermetall. Durch die Platzierung des Primärlufteintritts am oberen Ende des Rohrofens wird das im Ringspalt strömende Gas vorgeheizt, wodurch sich eine annähernd konstante Temperaturverteilung über die Betthöhe ergibt. Sekundärluft kann über das Freeboard zugeführt werden und bietet die Möglichkeit einer Luftstufung in der Brennkammer. Dadurch lassen sich im Wirbelbett bei Bedarf understöchiometrische Bedingungen realisieren. Die Regelung der Primärluftzufuhr erfolgt über einen Massflow-Controller der Firma Bronkhorst. Die Sekundärluftzufuhr wird über einen Luftstromsensor der Firma Honeywell in Kombination mit einem Proportionalventil geregelt. Dabei können bis zu 42 l/min Primärluft und bis zu 200 l/min Sekundärluft der Brennkammer zugeführt werden. Mittels Thermoelementen im Bereich des Wirbelbettes und des Freeboards können die dort herrschenden Temperaturen überwacht werden. Weiters kann über zwei Drucksensoren, die auf Höhe des Primärlufteintrittes bzw. im Freeboard positioniert sind, der Druckverlust im Wirbelbett kontrolliert werden. Die Werte dieser Sensoren geben Aufschluß über den Zustand des Wirbelbettes (Festbett, Wirbelbett, Austrag aus Wirbelschicht).

Die Erfassung der Messwerte sowie die Steuerung der Anlage wird vom I/O-System X20 der Firma B&R übernommen. Darin sind I/O-Schnittstellen, Schaltlogik, Berechnungen zur Prozeßüberwachung sowie die Visualisierung integriert. Programmcodes werden mittels Structured Text in die Anlage implementiert. Als Schnittstelle zwischen Mensch und Anlage dient dabei ein Touch-Panel, welches im Schaltschrank für die Steuerungsmodule integriert ist.

### 4.1.1 Berechnung Brennstoffmassenstrom

Mit der gewählten Betriebsgeschwindigkeit, die nach unten durch die Lockerungsgeschwindigkeit und nach oben durch den beginnenden Feststoffaustrag begrenzt wird, ergibt sich ein Luft- bzw. Gasvolumenstrom durch die Wirbelschicht. Dieser Volumenstrom kann durch die Multiplikation mit der Dichte der Luft bzw. des Gases zu einem Massenstrom ( $\dot{m}_L$ ) erweitert werden. Daraus lässt sich unter Kenntnis des Luftbedarfs ( $L$ ) der Brennstoffmassenstrom nach der einfachen Beziehung (Gl. 4-1) berechnen.

$$\dot{m}_B = \frac{\dot{m}_L}{L} \quad \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad (\text{Gl. 4-1})$$

Im Folgenden werden die nötigen Voraussetzungen und Schritte zur Berechnung des Brennstoffmassenstromes erläutert. Es wird dabei von einer vollständigen und vollkommenen Verbrennung ausgegangen.

Zur Berechnung des Brennstoffmassenstroms ist zuerst die Kenntnis der Brennstoffzusammensetzung nötig. Als Versuchsbrennstoff wird Braunkohle der Firma MIBRAG aus Deutschland verwendet. In Tabelle 4-1 ist die Zusammensetzung dieses Brennstoffes laut Elementaranalyse aufgelistet. Die Elementaranalyse gibt Massenanteile der im Brennstoff enthaltenen Elemente an. Dabei werden der Feuchtigkeitsgehalt des Brennstoffes als Wasseranteil  $w$  und der Anteil nichtbrennbarer Bestandteile als Ascheanteil  $a$  gekennzeichnet. Als Schwefelgehalt wird der Gesamtschwefel angegeben.

**Tabelle 4-1: Zusammensetzung Braunkohle in Massenanteilen**

	<i>c</i>	<i>h</i>	<i>o</i>	<i>n</i>	<i>s</i>	<i>w</i>	<i>a</i>
<i>Massenanteile</i>							
<i>in kg/kg</i>	0,571	0,048	0,152	0,006	0,035	0,027	0,161

Erster Schritt ist die Berechnung der benötigten stöchiometrischen Sauerstoffmenge für die Verbrennung. Unter Annahme vollständiger Verbrennung geschieht dies nach (Joos, 2006) mittels Gleichung (Gl. 4-2) Hierbei ist der im Brennstoff enthaltene Sauerstoff bereits berücksichtigt und es ergibt sich die benötigte Sauerstoffmenge in kmol Sauerstoff je kg Brennstoff.

$$O_{2 \text{ stöch}} = \left( \frac{c}{M_C} + \frac{1}{2} * \frac{h}{M_{H_2}} + \frac{s}{M_S} - \frac{o}{M_{O_2}} \right) \quad \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{kg}} \right] \quad (\text{Gl. 4-2})$$

Durch Einsetzen der jeweiligen Molmassen (Tabelle 4-2) ergibt sich folgende Zahlenwertgleichung (Gl. 4-3):

$$O_{2 \text{ stöch}} = \left( \frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{32} \right) \quad \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{kg}} \right] \quad (\text{Gl. 4-3})$$

**Tabelle 4-2: Molmassen der Bestandteile des Brennstoffes und des Rauchgases**

	$M_C$	$M_{H_2}$	$M_{O_2}$	$M_S$	$M_{N_2}$	$M_{CO_2}$	$M_{H_2O}$	$M_{SO_2}$
<i>Molmassen in kg/kmol</i>	12	2	32	32	28	44	18	64

Um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten, wird ein Überschuss an Sauerstoff dem Brennraum zugeführt. Der Zusammenhang zwischen zugeführtem Sauerstoff und notwendigem Sauerstoff lässt sich über das Sauerstoffverhältnis  $\lambda$  berechnen. (Gl. 4-4)

$$\lambda = \frac{O_2}{O_{2 \text{ stöch}}} \quad [-] \quad (\text{Gl. 4-4})$$

Somit ergibt sich der dem Brennraum zugeführte Sauerstoff nach Gleichung (Gl. 4-5) zu

$$O_2 = \lambda * O_{2 \text{ stöch}} \quad \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{kg}} \right] \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Durch Multiplikation mit der molaren Masse des Sauerstoffs kann der zugeführte Sauerstoff in kg Sauerstoff pro kg Brennstoff ausgedrückt werden (Gl. 4-6).

$$O_2 = \lambda * O_{2 \text{ stöch}} * M_{O_2} \quad \left[ \frac{kg}{kg} \right] \quad (Gl. 4-6)$$

Der Luftbedarf in kg Luft pro kg Brennstoff variiert je nach Sauerstoffanteil  $\zeta_{O_2}$  der in der Luft enthalten ist und errechnet sich nach Gleichung (Gl. 4-7) zu

$$L = \frac{O_2}{\zeta_{O_2}} \quad \left[ \frac{kg}{kg} \right] \quad (Gl. 4-7)$$

Um den Brennstoffmassenstrom zu erhalten, ist noch die Kenntnis des Luftstroms nötig. Aus der Betriebsgeschwindigkeit der Wirbelschicht und dem Bettquerschnitt kann der Volumenstrom, der durch die Wirbelschicht strömt, berechnet werden. Daraus lässt sich durch Multiplikation mit der Dichte des Fluides der Massenstrom berechnen (Gl. 4-8).

$$\dot{m}_L = \dot{V}_L * \rho_L \quad \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad (Gl. 4-8)$$

Nun kann der Brennstoffmassenstrom nach Gleichung (Gl. 4-9) bestimmt werden.

$$\dot{m}_B = \frac{\dot{m}_L}{L} \quad \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad (Gl. 4-9)$$

$O_{2 \text{ stöch}}$	....	<i>Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf</i>
$O_2$	....	<i>Sauerstoffbedarf</i>
$\lambda$	....	<i>Sauerstoffverhältnis</i>
$L$	....	<i>Luftbedarf</i>
$\zeta_{O_2}$	....	<i>Massenanteil Sauerstoff in Luft bzw. Gas</i>
$\dot{m}_L$	....	<i>Luftmassenstrom</i>
$\dot{V}_L$	....	<i>Luftvolumenstrom</i>
$\rho_L$	....	<i>Dichte von Luft</i>

Um bei gegebener Betriebsgeschwindigkeit unterstöchiometrische bzw. überstöchiometrische Bedingungen zu schaffen, wird der Brennstoffmassenstrom in die Brennkammer erhöht bzw. verringert. In Abbildung 4-4 ist der Brennstoffmassenstrom in Abhängigkeit von Lambda bei verschiedenen Betttemperaturen dargestellt. Dabei beträgt die Bettgeschwindigkeit 0,6 m/s.

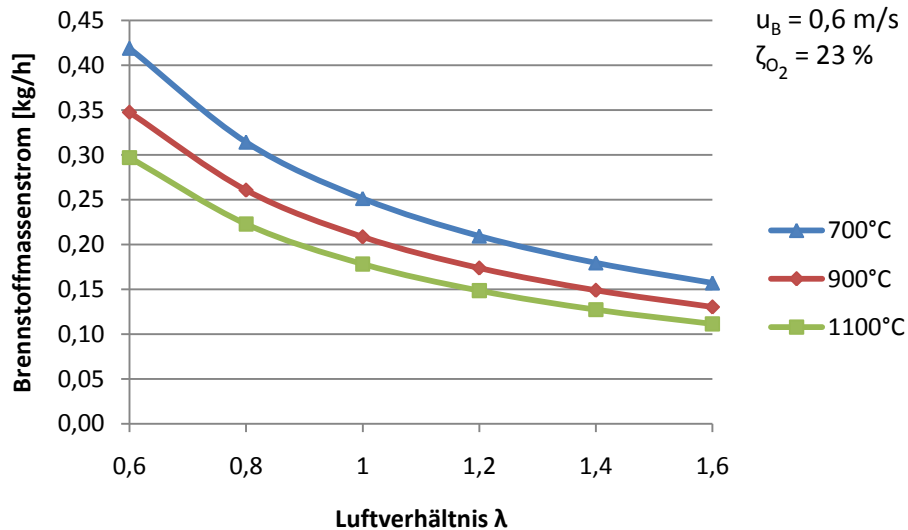


Abbildung 4-4: Verlauf des Brennstoffmassenstromes in Abhängigkeit vom Luftverhältnis bei verschiedenen Betttemperaturen

Der Brennstoffmassenstrom ist weiters von der Bettgeschwindigkeit  $u_B$  abhängig. Dies ist in Abbildung 4-5 bei verschiedenen Temperaturen und einem Lambda von 1,5 dargestellt.

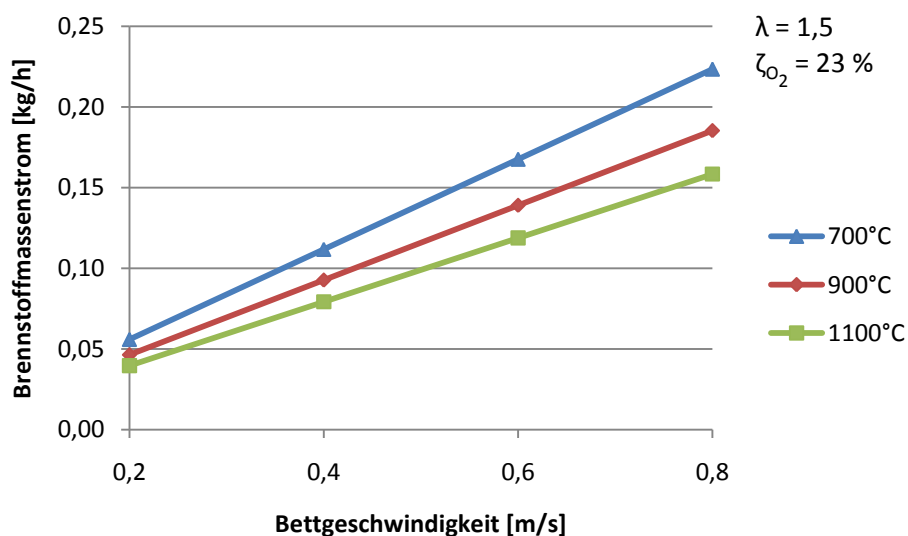


Abbildung 4-5: Verlauf des Brennstoffmassenstromes in Abhängigkeit der Bettgeschwindigkeit

Je nach Betriebsparameter bewegt sich der Brennstoffmassenstrom im Bereich von ca. 0,05 kg/h bis ca. 0,5 kg/h. Das ergibt mit dem Heizwert der Braunkohle von 22547 kJ/kg eine Feuerungsleistung von 0,3 bis 3 kW.

## 4.2 Erweiterung der Anlage

Die Anlage musste für die geplanten Versuche erweitert und modifiziert werden. Die Haupte Erweiterungen sind der Brennstoffförderer und die Gasmischung sowie die programmtechnische Erweiterung zur Durchführung der Versuche und der Visualisierung der Prozessparameter am Touch-Panel der Anlage. Weiters wurde die Messtechnik für die SO<sub>2</sub>-Messung installiert. In den folgenden Abschnitten werden die genannten Punkte genauer beschrieben und erläutert. Zusätzlich wird noch auf kleinere Umbauten und Erweiterungen, die speziell für die SO<sub>2</sub>-Messung notwendig waren, eingegangen.

### 4.2.1 Brennstoffförderer

Der bei den Entschwefelungsversuchen verwendete Brennstoff war die oben genannte Braunkohle. Die Korngröße wurde durch Aussieben auf ca. 4-5 mm limitiert, damit ein zu großer Brennstoffeintrag durch zu große Kohlestücke vermieden wird. Eine wesentliche Anforderung an den Brennstoffförderer war eine gute Dosierbarkeit des Brennstoffes, um eine vollständige Verbrennung des Brennstoffes zu gewährleisten. Weiters waren kostengünstiger und einfacher Aufbau des Fördersystems gefragt. Deshalb fiel die Wahl auf einen Schneckenförderer, der den Brennstoff von oben durch einen Fallschacht in die Brennkammer einbringt.

In der Norm DIN 15201 sind Schneckenförderer als „Stetigförderer, bei denen ein rotierender, schraubenförmiger, durchgehender oder unterbrochener Körper (Schnecke) das Fördergut waagrecht, geneigt oder senkrecht fördert“ definiert. Das Fördergut wird also durch die Schnecke in einem Rohr vorwärts bewegt. Zusätzliche Vorteile dieses Systems sind die einfache Wartung, der kleine Transportquerschnitt, die Fördergutauf- und -abgabe an beliebiger Stelle und die Möglichkeit, das System nach außen hin abzuschließen, um eventuelle Staubbelastungen zu vermeiden. Geringe Störanfälligkeit und ein Mischeffekt während der Gutförderung sind ebenfalls als Vorteile zu werten. Nachteilig wirken sich vor allem der hohe Energieverbrauch und die Verstopfungsgefahr sowie ein fördergutabhängiger

Verschleiß von Schnecke und Rohr aus. Förderschnecken werden in der Regel von Getriebemotoren angetrieben. (Martin, et al., 2007), (Martin, 2006)

#### 4.2.1.1 Konstruktion

Grundsätzlich erfolgte die Auslegung der Förderschnecke nach DIN 15261. Der Schneckendurchmesser und die Schneckensteigung liegen bei 39 mm bzw. 32 mm und sind deutlich zu groß für die vorhandenen Kohlebrennstoffe. Kleinere Ausführungen sind allerdings nicht erhältlich. Der geförderte Massenstrom durch die Schnecke errechnet sich nach Gleichung (Gl. 4-10).

$$\dot{m}_F = \frac{D^2 * \pi}{4 * 60} * s * \varphi * n * k * \rho_s \quad \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad (Gl. 4-10)$$

$\dot{m}_F$	....	Fördermassenstrom der Schnecke
$D$	....	Außendurchmesser Schnecke
$s$	....	Schneckensteigung
$\varphi$	....	Füllungsgrad
$n$	....	Drehzahl der Schnecke
$k$	....	Minderungsfaktor für geneigten Transport
$\rho_s$	....	Schüttdichte des Fördergutes

Der Füllungsgrad  $\varphi$  ist das Verhältnis aus tatsächlichen Transportvolumen zu theoretischen Transportvolumen. Nach Martin (Martin, 2006) kann der Füllungsgrad für Rohr-Schneckenförderer für kurze Entfernungen mit 1 angenommen werden. Der Minderungsfaktor  $k$  für den geneigten Transport ist in der Literatur nur bis zu einer Schneckenneigung von 25° angegeben. Für eine waagrechte Lage des Förderers liegt  $k$  bei 1. Die Abnahme des Wertes folgt einem linearen Verlauf und erreicht bei einer Neigung von 25° den Wert 0,5. Aus Platzgründen und in Bezug auf einfache Bedienung des Brennstoffförderers wird dieser mit einer Neigung von 45° ausgeführt. Eine Extrapolation von  $k$  würde dabei den Wert 0,1 ergeben, was bedeuten würde, dass nur noch 10 % des ursprünglichen Massenstromes gefördert werden. Deshalb ist von einem höheren Wert auszugehen. Für die weitere Auslegung des Brennstoffförderers wurde mit einem  $k$  von 0,3



gerechnet. Die Schüttdichte  $\rho_s$  des Brennstoffes wurde durch Wiegeversuche ermittelt und ergab sich zu  $620 \text{ kg/m}^3$ .

Nun kann durch Umformen der Gleichung (Gl. 4-10) und durch Einsetzen des in Abschnitt 4.1.1 berechneten Brennstoffmassenstroms die notwendige Schneckendrehzahl berechnet werden (Gl. 4-11)

$$n = 4 * 60 * \frac{\dot{m}_B}{D^2 * \pi * s * \varphi * k * \rho_s} \quad \left[ \frac{1}{\text{min}} \right] \quad (\text{Gl. 4-11})$$

Nach Martin (Martin, 2006) lässt sich die nötige Antriebsleistung für die Förderschnecke nur schwer bestimmen, da die einzelnen Reibbeiwerte nicht exakt ermittelbar sind. Deshalb wird zur Auslegung auf Erfahrungswerte zurückgegriffen. Es wird mit dem Verschiebebeiwert  $\lambda$  bzw. der Gesamtreibungszahl  $\mu_{ges}$  gearbeitet. Für steile bis senkrechte Förderung gibt Martin (Martin, et al., 2007) Werte für  $\mu_{ges}$  von 4 bis 8 an. Die Antriebsleistung errechnet sich nach Gleichung (Gl. 4-12) zu

$$P = \frac{\dot{m}_B * g * (L * \mu_{ges} + H)}{\eta_A} \quad [W] \quad (\text{Gl. 4-12})$$

$P$	....	Antriebsleistung
$g$	....	Erdbeschleunigung
$L$	....	Förderlänge
$H$	....	Förderhöhe
$\mu_{ges}$	....	Gesamtreibungszahl
$\eta_A$	....	Antriebswirkungsgrad

Die Gesamtreibungszahl wurde mit 6 und der Antriebswirkungsgrad mit 0,7 angenommen. Mit einer Förderlänge von 0,38 m und einer Förderhöhe von 0,27 m ergibt sich bei dem maximalen Brennstoffmassenstrom von 0,5 kg/h eine Antriebsleistung von 0,005 Watt.

