



Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit

**Möglichkeiten zur Abtrennung und Verwertung von CO₂ aus
den Prozessgasen der RHI Magnesita**

Dipl.-Ing. Christian Santner, BSc

Leoben, Oktober 2018

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit/Bachelorarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

DANKSAGUNG

Mein großer Dank gilt im Besonderen meinem Betreuer, bzw. Mentor Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Markus Ellersdorfer, welcher auf meine zahlreichen Fragen stets mit großer Geduld reagierte und von dem ich in fachlicher Hinsicht viel lernen konnte. Ich bedanke mich zudem herzlichst bei meinen Eltern und meiner Freundin Mag.iur. Martina deren Hilfsbereitschaft eine große Unterstützung während der Arbeit war. Meinem Bruder Mag. Michael will ich danken, dass er die mühselige Aufgabe auf sich genommen hat, diese Arbeit Korrektur zu lesen. Zu guter Letzt will ich mich beim Werksleiter Dipl.-Ing. Dr.mont. Drnek der RHI Magnesita am Standort Breitenau und insbesondere beim Dipl.-Ing. Dr.mont. Markus Kofler, für die freundliche Arbeitsatmosphäre und Unterstützung bedanken.

Kurzfassung

Möglichkeiten zur Abtrennung und Verwertung von CO₂ aus den Prozessgasen der RHI Magnesita

Im Rahmen der Arbeit wurde eine chemische Absorptionsanlage zur gezielten Abtrennung von Kohlenstoffdioxid (CO₂) aus den Prozessgasen der Feuerfestproduktion am Standort der RHI Magnesita in Breitenau ausgelegt. Der Fokus hierbei richtete sich auf die Rauchgase des Langdrehrohrofens. In einem ersten Schritt wurde über eine umfassende Literaturrecherche der Stand der Technik zur Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasen erhoben, mit dem Ziel, eine geeignete Abscheidetechnologie für jene Prozessgase zu eruieren. Zudem wurden unterschiedliche chemische, physikalische und biologische Anwendungsmöglichkeiten zur Verwertung für CO₂ evaluiert. Im