Als Antriebseinheit wurde ein bereits am Institut für Wärmetechnik vorhandener Asynchronmotor mit Planetengetriebe der Firma Lenze eingebaut. Dieser Motor weist eine Leistung von 75 Watt auf. Die Motordrehzahl von 1350 1/min bei 50 Hz wird durch das

Planetengetriebe auf 8 1/min herabgesetzt. Weiters ist bei der Antriebseinheit ein Frequenzumrichter installiert, der es ermöglicht die Drehzahl stufenlos zu regeln. Das Planetengetriebe erlaubte es, auf eine Lagerung der Schneckenwelle zu verzichten, da die auftretenden Axialkräfte deutlich unter der Belastungsgrenze des Getriebes liegen. Somit konnte die Welle frei pendelnd im Förderrohr verbaut werden, was den Vorteil mit sich bringt, dass die Gefahr des Verklemmens von Kohlestücken durch eine gewisse Nachgiebigkeit der Schneckenwelle verringert wird. Für den tatsächlichen Fall einer Verklemmung wurde ein Abscherstift vorgesehen, um eine Beschädigung der Antriebseinheit zu vermeiden.

Der Brennstoffspeicher wurde so ausgelegt, dass bei einem Brennstoffbedarf von 0,3 kg/h eine Betriebsdauer der Anlage von ca. 12 Stunden möglich ist. Mittels Schüttversuchen wurde der Böschungswinkel des Brennstoffes ermittelt und dementsprechend wurde die Geometrie des Einlauftrichters so gewählt, dass keine Brückenbildung im Speicher auftritt. Die Dosierung des Brennstoffes zur Förderschnecke geschieht durch zwei Quetschventile, die im Schleusenbetrieb arbeiten. Dadurch wird auch eine Abdichtung des Systems nach außen gewährleistet. Um einen Rückbrand in die Förderschnecke zu verhindern, wird das Förderrohr mit Stickstoff durchspült. Weiters überwacht ein Temperaturfühler die Temperatur im Förderrohr. Vorschweißflansche ermöglichen die Montage der Brennstofffördereinheit an der Brennkammer. In Abbildung 4-6 ist die Konstruktion des Brennstoffförderers als Schnittmodell mit Beschreibung der Komponenten dargestellt, weiters ist in Abbildung 4-7 ein Modell der Anlage mit montiertem Brennstoffförderer dargestellt.

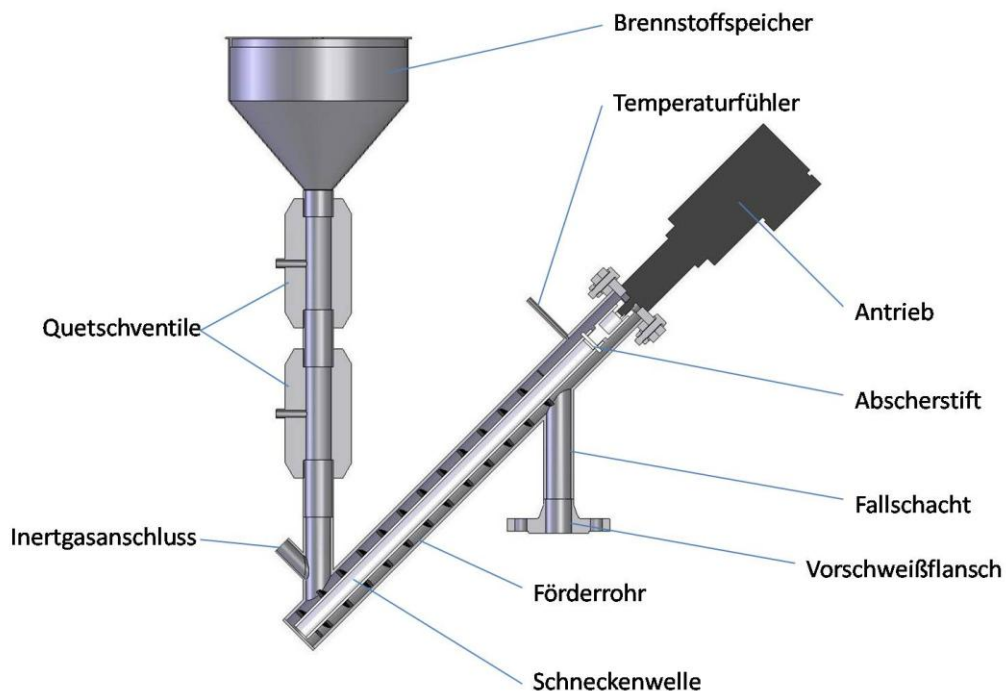


Abbildung 4-6: Brennstoffförderer

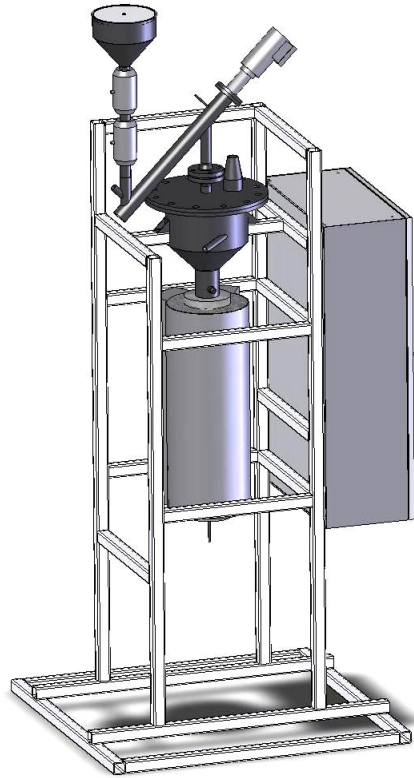


Abbildung 4-7: 3-D Modell mit Brennstoffförderer

#### 4.2.1.2 Bestimmung des tatsächlichen Brennstoffmassenstromes

Die Ermittlung des tatsächlichen Brennstoffmassenstromes geschah durch Ausliterungsversuche. Um eine bestimmte Schneckendrehzahl, die nach Gleichung (Gl. 4-11) berechnet wurde, einstellen zu können, musste zuerst die entsprechende Frequenz am Frequenzumrichter berechnet werden. Bei einer Frequenz von 50 Hz beträgt die Drehzahl des Schneckenantriebes 8 Umdrehungen pro Minute. Somit kann die für eine beliebige Drehzahl einzustellende Frequenz nach Gleichung (Gl. 4-13) berechnet werden.

$$f = \frac{50}{8} * n = 6,25 * n \quad [\text{Hz}] \quad (\text{Gl. 4-13})$$

In einem ersten Schritt zur Bestimmung des Massenstromes wurde der Brennstoff für die Dauer von einer Minute in einen Messbehälter gefördert und dieser anschließend abgewogen. Dieser Vorgang wurde bei 33,3 Hz, 66,6 Hz und 100 Hz jeweils dreimal wiederholt. Aus den daraus gewonnenen Daten konnte ein linearer Zusammenhang

---

zwischen Brennstoffmassenstrom und Frequenz festgestellt werden. Im nächsten Schritt wurde Brennstoff bei einer Frequenz, die einer für die Versuche relevanten Drehzahl entspricht, gefördert. Die Dauer betrug dabei eine Stunde. Somit konnte mit Hilfe des zuvor ermittelten linearen Zusammenhanges die Beziehung zwischen Brennstoffmassenstrom und Frequenz nach Gleichung (Gl. 4-14) aufgestellt werden.

$$\dot{m}_B = c * f \quad \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad (Gl. 4-14)$$

Daraus konnte die Konstante  $c$  durch Division von Brennstoffmassenstrom durch die Frequenz berechnet werden. Diese Konstante wird für die Programmierung der Antriebseinheit benötigt und ergab sich für den vorliegenden Brennstoff zu  $1,235 * 10^{-5}$  kg.

Der so ermittelte Brennstoffmassenstrom konnte mit der entsprechenden Drehzahl in Gleichung (Gl. 4-11) eingesetzt werden und durch Umstellen der Gleichung der Minderungsfaktors  $k$  für den geneigten Transport berechnet werden. Dabei ergab sich ein Wert von 0,2, welcher recht gut mit dem zuvor angenommenen Wert übereinstimmt.

## 4.2.2 Gasmischung

Da die Versuchsanlage über keine Einrichtung zur Rauchgasrezirkulation verfügt, werden Oxyfuel-Bedingungen dadurch realisiert, dass die Primärluft bzw. Sekundärluft oxyfuel-typische Zusammensetzungen aufweisen. Dazu werden die Komponenten  $CO_2$ ,  $O_2$  und  $N_2$  jeweils aus Gasflaschen durch Schwebekörperdurchflussmesser geleitet, an denen die gewünschte Zusammensetzung mittels Nadelventilen eingestellt werden kann.

## 4.2.3 Rauchgasanalyse

Die Geräte zu Rauchgasanalyse wurden von der Firma AE&E zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um ein Messgerät Ultramat 5 von Siemens auf NDIR Basis und einer Saugpumpe mit beheiztem Entnahmeschlauch. Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen des NDIR Verfahrens kurz vorgestellt sowie auf technische Richtlinien bezüglich Probenentnahme, -aufbereitung und -transport eingegangen. Anschließend wird die Umsetzung der Richtlinien an der Versuchsanlage beschrieben.

#### 4.2.3.1 Nicht dispersives Infrarot Verfahren (NDIR)

Diese Verfahren nutzen als Messeffekt die Absorption infraroter Strahlung durch heteroatomige, nichtelementare Gase. Heteroatomige Gase sind Gase, deren Moleküle aus unterschiedlichen Atomen zusammengesetzt sind (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, CH<sub>4</sub>, usw.). Jedes dieser Gase absorbiert die infrarote Strahlung in einem für das Gas charakteristischen Wellenlängenbereich. Es findet keine spektrale Zerlegung der von der Strahlungsquelle ausgehenden Infrarotstrahlung statt (nicht dispersiv). Das IR-Licht durchstrahlt die parallel angeordneten Mess- und Vergleichsküvetten. Letztere ist mit einem nichtabsorbierenden Gas gefüllt. Anschließend gelangen beide Teilstrahlen jeweils in eine abgeschlossene Detektorkammer, die mit dem Gas gefüllt ist, das nachgewiesen werden soll (Prinzip der positiven Filterung). Je nach Vorabsorption der Strahlung in der Messküvette erwärmt sich das Gas in der Detektorkammer durch Absorption unterschiedlich stark und dehnt sich aus. Diese Ausdehnung des Füllgases wird mit einem Membrankondensator oder einem Mikroströmungsfühler in ein elektrisches Signal umgewandelt. (Rodler, et al., 2007), (Oelichmann, 1994) Abbildung 4-8 zeigt den schematischen Aufbau eines NDIR Photometers.

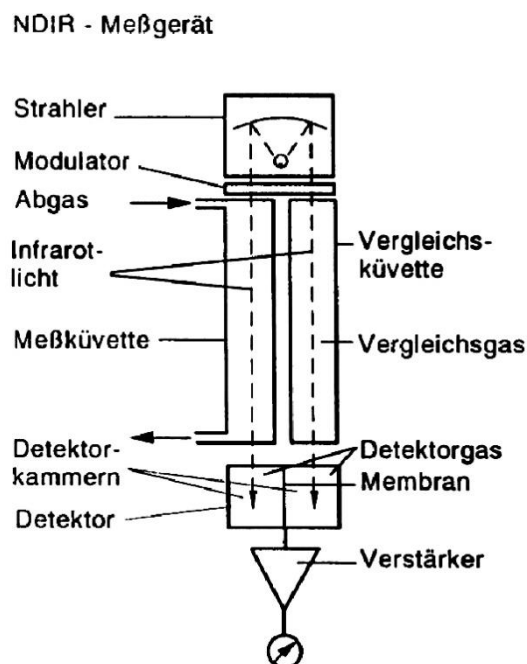


Abbildung 4-8: schematischer Aufbau eines NDIR Photometers

#### 4.2.3.2 Probenentnahme, -aufbereitung und -transport

Um die Zusammensetzung eines Rauchgases aus einem Verbrennungsprozess bestimmen zu können, ist die Entnahme einer kleinen Rauchgasmenge - der Probe - aus dem Rauchgasstrom notwendig. Erst diese Probe wird der Analyse unterzogen und gibt Auskunft über Art und Anteil der Probenbestandteile. Die an der Probe ermittelten Analyseergebnisse werden als die Zusammensetzung des Rauchgases angesehen. Diese Gleichsetzung ist allerdings problematisch, da sich bereits durch die Probeentnahme die Zusammensetzung ändern kann. Häufig kann die Probe in dem Zustand, in dem sie vom Prozess entnommen wurde, nicht analysiert werden und muss deshalb vorbereitet oder aufbereitet werden, wodurch zusätzlich Veränderungen der Probe eintreten können. Um die Abweichungen möglichst gering zu halten, müssen Probenentnahmestelle, Probenaufbereitung und Probentransport sorgfältig ausgewählt werden. Die Entnahmestelle ist nach folgenden Fragestellungen zu wählen:

- Ist die benötigte Information dort zu erhalten, ist der Ort verfahrenstechnisch richtig?
- Sind chemische Reaktionen oder Mischvorgänge dort vollständig abgeschlossen?

Die Probenentnahme selbst erfolgt mit einem Rohr, das als „Sonde“ in den Rauchgasstrom eingeführt wird. Die Länge des Sondenrohres wird so gewählt, dass die Mündung tief genug in den Rauchgasstrom eintaucht. Dadurch wird gewährleistet, dass die Probe aus einem unbeeinflussten Teil des Rauchgasstromes gezogen wird. (Oesterle, 1994) In der Regel ist die Mündung des Sondenrohres schräg geschnitten und das Mündungsobal von der Strömung abgewandt. In Abbildung 4-9 ist die einfachste Ausführung einer Probenentnahmesonde dargestellt. Weitere Bauformen sind in (Oesterle, 1994) ersichtlich.

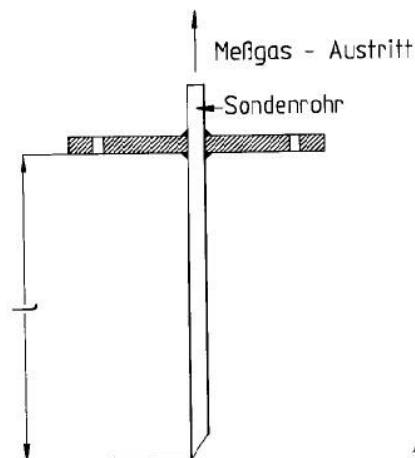


Abbildung 4-9: Rohrsonde (Oesterle, 1994)

Nach erfolgter Probenentnahme muss diese so aufbereitet werden, dass eine Beschädigung der Messgeräte bzw. eine Störung des Messvorganges durch zu hohe Temperatur, zu hohen Druck, korrosive Bestandteile oder unerwünschte Phasen (Staub, Kondensattröpfchen) verhindert wird. In der Regel erfordert die Aufbereitung einer gasförmigen Probe folgende Schritte:

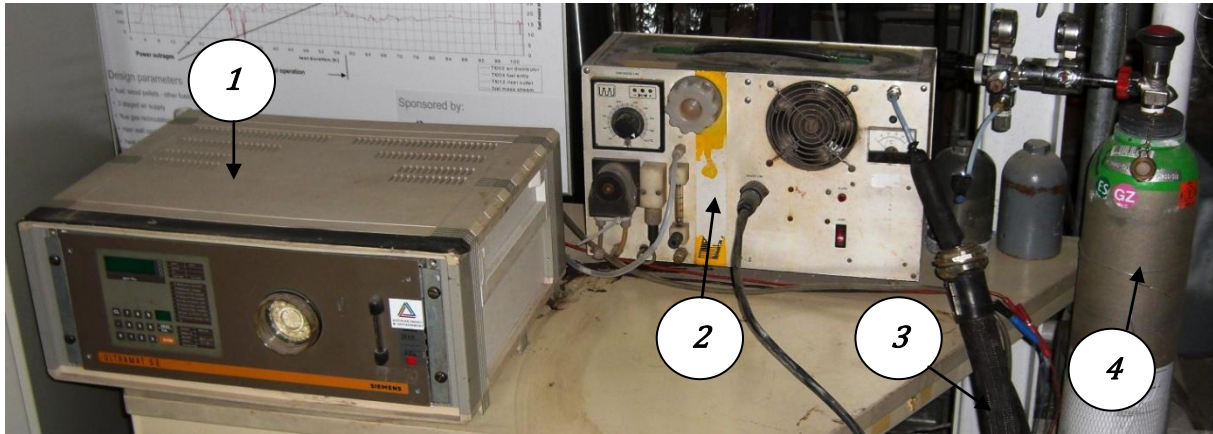
- Entfernen feinsten Partikel
- Entfernen mitgeführter Flüssigkeitstropfen
- Kondensieren und Abscheiden kondensierbarer Bestandteile durch Kühlen des Probenstroms
- Einstellen eines leichten Überdruckes gegenüber dem Atmosphärendruck durch Druckminderung oder Druckerhöhung
- Entfernen korrosiver Bestandteile
- Entfernen von Störkomponenten, die bei ungenügender Selektivität des Analysators einen Beitrag zum Messsignal liefern

Der Probentransport erfolgt über die Messgutleitung. Um die Ansprechzeit des Analysegerätes auf Konzentrationsänderungen im Prozess so gering wie möglich zu halten, sollte die Messgutleitung so kurz wie möglich bzw. deren Durchmesser so gering wie möglich sein. Weiters sollte auf ein stetiges Gefälle der Messgutleitung geachtet werden, um gegebenenfalls Flüssigkeitsansammlung zu vermeiden. Besonders bei Emissionsmessungen in Abgasen bedarf es einer beheizten Messgutleitung, um eine Taupunktunterschreitung zu vermeiden. (Oesterle, 1994) Nach ÖNORM EN 14791 (ÖNORM EN 1479, 2006) muss die Temperatur der Messgutleitung bei mindestens 120 °C oder 20°C über dem Säuretaupunkt des Probengases liegen.

#### **4.2.3.3 Messaufbau an der Versuchsanlage**

Um das Rauchgas von Feststoffpartikeln zu befreien, wird es nach dem Austritt aus dem Freeboard in einen Abscheidezyklon geleitet. Dieser Zyklon wurde in Anlehnung an die Diplomarbeit „Auslegung und Aufbau einer zirkulierenden Wirbelschicht-Versuchsanlage mit Reinsauerstoffverbrennung“ (Schatzl, 2008) ausgelegt. Das Rauchgas wird anschließend mit einer Rohrsonde, wie in Abbildung 4-9 dargestellt, dem Rauchgasstrom entzogen und zur weiteren Reinigung durch einen Quarzwollefilter geführt. Durch eine beheizte Messgutleitung (250°C) wird der Probenstrom mittels einer Membranpumpe in eine Kondensatfalle gesaugt, wo die Wasserdampfanteile im Rauchgas auskondensiert werden. Danach strömt das nun trockene Rauchgas in das Schwefeldioxid-Analysegerät.

Die Kalibrierung des Messgerätes erfolgt nach Staab (Staab, 1994). Hierbei wird der Nullpunkt des Gerätes mit einem Infrarot-inerten Gas (Stickstoff), und der Endpunkt mit Prüfgasen mit einer SO<sub>2</sub>-Konzentration von 197 ppm bzw. 700 ppm kalibriert. In Abbildung 4-10 sind die Geräte zur Schwefeldioxidmessung dargestellt.



**Abbildung 4-10: Rauchgasanalyse**

- |   |  |   |                                |
|---|--|---|--------------------------------|
| 1 | <i>NDIR-SO<sub>2</sub>-Messgerät Ultramat 5E</i> | 3 | <i>Beheizte Messgitleitung</i> |
| 2 | <i>Saugpumpe mit Kondensatfalle</i>              | 4 | <i>Prüfgasflasche</i>          |

Zusätzliche Erweiterungen und Änderungen betrafen vor allem das Freeboard. Erste Versuche haben ergeben, dass die Temperatur im Freeboard zu gering war. Dadurch kam es dort zur Bildung von schwefeliger Säure und Schwefelsäure, wodurch eine Schwefeldioxidmessung nicht möglich war. Deshalb wurden eine Begleitheizung und eine Wärmedämmung an der Außenwand des Freeboards angebracht. Weiters wurde die Leitung der Sekundärluft durch den Rohrofen verlegt, um diese vorzuwärmen.

#### 4.2.4 Steuerung und Überwachung der Anlage

Mit dem Software-Werkzeug „Automation Studio“ der Firma B&R wurde die SPS-Programmierung der Anlage durchgeführt. Zusätzlich wurde zur einfachen Bedienung der Anlage eine Bedieneroberfläche für das Touch-Panel erstellt. Auf der Startseite (siehe Abbildung 4-11) kann die Anlage mittels Hauptschalter aktiviert sowie die Brennstoffförderung und die Datenaufzeichnung ein- bzw. ausgeschaltet werden. Weiters werden hier die anlagenspezifischen Versuchsparameter wie Brennstoffart, Gaszusammensetzung, Luftüberschuss und Betttemperatur eingestellt.



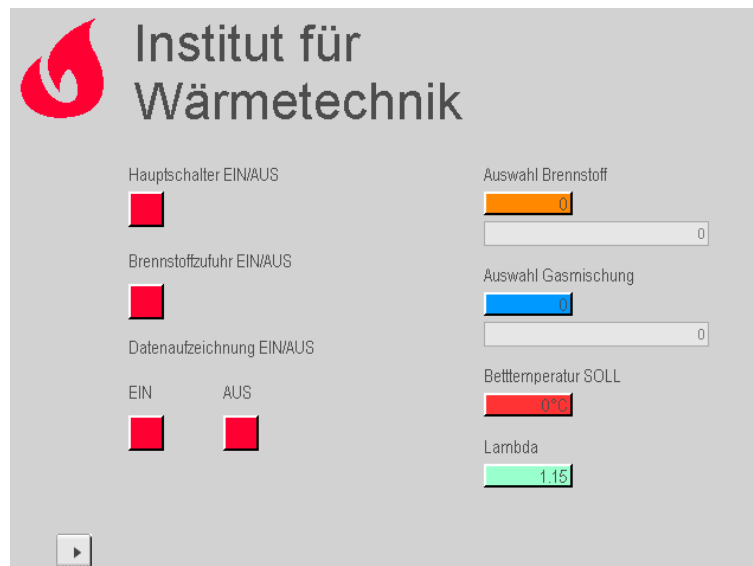


Abbildung 4-11: Hauptseite am Touch-Panel

Die Ausgabeseite (siehe Abbildung 4-12) visualisiert wichtige Prozessparameter, die es dem Bediener ermöglichen, Verhalten und Zustand der Anlage zu überwachen. Weiters wird hier die gewünschte Bettgeschwindigkeit (Primärluft Soll) und der gewünschte Sekundärluftvolumenstrom eingestellt.

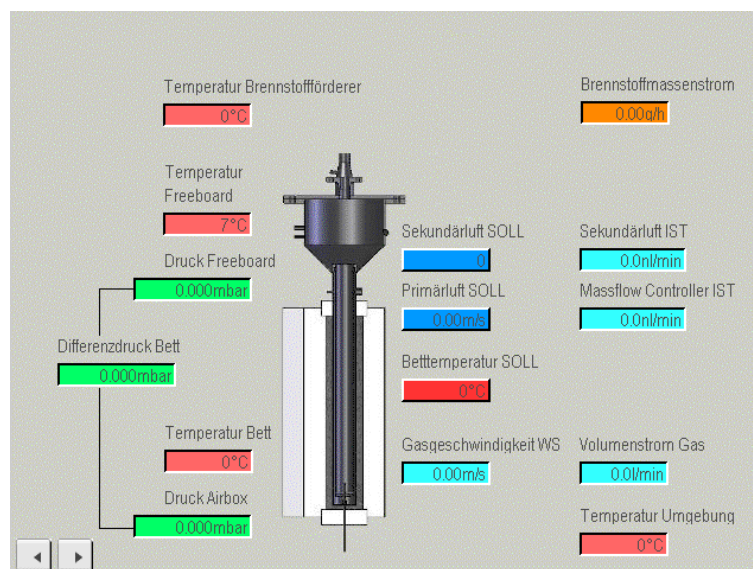


Abbildung 4-12: Ausgabeseite am Touch-Panel

Die gesamte Anlage ist in Abbildung 4-13 als RI-Fließbild dargestellt. Weiters sind ein 3-D Modell der gesamten Anlage (Brennstoffförderer, Abscheidezyklon und Quarzwollefilter) sowie einige Fotos der Versuchsanlage in Abbildung 4-14, Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16 dargestellt.

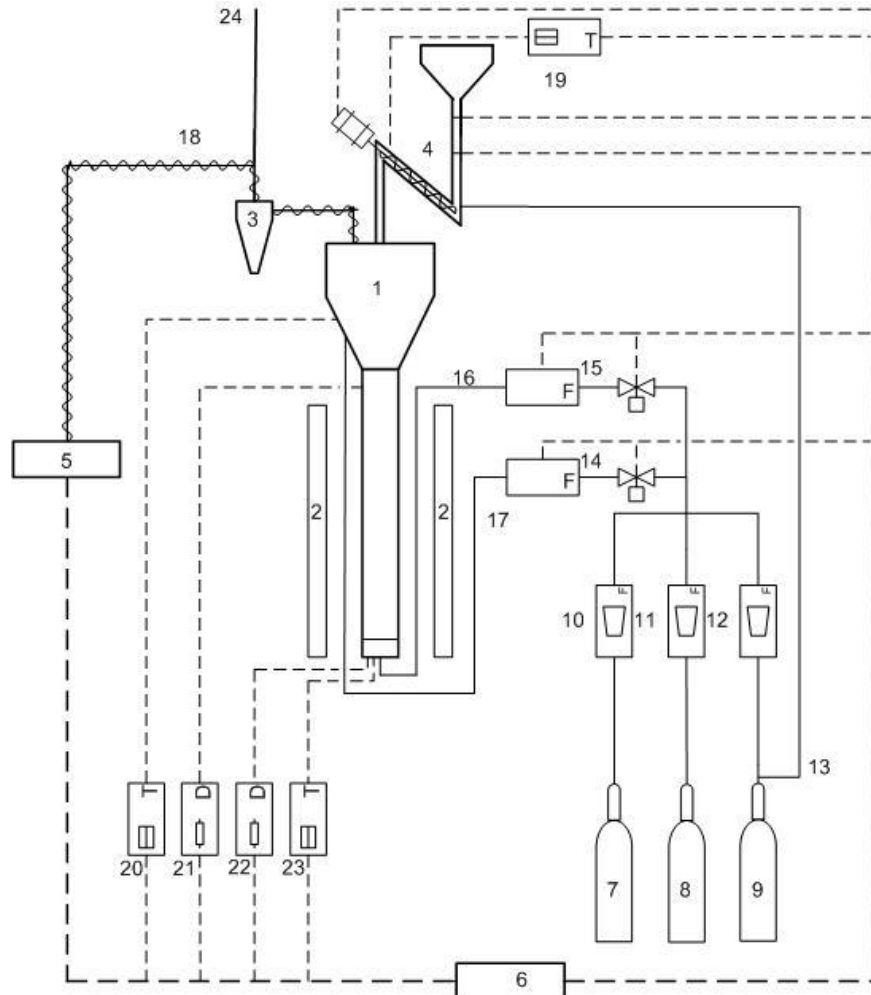


Abbildung 4-13: RI-Fließbild

- |    |                                    |    |  |
|----|------------------------------------|----|--|
| 1  | Wirbelschichtreaktor               | 13 | Inertgasspüleitung                             |
| 2  | Rohröfen                           | 14 | Volumenstr. u. Proportionalventil Sekundärluft |
| 3  | Zyklon                             | 15 | Massflow-Controller Primärluft                 |
| 4  | Brennstoffförderer                 | 16 | Primärluftleitung                              |
| 5  | Rauchgasanalyse                    | 17 | Sekundärluftleitung                            |
| 6  | Anlagensteuerung                   | 18 | beheizte Messguteitung                         |
| 7  | CO <sub>2</sub> -Gasflasche        | 19 | Temperaturfühler Brennstoffförderer            |
| 8  | O <sub>2</sub> Gasflasche          | 20 | Temperaturfühler Freeboard                     |
| 9  | N <sub>2</sub> Gasflasche          | 21 | Drucksensor Freeboard                          |
| 10 | Volumenstrommesser CO <sub>2</sub> | 22 | Drucksensor Wirbelbett                         |
| 11 | Volumenstrommesser O <sub>2</sub>  | 23 | Temperaturfühler Wirbelbett                    |
| 12 | Volumenstrommesser N <sub>2</sub>  | 24 | Rauchgasaustritt                               |

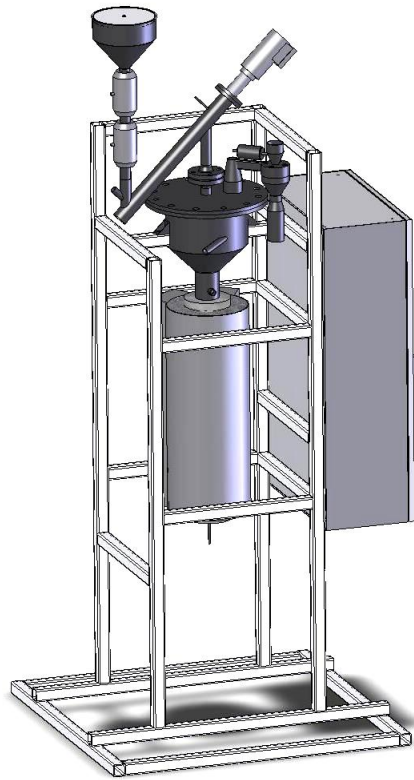


Abbildung 4-14: 3-D Modell mit Brennstoffförderer, Abscheidezyklon und Quarzwollefilter

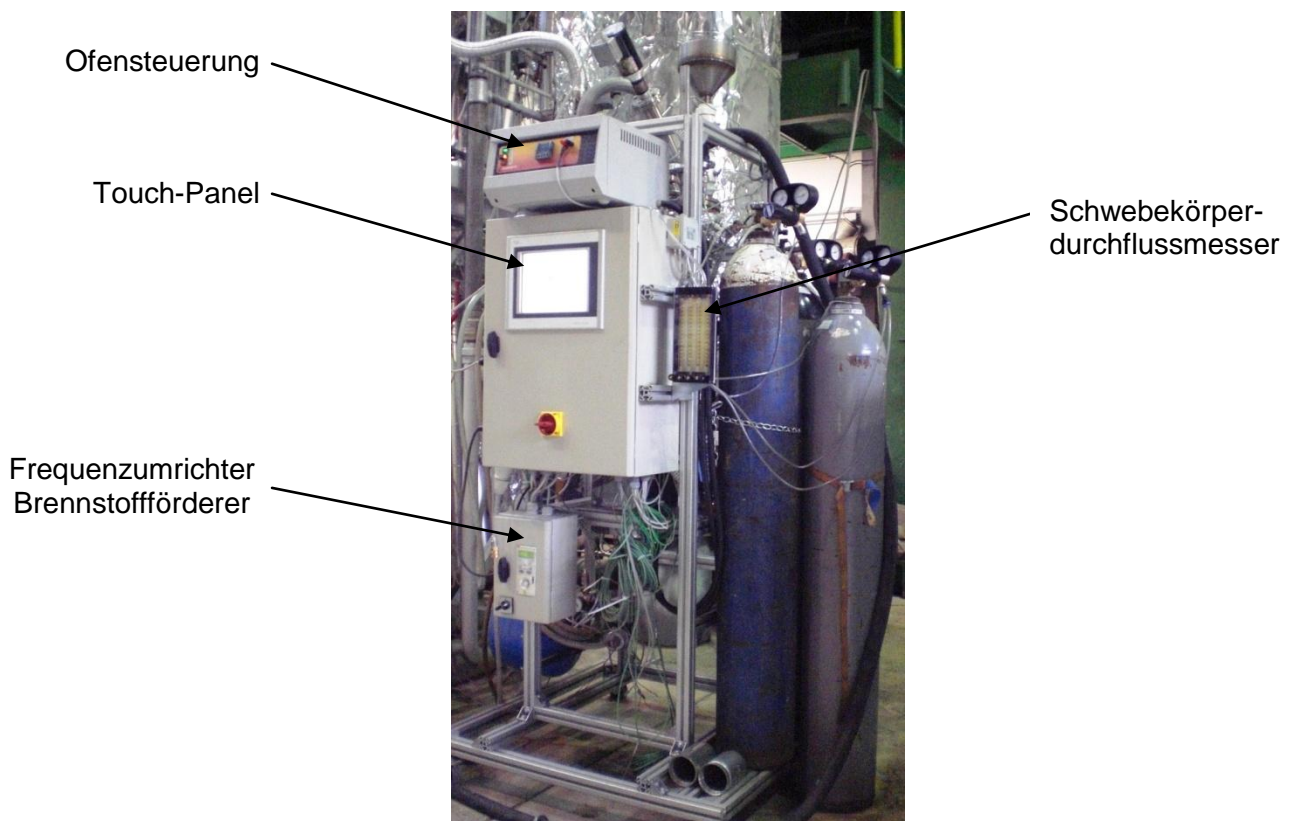
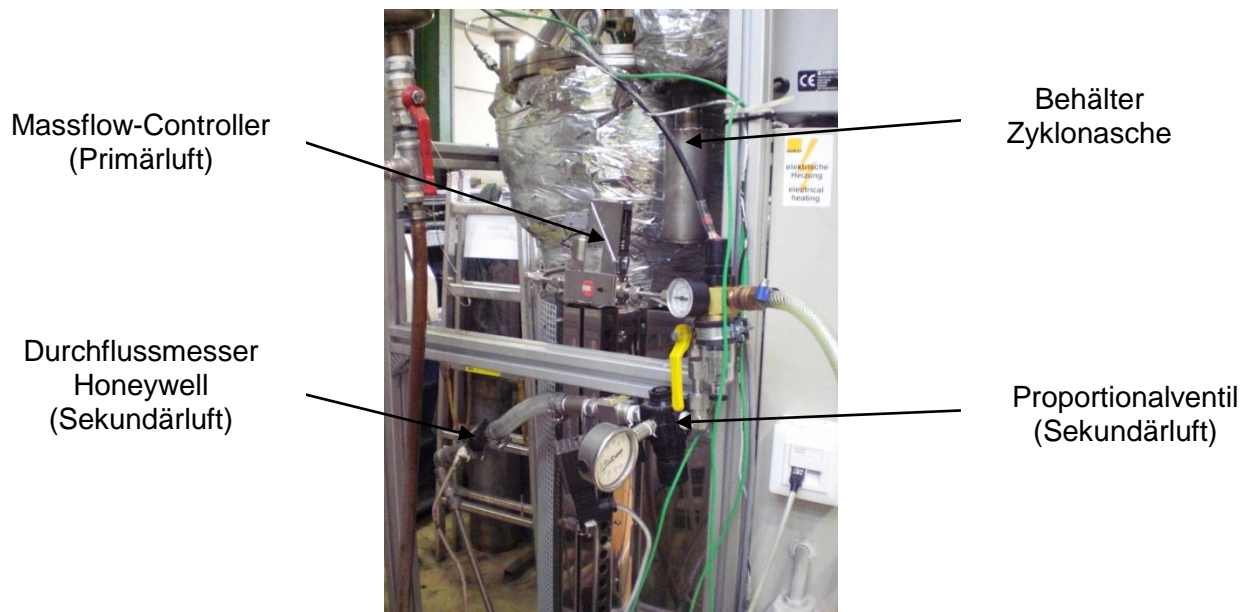


Abbildung 4-15: Versuchsanlage



**Abbildung 4-16: Versuchsanlage Details**

## 5 Entschwefelungsversuche

Dieses Kapitel beschreibt die durchgeführten Versuche sowie deren Auswertung. Zuvor wird jedoch auf den Brennstoff und die Additive zur Entschwefelung sowie auf die Berechnung des theoretischen SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas eingegangen.

Zur Durchführung der Versuche wurde als Brennstoff die bereits erwähnte Braunkohle (Abbildung 5-1) mit 3,5 % Gesamtschwefel verwendet. Die chemische Zusammensetzung des Brennstoffes laut Elementaranalyse ist bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben worden.



**Abbildung 5-1: Braunkohle**

Als Additive zur Entschwefelung wurden Sorbacal<sup>®</sup> und Saxogran verwendet. Beide Additive weisen einen hohen Kalziumanteil auf.

### Sorbacal<sup>®</sup> G500/2,0:

Laut Produktbeschreibung ist dieses Additiv der Firma Rheinkalk (Abbildung 5-2) ein hocheffizientes Reagenz auf Kalziumbasis, speziell entwickelt zur Abscheidung gasförmiger, saurer Schadstoffe in trockenen Rauchgasreinigungsverfahren. Der Durchgang bei einer Maschenweite von 0,5 mm beträgt 7 Mass.-% und der Rückstand bei 12 mm liegt bei 0,5 Mass.-%. Es ist über einen großen Temperaturbereich sehr gut geeignet für den Einsatz in

Wirbelschichtfeuerungsanlagen. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 5-1 ersichtlich.

**Tabelle 5-1: Chemische Kennwerte Sorbacal® G500/2,0**

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$SO_3$	$Fe_2O_3$
<i>Mass.-%</i>	97,3	1,2	1,2	0,1	0,1	0,2

### Saxogran

Saxogran (Abbildung 5-3) der Erzgebirgischen Kalkwerke GmbH ist eine Marmorkörnung bestehend aus hochreinem Dolomit. Dieses Produkt wird ausschließlich in der Baubranche verwendet, weshalb noch keine Daten bezüglich Eignung als Schwefeldioxid-Absorbent vorliegen. Allerdings kann laut Theorie (Abschnitt 3.4.2.3) davon ausgegangen werden, dass auch dieses Material zur In-Situ-Entschwefelung geeignet ist. Der Korndurchmesser liegt bei 0,5 – 1 mm. Tabelle 5-2 zeigt die chemische Zusammensetzung dieses Additiv.

**Tabelle 5-2: Chemische Kennwerte Saxogran**

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	<i>Rest</i>
<i>Mass.-%</i>	53,7	43,9	1,3	0,1	0,6	0,4



**Abbildung 5-2: Sorbacal® G500/2,0**



**Abbildung 5-3: Saxogran**

Da die Versuchsanlage nicht die Möglichkeit bietet, das Rauchgas zu rezirkulieren, mussten die Oxyfuel-Bedingungen durch oxyfueltypische Gaszusammensetzungen hergestellt werden. Diese Gase werden als Primärluft bzw. Sekundärluft der Anlage zugeführt. Folgende Gaszusammensetzungen wurden verwendet (Tabelle 5-3):

**Tabelle 5-3: Gaszusammensetzungen der Primär- bzw. Sekundärluft**

	$CO_2$	$O_2$	$N_2$
<i>Zusammensetzung 1 in Vol.-%</i>	70	30	-
<i>Zusammensetzung 2 in Vol.-%</i>	50	30	20
<i>Zusammensetzung 3 in Vol.-%</i>	30	30	40
<i>Zusammensetzung 4 in Vol.-%</i>	80	20	-

Um Vergleiche mit Luft zu erhalten wurden auch Versuche mit Luft durchgeführt. Dabei wurde von einem Sauerstoffgehalt von 21 Vol.-% und eine Stickstoffgehalt von 79 Vol.-% ausgegangen.

## 5.1 Berechnung Rauchgaszusammensetzung

Um den theoretischen  $SO_2$ -Gehalt im Rauchgas zu erhalten, muss die Zusammensetzung des Rauchgases bestimmt werden. Dieses setzt sich aus den Verbrennungsgasen, der Primärluft abzüglich der für die Verbrennung notwendigen Sauerstoffmenge und der Sekundärluft zusammen.

Zur Berechnung der Rauchgase aus der Verbrennung ist wiederum die Kenntnis der elementaren Brennstoffzusammensetzung sowie der molaren Masse des jeweiligen Elementes und dem Brennstoffmassenstrom nötig (siehe Tabelle 4-1). Daraus lässt sich nun der  $CO_2$ -Molenstrom in kmol/s nach Gleichung (Gl. 5-1) berechnen.

$$\dot{n}_{CO_2,V} = \frac{c * \dot{m}_B}{M_C} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-1)$$

Der im Rauchgas anfallende Wasserdampf setzt sich einerseits aus dem Wasserdampf, der durch die Verbrennung des Wasserstoffs entsteht (Gl. 5-2).

$$\dot{n}_{H_2O,V.} = \frac{h * \dot{m}_B}{M_{H_2}} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-2)$$

und andererseits aus der Wasserdampfmenge, entstehend aus dem Wassergehalt des Brennstoffes, zusammen (Gl. 5-3).

$$\dot{n}_{H_2O,W.} = \frac{w * \dot{m}_B}{M_{H_2O}} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-3)$$

Daraus errechnet sich der gesamte Wasserdampfmolenstrom aus der Verbrennung zu (Gl. 5-4).

$$\dot{n}_{H_2O,Ges} = \dot{m}_B * \left( \frac{h}{M_{H_2}} + \frac{w}{M_{H_2O}} \right) \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-4)$$

Unter Annahme vollständiger und vollkommener Verbrennung ist die Sauerstoffmenge im Rauchgas gleich dem Sauerstoffüberschuss und lässt sich nach Gleichung (Gl. 5-5) berechnen.

$$\dot{n}_{O_2,R} = \dot{m}_B * (\lambda - 1) * O_{2\text{ stöch}} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-5)$$

Weitere Komponenten im Rauchgasstrom sind Stickstoff der sich nach Gleichung (Gl. 5-6) errechnet und Schwefeldioxid, das sich nach Gleichung (Gl. 5-7) errechnet.

$$\dot{n}_{N_2,V} = \frac{n * \dot{m}_B}{M_{N_2}} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-6)$$



$$\dot{n}_{SO_2} = \frac{s * \dot{m}_B}{M_S} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-7)$$

$\dot{n}_{CO_2,V}$  .... Molenstrom Kohlendioxid aus Verbrennung

$\dot{n}_{H_2O,V}$  .... Molenstrom Wasserdampf aus Verbrennung von Wasserstoff

$\dot{n}_{H_2O,W}$  .... Molenstrom Wasserdampf aus Wassergehalt des Brennstoffes

$\dot{n}_{H_2O,Ges}$  .... Gesamter Molenstrom Wasserdampf

$\dot{n}_{O_2,R}$  .... Molenstrom Restsauerstoff

$\dot{n}_{N_2,V}$  .... Molenstrom Stickstoff aus Verbrennung

$\dot{n}_{SO_2}$  .... Molenstrom Schwefeldioxid

Die Primärluft und die Sekundärluft bestehen im Wesentlichen aus den Komponenten Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff. Je nach Gasvolumenstrom, der durch die Anlage strömt, und dessen Zusammensetzung variieren die Konzentrationen dieser Gase im Rauchgas. Zur Berechnung der sich daraus ergebenden Molenströme müssen die Volumenanteile der Primärluft bzw. der Sekundärluft in Massenanteile umgerechnet werden. Dabei ist die Kenntnis der Dichten der einzelnen Bestandteile notwendig. In Tabelle 5-4 sind diese für 0°C und einem Druck von 101325 Pa angegeben.

**Tabelle 5-4: Dichte der einzelnen Gaskomponenten bei 0°C und 101325 Pa**

	$\rho_{CO_2}$	$\rho_{O_2}$	$\rho_{N_2}$
Dichte in $kg/m^3$	1,977	1,429	1,251

Unter Verwendung der Gasgleichung für ideale Gase lassen sich die Dichtewerte der Komponenten auf die Werte der jeweiligen Temperatur umrechnen (Gl. 5-8).

$$\rho_{i,T} = \frac{\rho_{i,T_0} * T_0}{T} \quad \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \quad (Gl. 5-8)$$

Somit kann die Dichte der Primärluft bzw. der Sekundärluft durch Aufsummieren der Volumenanteile multipliziert mit der jeweiligen Dichte berechnet werden (Gl. 5-9).

$$\rho_G = \varphi_{CO_2} * \rho_{CO_2} + \varphi_{O_2} * \rho_{O_2} + \varphi_{N_2} * \rho_{N_2} \quad \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \quad (Gl. 5-9)$$

Die Massenanteile lassen sich demzufolge nach Gleichung (Gl. 5-10), Gleichung (Gl. 5-11) und Gleichung (Gl. 5-12) berechnen.

$$\zeta_{CO_2} = \frac{\varphi_{CO_2} * \rho_{CO_2}}{\rho_G} \quad \left[ \frac{kg}{kg} \right] \quad (Gl. 5-10)$$

$$\zeta_{O_2} = \frac{\varphi_{O_2} * \rho_{O_2}}{\rho_G} \quad \left[ \frac{kg}{kg} \right] \quad (Gl. 5-11)$$

$$\zeta_{N_2} = \frac{\varphi_{N_2} * \rho_{N_2}}{\rho_G} \quad \left[ \frac{kg}{kg} \right] \quad (Gl. 5-12)$$

Die Molenströme der Komponenten der Primärluft ergeben sich somit nach Gleichung (Gl. 5-13), Gleichung (Gl. 5-14) und Gleichung (Gl. 5-15).

$$\dot{n}_{CO_2,PL} = \frac{\zeta_{CO_2} * \dot{m}_L}{M_C} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-13)$$

$$\dot{n}_{O_2,PL} = \frac{\zeta_{O_2} * \dot{m}_L}{M_{O_2}} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-14)$$

$$\dot{n}_{N_2,PL} = \frac{\zeta_{N_2} * \dot{m}_L}{M_{N_2}} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-15)$$

Analog dazu können die Molenströme der Sekundärluft berechnet werden.

Die Molenströme von Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff können nun wie folgt zusammengefasst werden (Gl. 5-16), (Gl. 5-17), (Gl. 5-18).

$$\dot{n}_{CO_2,Ges} = \dot{n}_{CO_2,V} + \dot{n}_{CO_2,PL} + \dot{n}_{CO_2,SL} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-16)$$

$$\dot{n}_{O_2,Ges} = \dot{n}_{O_2,PL} + \dot{n}_{O_2,SL} + \dot{n}_{O_2,R} - \dot{n}_{O_2,stöch} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-17)$$

$$\dot{n}_{N_2,Ges} = \dot{n}_{N_2,V} + \dot{n}_{N_2,PL} + \dot{n}_{N_2,SL} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-18)$$

Somit ergibt sich der gesamte Molenstrom des Rauchgases nach Gleichung (Gl. 5-19).

$$\dot{n}_{RG,Ges} = \dot{n}_{CO_2,Ges} + \dot{n}_{O_2,Ges} + \dot{n}_{N_2,Ges} + \dot{n}_{H_2O,Ges} + \dot{n}_{SO_2} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-19)$$

In Tabelle 5-5: Rauchgaszusammensetzungen sind die entstehenden Rauchgaszusammensetzungen in der Brennkammer (ohne Sekundärluft) je nach Primärluftzusammensetzung aufgelistet. Lambda liegt bei 1,5.

**Tabelle 5-5: Rauchgaszusammensetzungen**

<i>Primärluft in Vol.-%</i>			<i>Rauchgas in Vol.-%</i>				
<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>SO<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>
70	30	-	74,772	17,096	0,062	0,336	7,734
50	30	20	57,638	17,114	17,168	0,336	7,743
30	30	40	40,467	17,133	34,312	0,337	7,751
80	20	-	82,357	11,956	0,044	0,235	5,409
-	21	79	10,705	12,549	70,822	0,246	5,677

Bei der Messung des Schwefeldioxid-Gehaltes im Rauchgas wird allerdings der Wasserdampfanteil im Rauchgas auskondensiert und nur das trockene Rauchgas dem Messgerät zugeführt. Der Molenstrom des trockenen Rauchgases ergibt sich nach Gleichung (Gl. 5-20)

$$\dot{n}_{RG,Ges,tr} = \dot{n}_{CO_2,Ges} + \dot{n}_{O_2,Ges} + \dot{n}_{N_2,Ges} + \dot{n}_{SO_2} \quad \left[ \frac{kmol}{s} \right] \quad (Gl. 5-20)$$

Damit kann nun der theoretische Schwefeldioxid-Gehalt im trockenen Rauchgas berechnet werden (Gl. 5-21)

$$SO_{2,RG} = \frac{\dot{n}_{SO_2}}{\dot{n}_{RG,Ges,tr}} * 10^6 \quad [ppm] \quad (Gl. 5-21)$$

$\rho_G$	....	Dichte der Primärluft und der Sekundärluft
$\varphi_{CO_2}$	....	Volumenanteil Kohlendioxid
$\varphi_{O_2}$	....	Volumenanteil Sauerstoff
$\varphi_{N_2}$	....	Volumenanteil Stickstoff
$\zeta_{CO_2}$	....	Massenanteil Kohlendioxid
$\zeta_{O_2}$	....	Massenanteil Sauerstoff
$\zeta_{N_2}$	....	Massenanteil Stickstoff
$\dot{n}_{CO_2,PL}$	....	Molenstrom Kohlendioxid aus Primärluft
$\dot{n}_{O_2,PL}$	....	Molenstrom Sauerstoff aus Primärluft
$\dot{n}_{N_2,PL}$	....	Molenstrom Stickstoff aus Primärluft
$\dot{n}_{CO_2,SL}$	....	Molenstrom Kohlendioxid aus Sekundärluft
$\dot{n}_{O_2,SL}$	....	Molenstrom Sauerstoff aus Sekundärluft
$\dot{n}_{N_2,SL}$	....	Molenstrom Stickstoff aus Sekundärluft
$\dot{n}_{CO_2,Ges}$	....	Gesamter Kohlendioxid-Molenstrom
$\dot{n}_{O_2,Ges}$	....	Gesamter Sauerstoff-Molenstrom
$\dot{n}_{N_2,Ges}$	....	Gesamter Stickstoff-Molenstrom
$\dot{n}_{RG,Ges}$	....	Gesamter Rauchgas-Molenstrom
$\dot{n}_{RG,Ges,tr}$	....	Molenstrom des trockenen Rauchgases
$SO_{2,RG}$	....	Theoretischer Schwefeldioxid-Gehalt im Rauchgas

Der Anteil an Schwefeldioxid im Rauchgas verändert sich sehr stark bei Zugabe von Sekundärluft ins Freeboard, da das Rauchgas dadurch verdünnt wird. In Abbildung 5-4 ist dies für eine Betttemperatur von 800°C, einem Lambda von 1,5 und einem Sauerstoffanteil in der Primärluft von 23 Mass.-% bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten im Bett dargestellt.

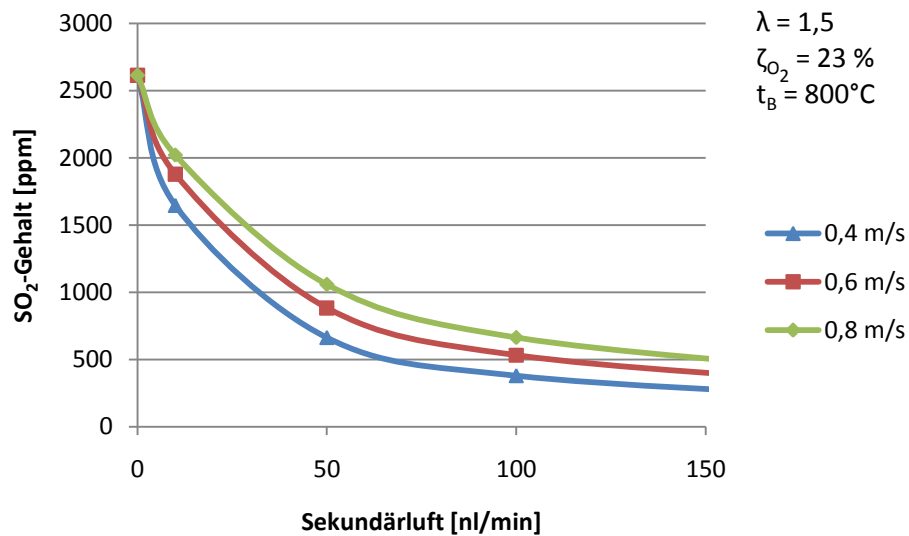
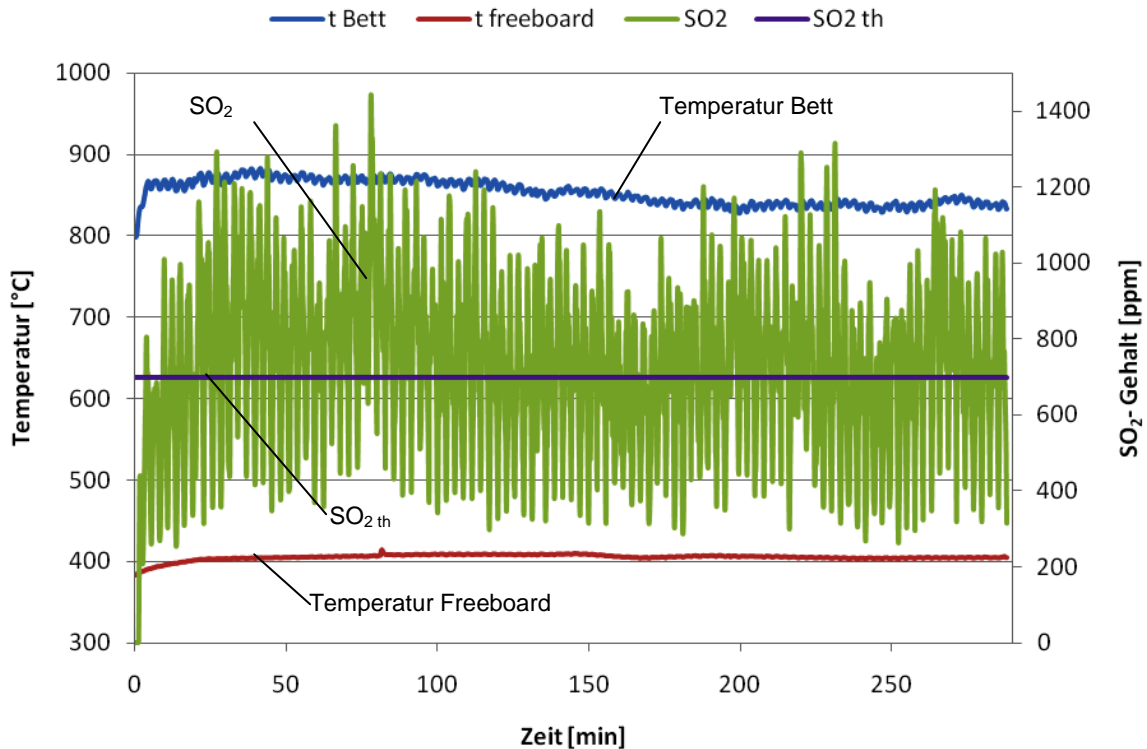


Abbildung 5-4: Verlauf des SO<sub>2</sub>-Gehaltes mit steigender Sekundärluft bei verschiedenen Bettgeschwindigkeiten

## 5.2 Versuche

Es wurden zwei unterschiedliche Versuchsserien durchgeführt. Einerseits wurden die beiden Additive (Sorbacal und Saxogran) als Bettmaterial verwendet und andererseits vor der Verbrennung dem Brennstoff beigemischt. Dabei wurde ein Ca/S Verhältnis von 4 eingestellt.

Um die Eigenentschwefelungsfähigkeit des Brennstoffes festzustellen, wurden Versuche ohne Additiv mit Sand als Bettmaterial durchgeführt. In Abbildung 5-5 ist ein solcher Versuch dargestellt. Die Betttemperatur wurde auf 800 °C eingestellt (blaue Linie im Diagramm). Die Geschwindigkeit der Primärluft im Bett lag bei 0,6 m/s und der Sekundärlufteintrag bei 70 nl/min. Der Luftüberschuss lag bei 1,5. Der aus diesen Werten berechnete theoretische SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas beträgt 698 ppm (gelbe Linie im Diagramm). Um eine aussagekräftige SO<sub>2</sub>-Messung zu erhalten, musste darauf geachtet werden, dass die Temperatur im Freeboard (rote Linie im Diagramm) über 400°C gehalten wird.



**Abbildung 5-5: Versuch zur Bestimmung der Eigenentschwefelung des Brennstoffes**

Die grüne Linie repräsentiert die gemessenen  $\text{SO}_2$ -Gehalte im Rauchgas. Die große Schwankungsbreite lässt sich darauf zurückführen, dass der Brennstoffeintrag in die Brennkammer nicht konstant ist. So kann es vorkommen, dass große Brennstoffpartikel, die durch den Fallschacht in das Wirbelbett fallen, einen deutlich zu großen Brennstoffeintrag verursachen. Außerdem liegt die Frequenz der Antriebseinheit für die benötigte Drehzahl des Brennstoffförderers sehr niedrig. Dies führt dazu, dass der Frequenzumrichter keine konstante Frequenz einstellen kann und somit ebenfalls gewissen Schwankungen unterworfen ist. Allerdings lässt sich über die gesamte Zeitdauer des Versuches eine Konstanz der Ausschläge erkennen. Der  $\text{SO}_2$ -Mittelwert über die gesamte Versuchsdauer liegt bei 732 ppm. Dieser Wert liegt etwas höher als der theoretisch berechnete  $\text{SO}_2$ -Gehalt. Ein möglicher Grund dafür könnte die Inhomogenität des Brennstoffes sein. So würde eine Erhöhung des Gesamtschwefels laut Elementaranalyse um 0,15 % bereits die Abweichung aus diesem Versuch wieder wettmachen. Aber auch die Vorrichtungen für den Lufteintrag in die Anlage (Massflow-Controller und Durchflussmesser Honeywell) sowie die Temperaturfühler sind mit Fehlern behaftet und können somit zu einem leicht abweichenden Ergebnis führen.

Als Grundaussage aus diesem Versuch kann gesagt werden, dass der Brennstoff keine Eigenentschwefelung aufweist. Somit kann der Eigeneinbindungsgrad  $\eta_{EE}$  null gesetzt werden und die Gleichung (Gl. 3-30) zur Berechnung der Entschwefelungseffizienz ändert sich zu Gleichung (Gl. 5-22).

$$\eta_E = 1 - \frac{SO_{2\,mA}}{SO_{2\,th}} \quad [-] \quad (Gl. 5-22)$$

### 5.2.1 Additive als Bettmaterial

Bei diesen Versuchen wurde der Sand als Bettmaterial durch die Additive ersetzt. Die ersten Versuche dieser Serie wurden bei einer Betttemperatur von 950°C durchgeführt. Dies war nötig, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Begleitheizung am Freeboard installiert war. Nur durch diese hohe Betttemperatur und einem Sekundärluftvolumenstrom von 200 nl/min war es möglich, die Freeboardtemperatur auf ein Niveau zu bringen, bei dem die Messung des Schwefeldioxids im Rauchgas funktionierte. Der theoretische SO<sub>2</sub>-Gehalt bei diesen Versuchen lag bei 266 ppm.

Bei diesen Versuchen kam es nach kurzer Zeit zu Agglomerationen im Wirbelbett, die zu einer Defluidisierung des Wirbelbettes führten. Abbildung 5-6 zeigt exemplarisch den Versuch mit Saxogran als Bettmaterial.

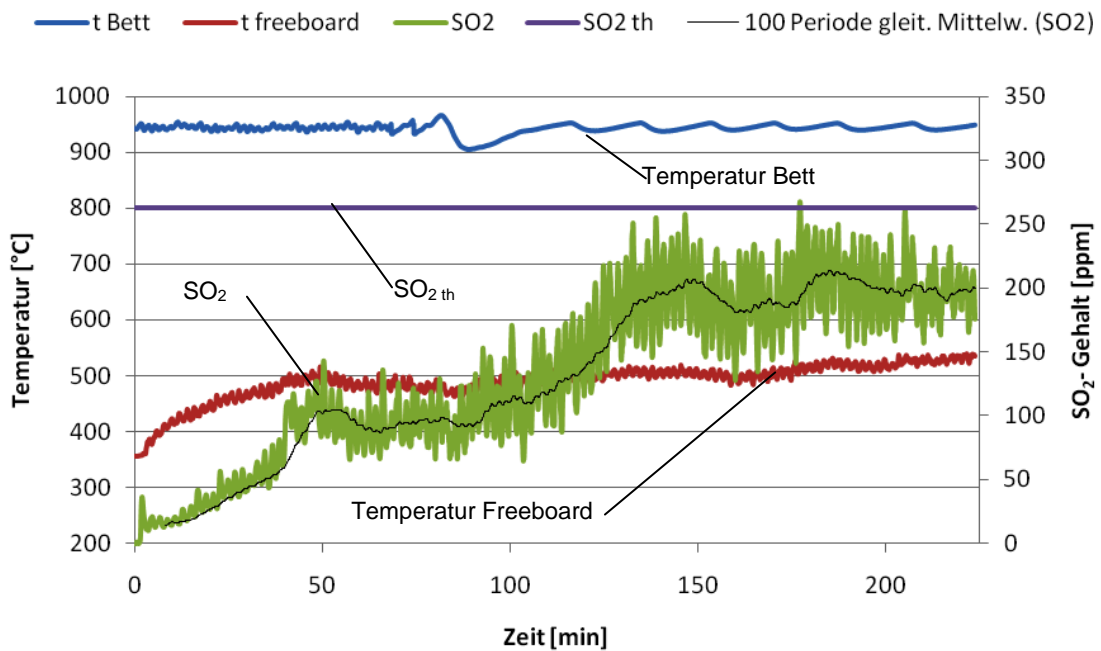


Abbildung 5-6: Versuch Bettmaterial Saxogran

Daraus ist ersichtlich, dass anfänglich die Temperatur im Freeboard zu gering war und die  $\text{SO}_2$ -Messung nicht richtig funktionierte. Mit steigender Freeboardtemperatur stieg auch der gemessene  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Abgas. Ca. ab Minute 50 verlief der  $\text{SO}_2$ -Gehalt auf einem konstanten Niveau. Die Entschwefelungswirkung erreichte dabei einen Wert von ca. 60 %. Weiters ist aus dem Temperaturverlauf der Betttemperatur erkennbar, dass sich dieser ca. ab Minute 75 des Versuches von kurzweiligen Ausschlägen auf langweilige Ausschläge ändert. Ab diesem Zeitpunkt versagten die Fluidisierung und somit auch die Verbrennung im Wirbelbett. Die Temperatur des Bettes wurde nur durch den Rohrofen geregelt. Der  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Rauchgas stieg auf ca. 200 ppm, was einer Entschwefelungswirkung von ca. 33 % entspricht. Dieser Wert lässt sich dadurch erklären, dass die Primärluft, die durch das agglomerierte Bett strömt, Feinanteile vom Additiv mitreißt und dieses so in Kontakt mit dem  $\text{SO}_2$  bringt.

Nach der Installation der Begleitheizung am Freeboard wurden diese Versuche noch einmal durchgeführt. Nun war es möglich eine deutlich geringere Betttemperatur einzustellen ( $800^\circ\text{C}$ ). Auch der Sekundärlufteintrag wurde auf 70 nl/min reduziert. Aber auch bei diesen Versuchen kam es zu Agglomerationen im Wirbelbett. Mögliche Gründe dafür liegen



einerseits an der Tatsache, dass die Anlage auf das Bettmaterial Quarzsand GS 27 ausgelegt wurde. Wichtig für das Verhalten einer Wirbelschicht ist das Verhältnis von Bettgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit. Dieses Verhältnis könnte sich bei den Versuchen aufgrund der größeren Körnung der Additive geändert, und so zu den Agglomerationen geführt haben. Andererseits könnte die geringere Härte der Additive zu einem erhöhten Abrieb geführt haben. Dadurch verkleinert sich die Korngröße der Partikel stetig. Der entstehende Feinanteil führt leicht zu Agglomerationen (Baerns, 1968).

## 5.2.2 Beimischung von Additiv zu Brennstoff

Bei diesen Versuchen wurde der Brennstoff mit dem Additiv vermischt. Das Mischungsverhältnis wurde so gewählt, dass sich ein Ca/S Verhältnis von 4 eingestellt hat. Dies konnte durch Umformen der Gleichung (Gl. 3-31) aus Abschnitt 3.4.2.5 zu Gleichung (Gl. 5-23) bewerkstelligt werden.

$$\dot{m}_A = \frac{4 * \dot{m}_B * S * M_{CaO} * (1 - \eta_{EE})}{CaO * M_S} \quad \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad (Gl. 5-23)$$

Die Betttemperatur für diese Versuche wurde jeweils auf 800°C eingestellt. Die Geschwindigkeit der Primärluft in der Wirbelschicht lag bei 0,6 m/s, der Sekundärlufteintrag bei 70 nl/min und Lambda bei 1,5. Die Versuche wurden erst gestartet, als das Freeboard eine Temperatur von ca. 400°C erreicht hat.

Diese Versuchsreihen umfassten je 5 Versuche pro Additiv. Dabei wurden 4 verschiedene Gaszusammensetzungen (Tabelle 5-3) plus Luft als Fluid verwendet. Die theoretischen SO<sub>2</sub>-Gehalte im Abgas sind für jede Gaszusammensetzung in Tabelle 5-6 aufgelistet.

**Tabelle 5-6: theoretische SO<sub>2</sub>-Gehalte in ppm**

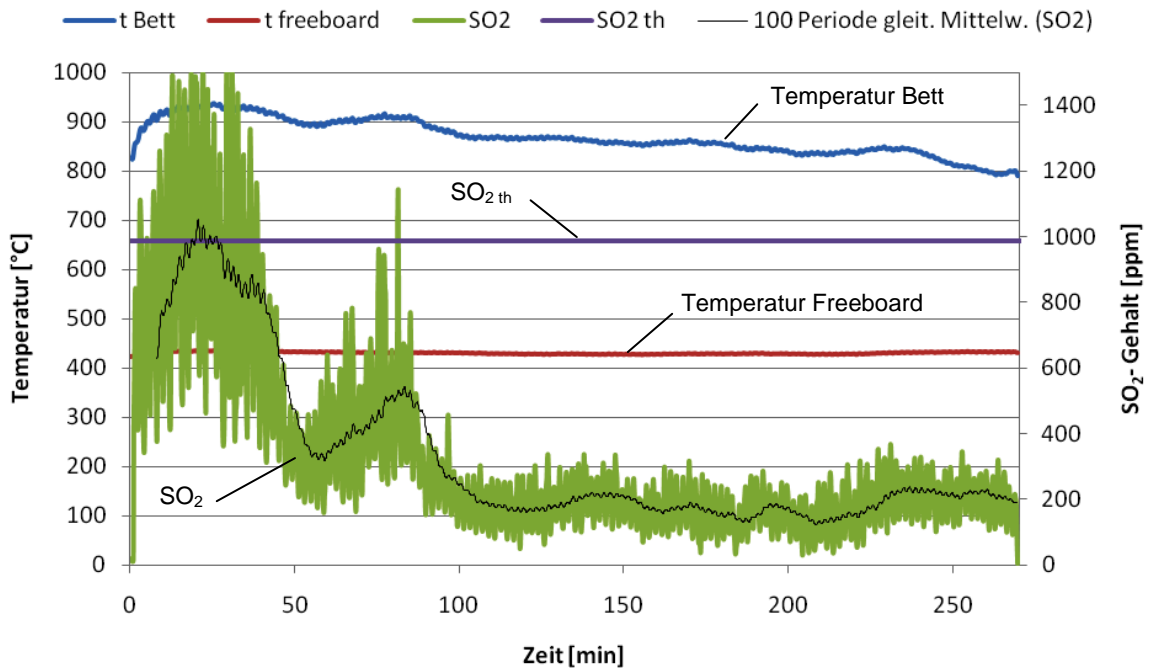
Komponente	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Vol. %	70	30	-	50	30	20	30	30	40	80	20	-	-	21	79
SO <sub>2</sub> th	<b>987</b>			<b>988</b>			<b>989</b>			<b>662</b>			<b>698</b>		

Die Berechnung des Additivbedarfs für 1 kg Brennstoff ergab für Sorbacal 0,45 kg und für Saxogran 0,80 kg.

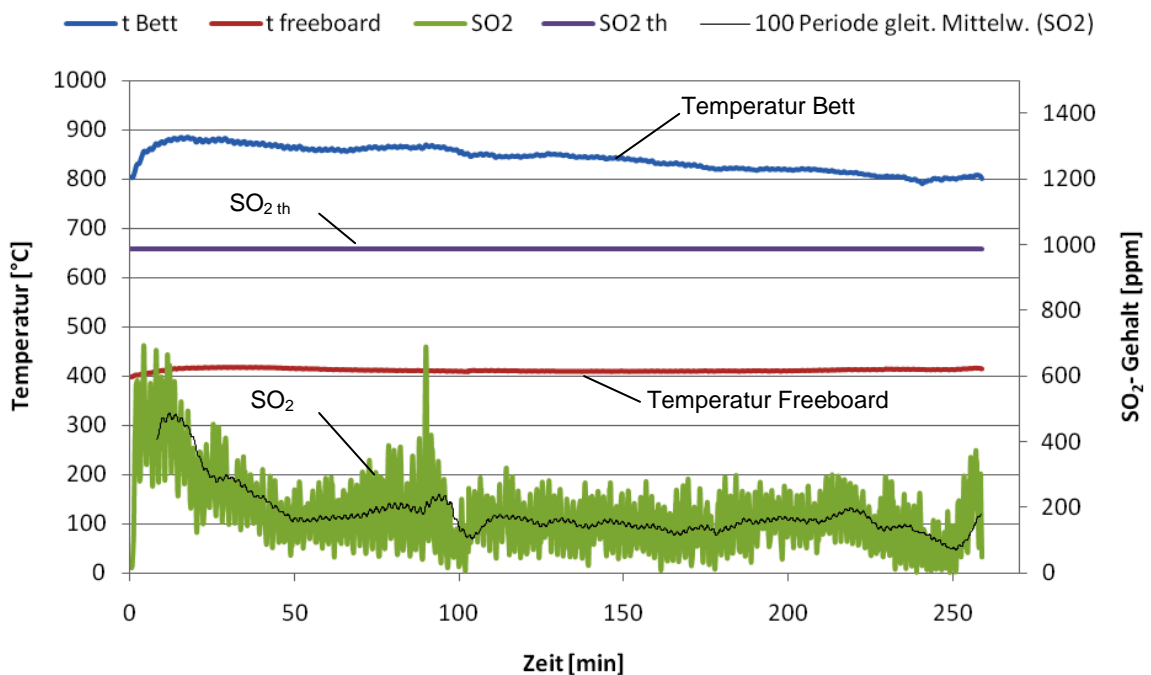
### 5.2.2.1 Sorbocal

Abbildung 5-7a, b, c, d, e zeigt die verschiedenen Versuche. Die Versuchsdauer lag jeweils bei 4,5 Stunden bzw. 270 Minuten.

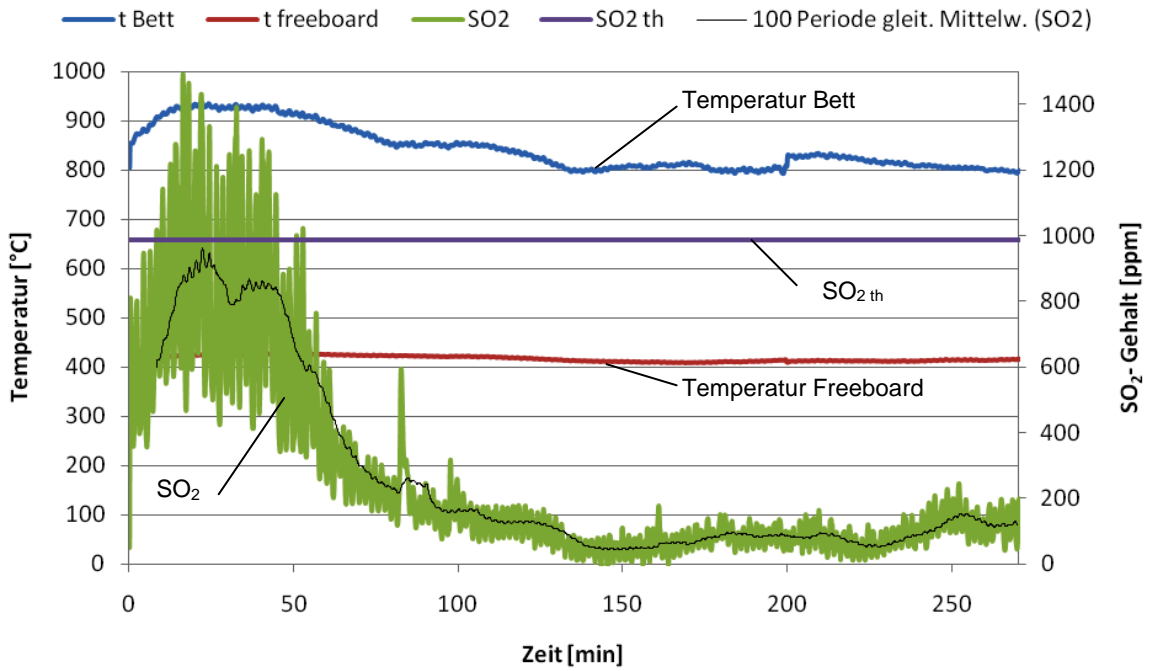
a) 70 % CO<sub>2</sub>, 30 % O<sub>2</sub>, Additiv: Sorbocal



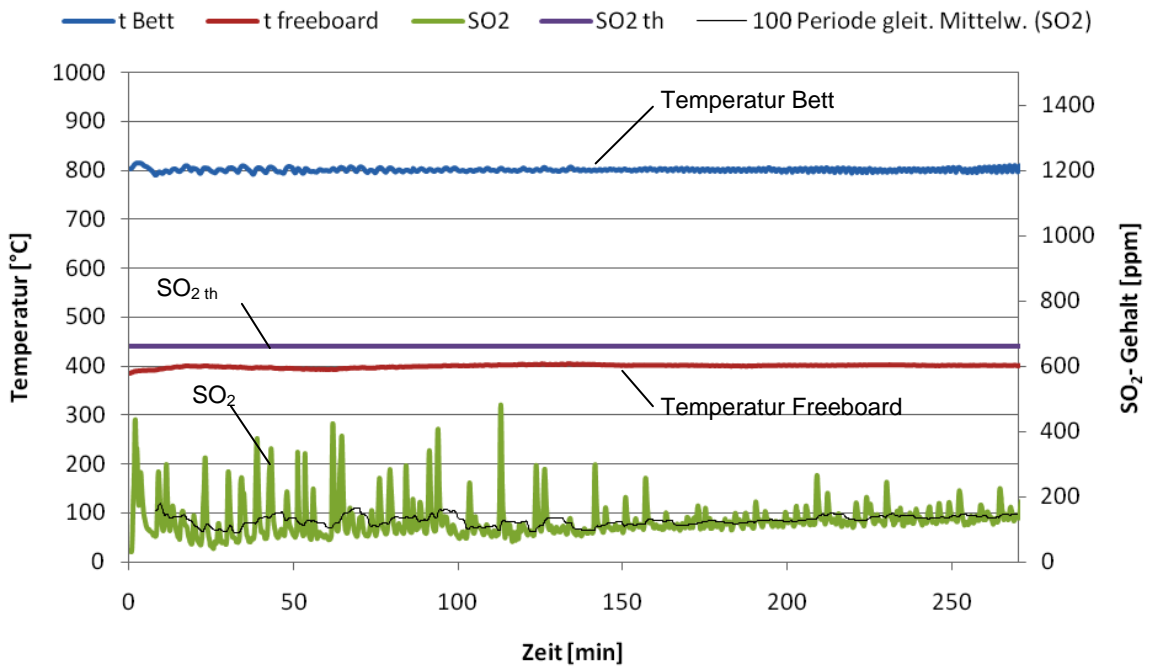
b) 50 % CO<sub>2</sub>, 30 % O<sub>2</sub>, 20 % N<sub>2</sub>, Additiv: Sorbocal



c) 30 % CO<sub>2</sub>, 30 % O<sub>2</sub>, 40 % N<sub>2</sub>, Additiv: Sorbacal



d) 80 % CO<sub>2</sub>, 20 % O<sub>2</sub> Sorbacal



## e) Luft, Additiv: Sorbacal

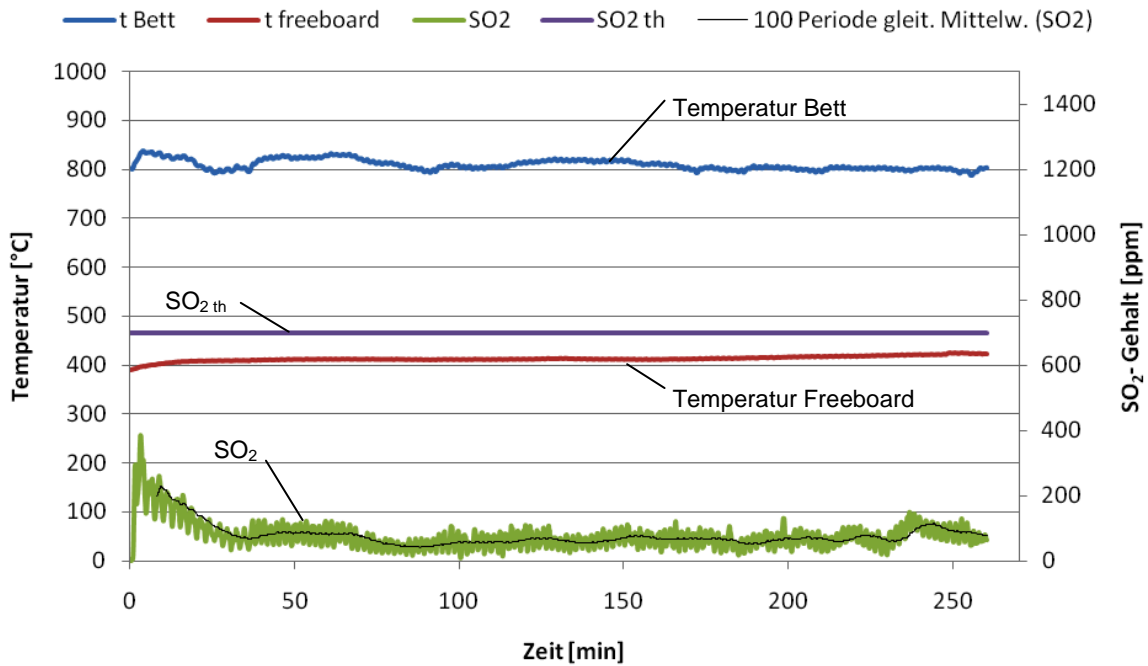


Abbildung 5-7 a, 5-7 b, 5-7 c, 5-7 d, 5-7 e: Versuche mit Sorbacal als Additiv

Zur Auswertung der Ergebnisse wurde die thermodynamische Gleichgewichtskurve der  $\text{CaCO}_3$ -Kalzinierung herangezogen. Weiters war zu beachten, dass die Schwebekörperdurchflussmesser eine Ungenauigkeit von  $\pm 2\%$  aufweisen und der zusätzliche  $\text{CO}_2$ -Anteil aus der Verbrennung bei ca. 3% lag. Somit liegt der tatsächliche  $\text{CO}_2$ -Anteil in der Brennkammer etwas über den eingestellten Werten.

Bei dem Versuch mit 70 %  $\text{CO}_2$  und 30 %  $\text{O}_2$  (Abbildung 5-7 a) steigt die Temperatur im Bett anfänglich auf ca. 930°C. Diese Temperatur liegt im Diagramm der  $\text{CaCO}_3$ -Kalzinierung auf der Seite des  $\text{CaO}$ . Bei dieser Temperatur funktioniert die Schwefeleinbindung durch das Additiv nicht. Das vorhandene Additiv wird sofort kalziniert. Nach der Theorie kommt es zu Versinterungen und Porenverstopfungen, welche die Schwefeleinbindung stark beeinträchtigen. Mit fortlaufender Versuchsdauer sinkt die Temperatur im Bett und bewegt sich Richtung der Gleichgewichtskurve. Das Sinken der Temperatur lässt sich einerseits durch Wärmeverluste erklären, die der Rohrofen erst bei Unterschreiten der vorgegebenen 800°C wieder kompensiert und andererseits kommt es durch das beigemengte Additiv im Brennstoff zu einem Bettmaterialzuwachs, der ebenfalls für ein Sinken der Betttemperatur verantwortlich ist. Ca. bei Minute 100 des Versuches ist die Betttemperatur auf einem Niveau, bei der die Gleichgewichtskurve der Kalzinierung erreicht wird. Ab diesem Zeitpunkt

funktioniert die Schwefeleinbindung und es wird ein mittlerer Einbindungsgrad von 81,5 % erreicht.

Der Versuch mit 50 % CO<sub>2</sub>, 30 % O<sub>2</sub> und 20 % N<sub>2</sub> (Abbildung 5-7 b) läuft prinzipiell gleich ab. Hier wird allerdings nicht so eine hohe Betttemperatur erreicht. Somit wird die Gleichgewichtskurve früher erreicht und die Entschwefelung setzt ein. Hierbei wird ein mittlerer Entschwefelungsgrad von 84,3 % erreicht. Auch der Versuch mit 30 % CO<sub>2</sub>, 30 % O<sub>2</sub> und 40 % N<sub>2</sub> (Abbildung 5-7 c) läuft nach demselben Schema ab. Hier ergibt sich ein Entschwefelungsgrad von 90 %. Etwas anders läuft der Versuch mit 80 % CO<sub>2</sub> und 20 % O<sub>2</sub> ab (Abbildung 5-7 d). Die Temperatur im Bett steigt nicht an wie bei den vorherigen Versuchen, sondern bleibt konstant bei den eingestellten 800°C. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nur 20 % Sauerstoff zur Verfügung stehen und somit geringere Mengen Brennstoff in die Brennkammer gefördert werden. Speziell in der ersten Hälfte des Versuches kommt es zu einigen SO<sub>2</sub>-Peaks. Gründe dafür könnten einerseits an un stetiger Brennstoffförderung liegen und andererseits an einer schlechten Durchmischung des Additivs mit dem Brennstoff. Während der gesamten Versuchsdauer liegt der Versuch links der Gleichgewichtskurve. Dabei wird ein Entschwefelungsgrad von 80,3 % erreicht. Der fünfte Versuch dieser Serie ist der Referenzversuch mit Luft (Abbildung 5-7 e). Dieser Versuch läuft ausschließlich im Bereich der Kalzinierung ab, also rechts der Gleichgewichtskurve. Dabei wird ein Entschwefelungsgrad von 90,3 % erreicht. Theoretisch müssten hier Sintern und Porenverstopfung dazu führen, dass die Schwefeleinbindung stark beeinträchtigt wird. Trotzdem wird ein hoher Entschwefelungsgrad erreicht. Möglicherweise liegt der Grund dafür bei der Tatsache, dass das Produkt Sorbocal® speziell für die In-Situ-Entschwefelung in Wirbelschichten, die mit Luft als Fluid arbeiten, entwickelt wurde. In Abbildung 5-8, welche die thermodynamische Gleichgewichtskurve der CaCO<sub>3</sub>-Kalzinierung darstellt, sind die Bereiche, in denen die 5 Versuche abliefen eingetragen. Die erreichten Wirkungsgrade der Entschwefelung fallen mit steigendem CO<sub>2</sub>-Anteil. Dies entspricht nicht der Theorie. Die Wirkungsgrade sollten aufgrund der verlangsamten Bildung von CaO bei hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken höhere Werte erreichen. Auch hier könnte der Grund für die Abweichung von der Theorie und Praxis beim Produkt Sorbocal® liegen. Weiters wurde zum Vergleich eine Gleichgewichtskurve aus den Versuchen ermittelt (quadratische Markierung).

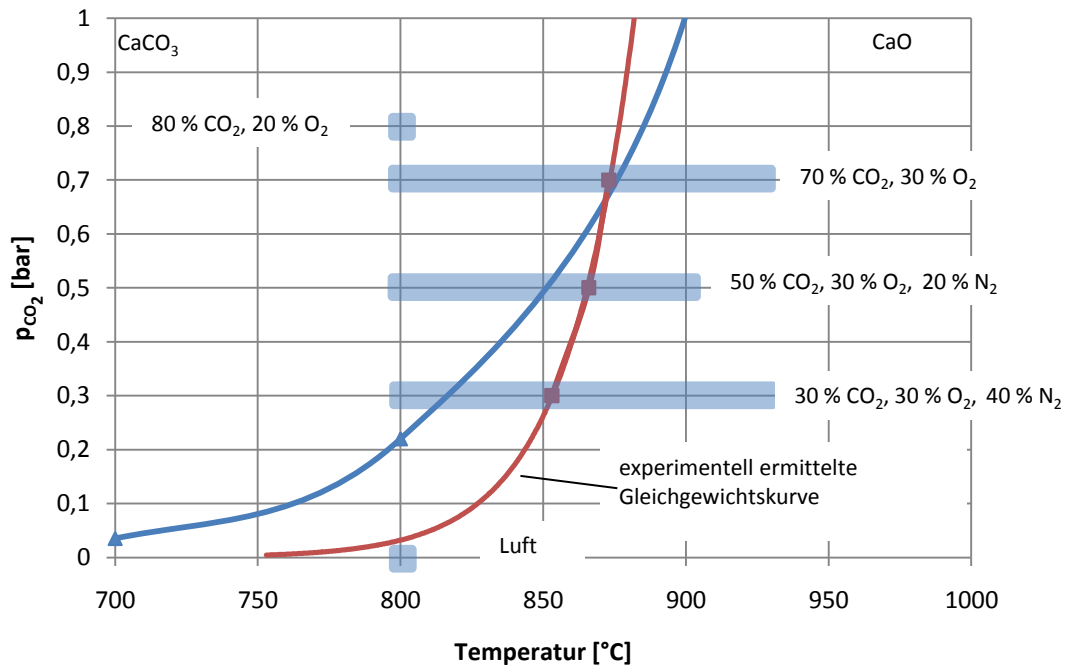
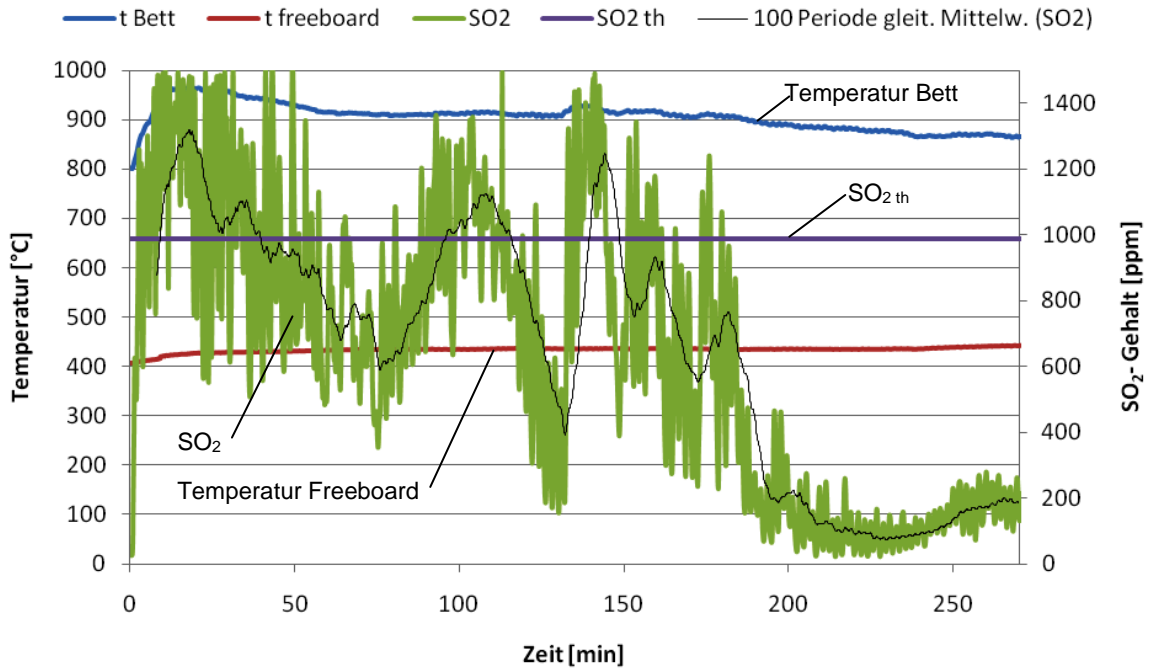


Abbildung 5-8: Gleichgewichtskurve der CaCO<sub>3</sub>-Kalzinierung mit Sorbacal-Versuchen

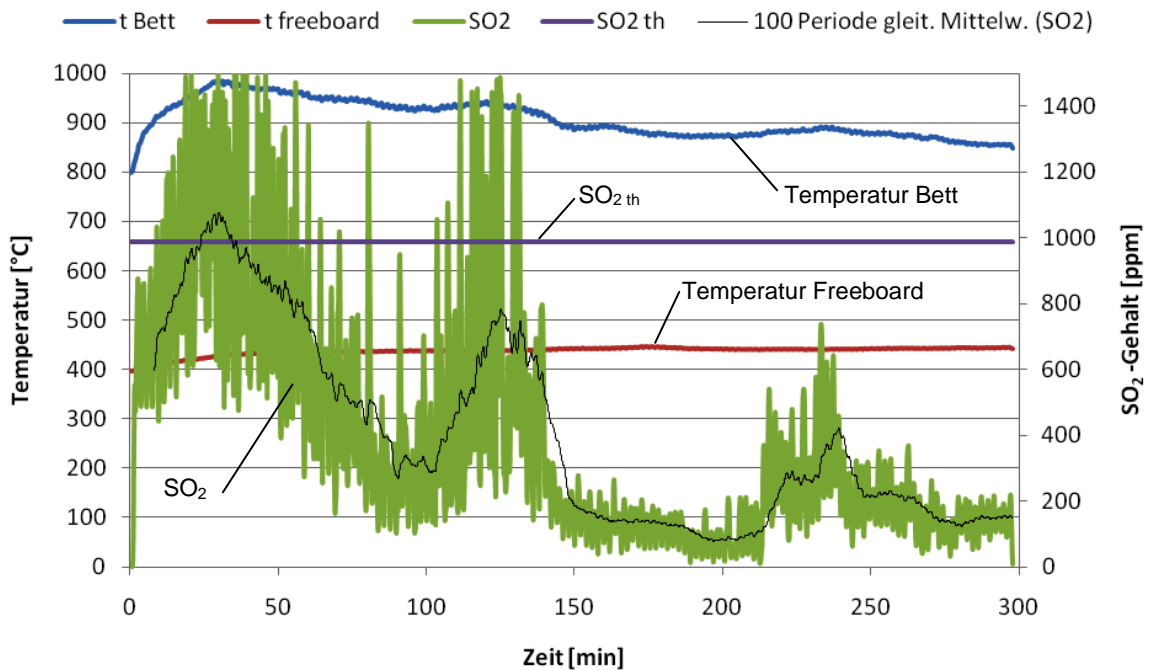
### 5.2.2.2 Saxogran

Abbildung 5-9a, b, c, d, e, zeigt die Versuche mit Saxogran als Additiv.

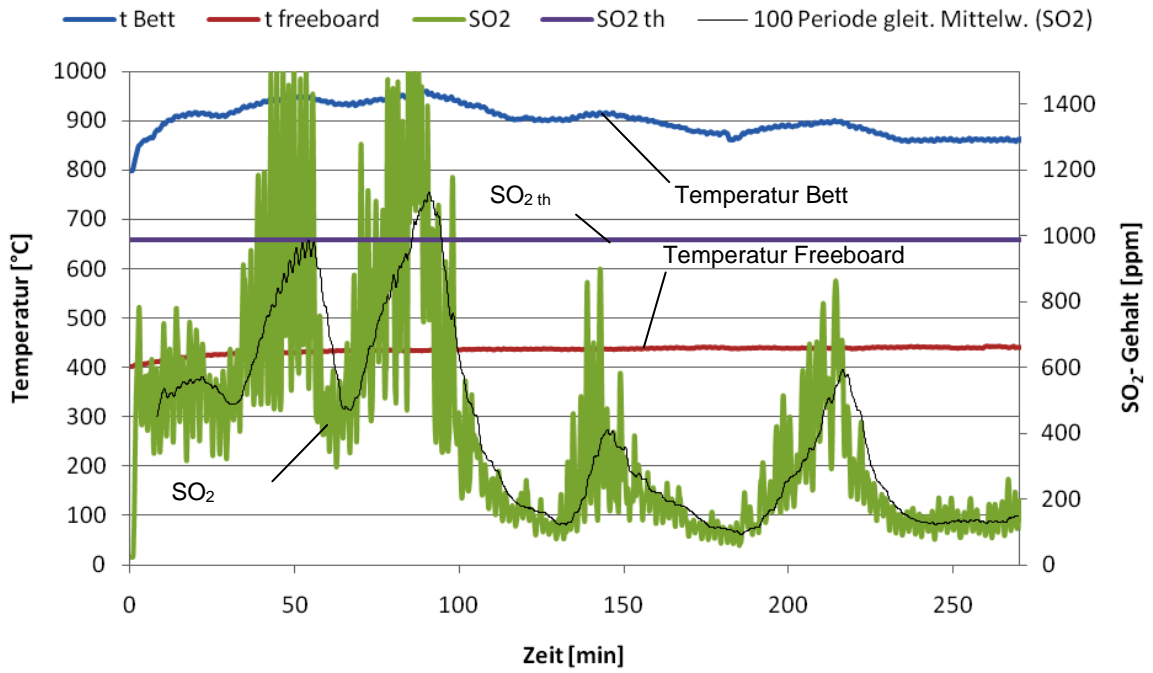
a) 70 % CO<sub>2</sub>, 30 % O<sub>2</sub>, Additiv: Saxogran



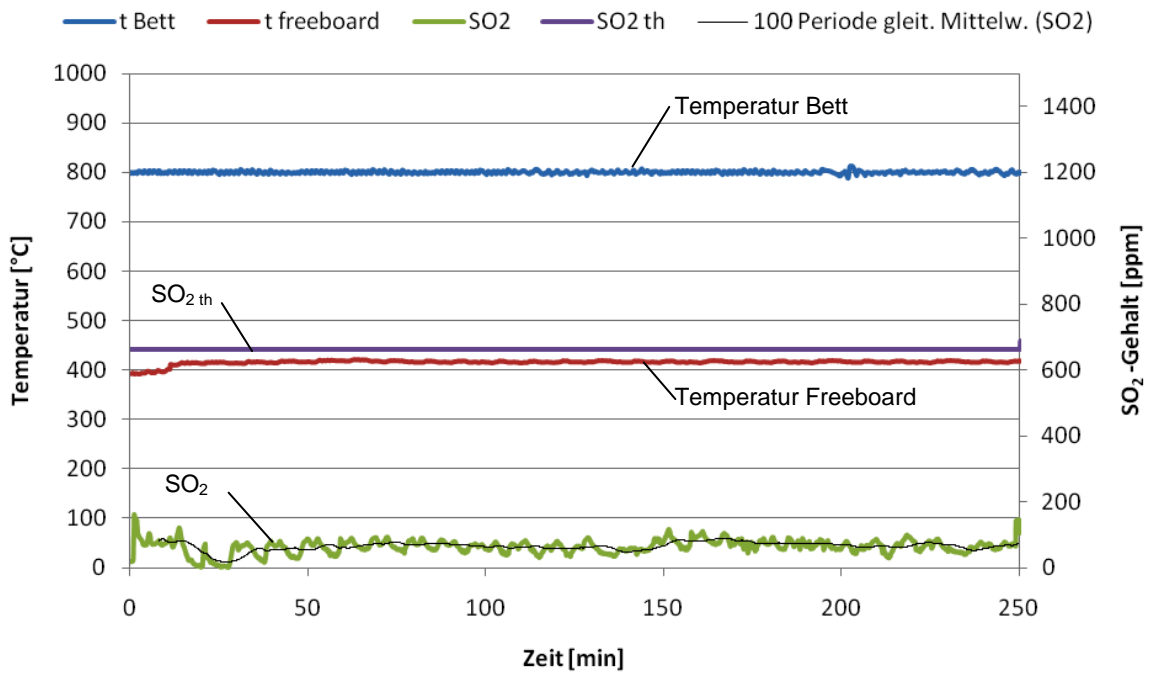
b) 50 % CO<sub>2</sub>, 30 % O<sub>2</sub>, 20 % N<sub>2</sub>, Additiv: Saxogran



c) 30 % CO<sub>2</sub>, 30 % O<sub>2</sub>, 40 % N<sub>2</sub>, Additiv: Saxogran



d) 80 % CO<sub>2</sub>, 20 % O<sub>2</sub>, Additiv: Saxogran





## e) Luft, Additiv: Saxogran

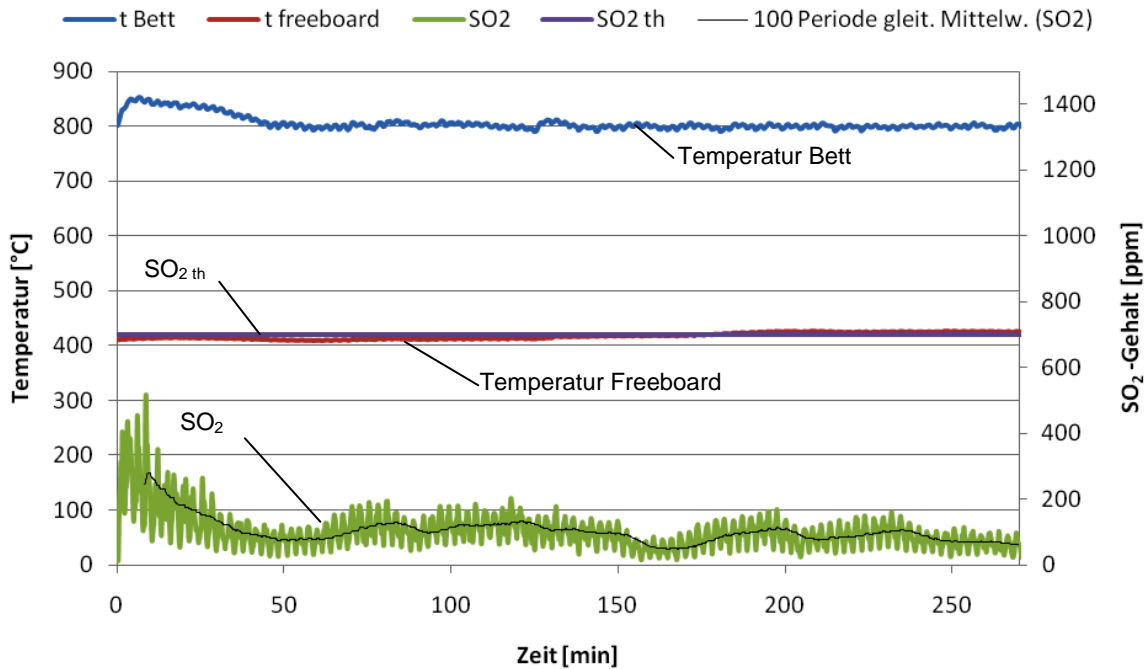


Abbildung 5-9 a, 5-9 b, 5-9 c, 5-9 d, 5-9 e: Versuche mit Saxogran als Additiv

Bei der Auswertung dieser Versuche gelten dieselben Annahmen wie bei den Versuchen mit Sorbacal als Additiv. Das Sinken der Betttemperatur verläuft hier allerdings langsamer als bei voriger Versuchsreihe. Verantwortlich dafür ist der höhere Bettmaterialzuwachs durch die größere Menge an Additiv, das benötigt wird, um das Ca/S Verhältnis von 4 zu erreichen.

Bei dem Versuch mit 70 % CO<sub>2</sub> und 30 % O<sub>2</sub> (Abbildung 5-9 a) dauert es ca. bis zur Minute 200, bis die Betttemperatur Werte erreicht, bei der die Entschwefelungswirkung einsetzt. Dann wird ein mittlerer Entschwefelungsgrad von 86,5 % erreicht. Diese Temperatur liegt allerdings immer noch rechts der Gleichgewichtskurve der CaCO<sub>3</sub>-Kalzinierung. Der Versuch mit 50 % CO<sub>2</sub>, 30 % O<sub>2</sub> und 20 % N<sub>2</sub> (Abbildung 5-9 b) bringt prinzipiell dieselbe Aussage. Es wird ein Entschwefelungsgrad von ca. 82,2 % erreicht. Der Anstieg des SO<sub>2</sub>-Gehaltes im Abgas zwischen Minute 215 und Minute 235 kann mit Brennstoffinhomogenitäten bzw. mit schlechter Vermischung des Additivs mit dem Brennstoff erklärt werden. Auch ein leichter Anstieg der Betttemperatur ist in diesem Zeitraum zu erkennen. Die Entschwefelungseffizienz liegt bei 84,5 %. Auch der Versuch mit 30 % CO<sub>2</sub>, 30 % O<sub>2</sub> und 40 % N<sub>2</sub> (Abbildung 5-9 c) hat ähnliche Gestalt wie die vorigen Versuche. Die Gleichgewichtskurve wird ebenfalls nicht erreicht. Die Peaks im SO<sub>2</sub>-Gehalt bei Minute 150 und Minute 220 sind auf den Betttemperaturanstieg zurückzuführen. Bei niedriger

Temperatur wird hier ein Entschwefelungsgrad von 84,5 % erreicht. Der Versuch mit 80 % CO<sub>2</sub> und 20 % O<sub>2</sub> (Abbildung 5-9 d) verläuft komplett auf der linken Seite der Gleichgewichtskurve. Es kommt zu keinem Anstieg der Betttemperatur, wiederum zurückzuführen auf den geringeren Brennstoffeintrag durch den geringeren Sauerstoffgehalt im Fluid. Die Entschwefelungseffizienz liegt bei 90 %. Der Referenzversuch mit Luft (Abbildung 5-9 e) liegt vollständig auf der rechten Seite der Gleichgewichtskurve. Es wird ein Entschwefelungsgrad von 87,5 % erreicht. Abbildung 5-10 zeigt die fünf Versuche im Diagramm der CaCO<sub>3</sub>-Kalzinierung.

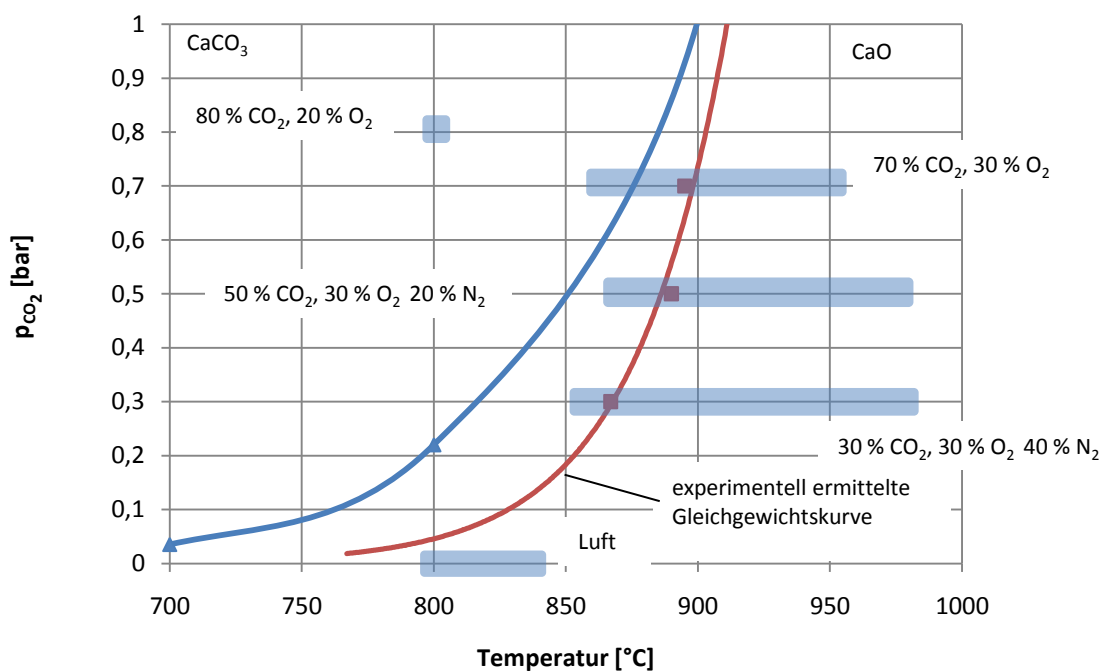


Abbildung 5-10: Gleichgewichtskurve der CaCO<sub>3</sub>-Kalzinierung mit Saxogran-Versuchen

Daraus ist ersichtlich, dass nur der Versuch mit 70 % CO<sub>2</sub> und 30 % O<sub>2</sub> zum Teil auf der linken Seite der Gleichgewichtskurve bzw. der Versuch mit 80 % CO<sub>2</sub> und 20 % O<sub>2</sub> komplett auf der linken Seite abläuft. Trotzdem werden mit allen Versuchen hohe Entschwefelungseffizienzen erreicht. Die Wirkungsgrade steigen mit höherem CO<sub>2</sub>-Anteil im Rauchgas. Zurückzuführen ist dies auf die in den Grundlagen beschriebene Halb-Kalzinierung des Dolomits. Hierbei bildet sich der Mischkristall CaCO<sub>3</sub>MgO. Dieser weist eine größere spezifische Oberfläche als reines CaCO<sub>3</sub> auf. Dadurch lässt sich die bessere Entschwefelungswirkung mit diesem Sorbent erklären. In Abbildung 5-11 sind die Versuche mit dem Additiv Sorbacal dargestellt sowie in Abbildung 5-12 die Versuche mit Saxogran als

Additiv. Dabei wird der  $\text{SO}_2$ -Gehalt über der Betttemperatur dargestellt. Die Graphen repräsentieren den gleitenden Mittelwert über 100 Messpunkte. Die theoretischen  $\text{SO}_2$ -Gehalte sind der Tabelle 5-6 zu entnehmen. Daraus ist deutlich zu erkennen, dass die Versuche mit 70 %, 50 % und 30 %  $\text{CO}_2$ -Gehalt ab einem Temperaturbereich von 860 bis 880 einen Anstieg des Schwefeldioxids mit steigender Temperatur verzeichnen. Zurückzuführen ist dies wiederum auf die sich dabei verändernden Reaktionsmechanismen.

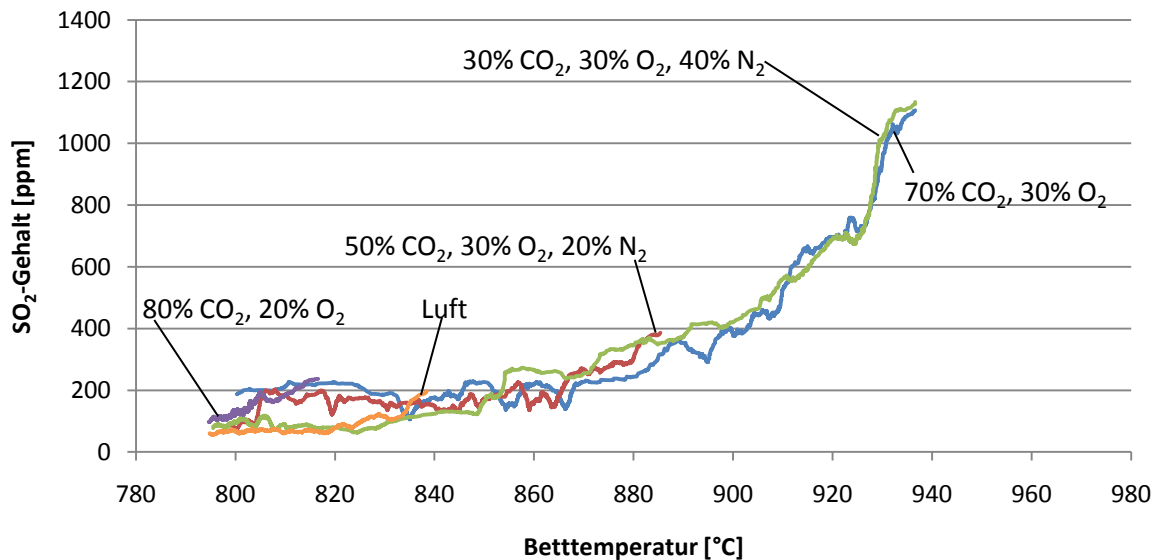


Abbildung 5-11: Sorbacal-Versuche in Abhängigkeit von  $\text{SO}_2$ -Gehalt und Betttemperatur

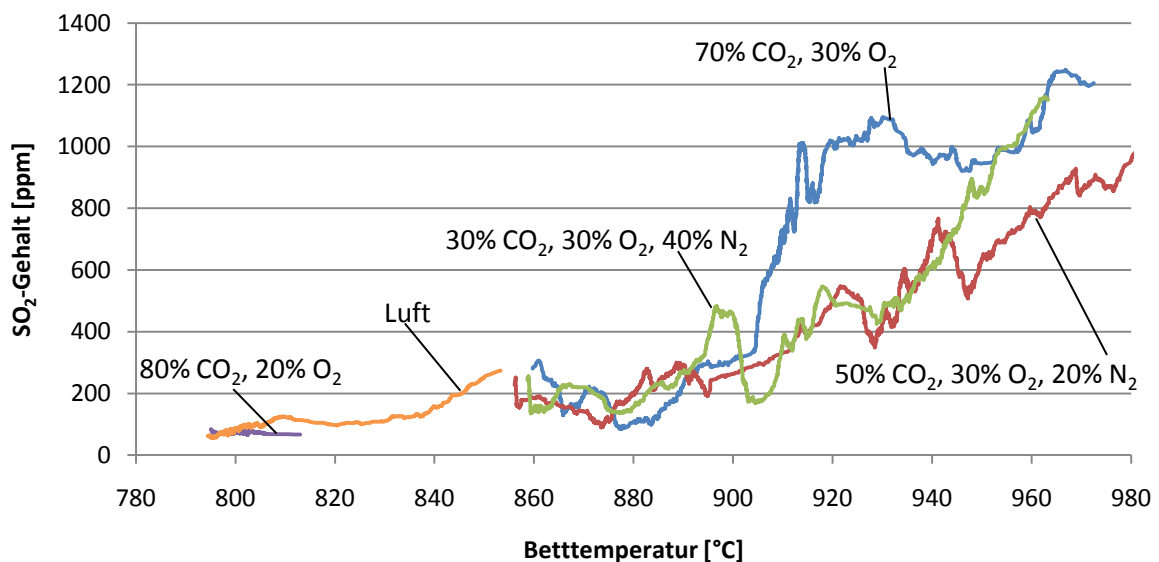


Abbildung 5-12: Saxogran-Versuche in Abhängigkeit von  $\text{SO}_2$ -Gehalt und Betttemperatur

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Nutzung schwefelreicher Brennstoffe in sauerstoffbetriebenen Wirbelschichtfeuerungen. Als erste Aufgabe wurden die Potentiale der zum Teil schwefelreichen Brennstoffe Kohle, Ölschiefer und Ölsand untersucht. Dabei kam zu Tage, dass weltweit große Reserven und Ressourcen dieser Rohstoffe lagern. Von diesen Brennstoffen wird in erster Linie Kohle in einem großen Maß für die Erzeugung elektrischer Energie in Kraftwerksprozessen verwendet. Die anderen Energieträger könnten allerdings für spezielle, dezentrale Anwendungen, beispielsweise der Bereitstellung von elektrischer und thermischer Energie bei der Erdölgewinnung aus Ölschiefer und Ölsanden, ihre Anwendung finden. Diese Brennstoffe eignen sich allesamt zur Nutzung in Wirbelschichtfeuerungen.

Ein großer Vorteil, den die Wirbelschichtfeuerung in Bezug auf die Nutzung schwefelreicher Brennstoffe gegenüber anderer Technologien hat, ist die Möglichkeit der sogenannten In-Situ-Entschwefelung. Dabei wird das bei der Verbrennung entstehende, umweltschädliche Schwefeldioxid unmittelbar nach seiner Entstehung gebunden. Dies geschieht durch die Zugabe von Additiven auf Kalzium-Basis in den Brennraum. Ein häufig verwendetes Additiv ist Kalkstein. Wird dieser Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) der Brennkammer zugeführt, kommt es zur endothermen Kalzinierungsreaktion und es bildet sich unter Freigabe von Kohlendioxid Branntkalk ( $\text{CaO}$ ). Dieser Branntkalk geht nun durch die Sulfatierungsreaktion in Verbindung mit dem Schwefeldioxid. Es bildet sich Kalziumsulfat, welches im Bettmaterial der Wirbelschichtfeuerung zurückbleibt.

Da die Nutzung dieser fossilen Energieträger mit dem Ausstoß von klimaschädlichem Kohlendioxid in die Atmosphäre verbunden ist, laufen die Bestrebungen dahin, dieses Kohlendioxid aus dem Kraftwerksprozess abzuscheiden und beispielsweise in geologischen Lagerstätten zu speichern. Das Schlagwort dazu lautet „Carbon Capture and Storage“. Eine mögliche Technologie um das Kohlendioxid aus dem Kraftwerksprozess abzuscheiden ist der Oxyfuel-Prozess. Dabei wird durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff ein Rauchgas produziert, das im Wesentlichen aus Kohlendioxid und Wasserdampf entsteht. Somit kann durch Auskondensieren dieses Wasserdampfes das Kohlendioxid sehr leicht abgeschieden werden. Allerdings entstehen bei diesem Prozess sehr hohe Verbrennungstemperaturen, die über der thermischen Belastungsgrenze der eingesetzten Werkstoffe liegen. Um diese Temperaturen auf ein verträgliches Niveau zu bringen, wird das Rauchgas zur Kühlung der

Brennkammer rezirkuliert. Die Folge dieser Rezirkulation ist eine Erhöhung des Kohlendioxidanteils in der Brennkammer. Dieser Anstieg des CO<sub>2</sub>-Anteils und somit der Anstieg des CO<sub>2</sub>-Partialdruckes in der Brennkammer beeinflusst allerdings die Reaktionsmechanismen der In-Situ-Entschwefelung. Die Theorie besagt, dass durch einen hohen CO<sub>2</sub>-Partialdruck die Kalzinierung stark verlangsamt wird und es zur direkten Sulfatierung kommt. Das heißt, Kalkstein geht direkt in Verbindung mit dem Schwefeldioxid.

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde dieser Effekt experimentell untersucht, um Aussagen bezüglich der Entschwefelungswirkung der Additive unter Oxyfuel-Bedingungen treffen zu können.

Dazu wurde eine am Institut für Wärmetechnik bestehende stationäre Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab verwendet. Um Versuche zur Entschwefelungswirkung durchführen zu können, musste diese Anlage allerdings erweitert und modifiziert werden. Wesentliche Punkte dieser Erweiterung waren die Konstruktion und Auslegung eines Brennstoffförderers auf Basis eines Schneckenförderers, die Installation der Schwefeldioxid-Messtechnik sowie die Erweiterung der Anlagensteuerung. Die Montage einer Begleitheizung am Freeboard und eines Abscheidezyklons sowie die Wärmedämmung des Freeboards rundeten die Umbauarbeiten ab.

Bei dem für die Versuche verwendeten Brennstoff handelte es sich um eine deutsche Braunkohle mit einem Gesamtschwefelanteil von 3,5 %. Als Additive zur Entschwefelung wurden einerseits Sorbacal<sup>®</sup>, speziell entwickeltes Reagenz für die Rauchgasreinigung auf Kalziumbasis sowie Saxogran, ein in der Baubranche genutzter Dolomit verwendet. Um an der Versuchsanlage Oxyfuel-typische Bedingungen zu schaffen, wurden der Wirbelschicht entsprechende Gaszusammensetzungen zugeführt.

In den ersten Versuchsreihen wurde Sand als herkömmliches Bettmaterial durch die Additive ersetzt. Bei diesen Versuchen kam es allerdings zu Agglomerationen im Wirbelbett. Somit konnten hier keine konkreten Aussagen getroffen werden. In weiteren Versuchsreihen wurde dem Brennstoff Additiv beigemischt und über den Brennstoffförder der Brennkammer zugeführt. Die Auswertung dieser Versuche führte zu Tage, dass die Entschwefelungswirkung, speziell bei dem Additiv Sorbacal<sup>®</sup>, sehr stark davon abhängt, auf welcher Seite der thermodynamischen Gleichgewichtskurve der Kalksteinkalzinierung die Versuche ablaufen. So konnte bei den Oxyfuel-Versuchen eine sehr gute Entschwefelungswirkung erreicht werden, wenn die Versuche auf der linken Seite der Gleichgewichtskurve abliefen. Folglich kam es hier zur direkten Sulfatierung. Es konnte auch eine Verringerung des Entschwefelungsgrades mit steigendem CO<sub>2</sub>-Gehalt in der

Brennkammer festgestellt werden. Bei den Versuchen mit Saxogran als Additiv konnte festgestellt werden, dass dieses Additiv nahe der Gleichgewichtskurve auf der Seite der Kalzinierung bereits gute Entschwefelungswirkung zeigte. Weiters ergab sich ein tendenzieller Anstieg der Entschwefelungswirkung mit steigendem CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Brennkammer.

Diese durchgeführten Versuche zeigten auf, dass abhängig von der Brennkammertemperatur hohe CO<sub>2</sub>-Partialdrücke in der Brennkammer keinen Einfluss auf die Entschwefelungswirkung haben. Weitere Versuche werden nötig sein, um je nach CO<sub>2</sub>-Gehalt optimale Betriebspunkte zu definieren. Auch der Einfluss von Wasserdampf in der Brennkammer auf die Entschwefelungsreaktionen sollte Thema weiterer Versuche sein. Nach abschließenden Untersuchungen bezüglich minimal notwendiger Additivmenge für eine ausreichende Entschwefelung sollte eine Aussage darüber getroffen werden können, ob die kostengünstige Technologie der In-Situ-Entschwefelung auch bei Wirbelschichtfeuerungen unter Oxyfuel-Atmosphäre eingesetzt werden kann.

## 7 Literaturverzeichnis

**Altun, et al. 2006.** Oil Shales in the World and Turkey. *Oil Shale*. No. 3. Vol. 23 2006, S. 221 - 227.

**Baerns, M. 1968.** Verfahrenstechnische Eigenschaften von Wirbelschichten aus staubförmigem Feststoffmaterial. *Zeitschrift für Verfahrenstechnik, Technische Chemie und Apparatewesen*. 1968, Bd. 40. Jahrgang, 15.

**Basu, Prabir. 2006.** *COMBUSTION and GASIFICATION in FLUIDIZED BEDS*. Boca Raton : Taylor & Francis, 2006.

**Benesch, Wolfgang. 2009.** Importkohle - Ein aktueller Marktüberblick. *VGB Powertech*. Juli 2009, 8972009, S. 71 - 74.

**BGR. 2009.** *Energierohstoffe 2009*. Hannover : Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), 2009.

**BMWI. 2007.** *Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen*. Berlin : Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2007.

**Brandt. 1999.** *Brennstoffe und Verbrennungsrechnung*. Essen : Vulkan-Verlag, 1999.

**Chen, Chuamnin und Zhao, Changsui. 2006.** Mechanism of Highly Efficient In-Furnace Desulfurization by Limestone under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Coal Combustion Atmosphere. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 10. Juni 2006, S. 5078-5085.

**Dyni, John R. 2005.** *Geology and Resources of Some World Oil-Shale Deposits*. Scientific Investigation Report 2005-5294. Reston : U.S. Geological Survey, 2005. S. 42.

**Effenberger. 1999.** *Dampferzeugung*. Dresden : Springer, 1999.

**Energy Information Administration. 2008.** *International Energy Outlook*. Washington : U.S. Department of Energy, 2008.

**Fuertes, A. B., et al. 1995.** Sulfation of dolomite particles at high CO<sub>2</sub> partial pressures. [Hrsg.] Instituto Nacional del Carbon. *Thermochimica Acta*. 10. August 1995, 254, S. 63 - 78.

- Garcia-Labiano, Francisco, et al. 2009.** *Sulphation of calcium-based sorbents in circulating fluidised beds under oxy-fuel combustion conditions.* Zaragoza, Spain : Dept. Energy and Environment, Instituto de Carboquimica, 2009.
- Gonschorek et al. 2006.** *Entwicklungsstand des Oxyfuel-Prozesses für Braunkohlekraftwerke.* Zittau : Kraftwerkschemisches Kolloquium, 2006.
- Göttlicher, Gerold. 2002.** State of the art of CO<sub>2</sub>-capture technologies for power plants. 2002, S. 12.
- Hellfritsch, S, Kluger, F und Bergins, C. 2007.** *Studie eines braunkohlebefeuerten 2470 t/h Oxyfuel-Dampferzeugers.* Dresden : 39. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, 2007.
- Hohenwarter, U, Reetz, B und Pogoreutz, M. 2006/2007.** *Vorlesungsskriptum Wärmetechnik II.* Graz : Technische Universität Graz, Institut für Wärmetechnik, 2006/2007.
- International Energy Agency. 2007.** *World Energy Outlook 2007.* Paris : s.n., 2007.
- IPCC. 2005.** *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage.* Cambridge : Cambridge University Press, 2005.
- Joos, Franz. 2006.** *Technische Verbrennung.* Hamburg : Springer Verlag, 2006.
- Karl, Jürgen. 2009.** Vorlesungsfolien WT 2. Graz : s.n., 2009.
- Kather et al. 2007.** *Der kohlebefeuerte Oxyfuel-Prozess.* s.l. : VGB PowerTech, 2007.
- Konstantin, Panos. 2008.** *Praxisbuch Energiewirtschaft.* Stuttgart : Springer, 2008.
- Laursen, K, et al. 1999.** Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones. *Fuel.* 17. Juni 1999, S. 153-163.
- Liira, Martin, et al. 2009.** Transformation of calcareous oil-shale circulating fluidized-bed combustion boiler ashes under wet conditions. *Fuel.* 2009, S. 712 - 718.
- Linßen, J, et al. 2006.** *Zukünftige Energieversorgung unter den Rahmenbedingungen einer großtechnischen CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Speicherung.* s.l. : Forschungszentrum Jülich, 2006.
- Martin, Heinrich. 2006.** *Transport- und Lagerlogistik.* Hamburg : Vieweg Verlag, 2006.
- Martin, Heinrich, Römisch, Peter und Weidlich, Andreas. 2007.** *Materialflusstechnik.* Hamburg, Dresden, Edemissen : Vieweg Verlag, 2007.



- Michel, Wolfgang. 1992.** *Wirbelschichttechnik in der Energiewirtschaft.* Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1992.
- Mieske, Karl und Kather, Alfons. 2008.** *Experimentelle Untersuchung der Schadstoffentstehung bei der Verbrennung im Oxyfuel-Prozess.* Hamburg : s.n., 2008.
- Oelichmann, J. 1994.** Infrarot- und Ramanspektroskopie. [Buchverf.] Paul Profos und Tilo Pfeifer. *Handbuch der industriellen Meßtechnik.* München : Oldenbourg Verlag, 1994.
- Oesterle, G. 1994.** Entnahme, Aufbereitung und transport von Analyseproben. [Buchverf.] Paul Porfos und Tilo Pfeifer. *Handbuch der industriellen Meßtechnik.* München : Oldenbourg Verlag, 1994.
- Okazaki, K, et al. 1999.** Sulfation behavior of limestone under high CO<sub>2</sub> concentrationen in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion. *Fuel.* 16. September 1999, S. 945-953.
- ÖNORM EN 1479. 2006.** Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid - Referenzverfahren. 2006.
- Radgen, Peter, et al. 2006.** *Verfahren zur CO<sub>2</sub>- Abscheidung und -Speicherung, Abschlussbericht.* Dessau : Umweltbundesamt, 2006.
- Rodler, Johannes, et al. 2007.** Messung von Luftschadstoffen. *Vorlesungsskriptum Energie- und umwelttechnisches Mess- und Versuchswesen.* Graz : TU Graz, 2007.
- Schatzl, Robert. 2008.** *Auslegung und Aufbau einer zirkulierenden Wirbelschicht-Versuchsanlage mit Reinsauerstoffverbrennung.* Graz : s.n., 2008.
- Schultes, Michael. 1996.** *Abgasreinigung.* Ludwigshafen : Springer, 1996.
- Staab, Joachim. 1994.** *Industrielle Gasanalyse.* München : Oldenbourg Verlag, 1994.
- Steinbrecht. 2008.** *Wirbelschichtfeuerungen.* Rostock : Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Lehrstuhl Umwelttechnik, 2008. Bd. Abschnitt II.
- Strauß. 2006.** *Kraftwerkstechnik.* Dortmund : Springer, 2006.
- Thomas, Larry. 2002.** *Coal Geology.* Michaelchurch Eseley : Wiley, 2002.
- VDI-Wärmeatlas. 2005.** *VDI-Wärmeatlas.* Karlsruhe, Düsseldorf : Springer-Verlag, 2005.
- Wirth, Karl-Ernst. 1990.** *Zirkulierende Wirbelschichten.* Erlangen : Springer-Verlag, 1990.

**Zelkowski. 1986.** *Kohleverbrennung.* Warschau, Bochum, Essen : VGB Kraftwerkstechnik GMBH, 1986.

**Zevehoven & Kilpinen. 2004.** *control of pollutants in flue gases and fuel gases.* Espoo/Turku, Finland : s.n., 2004.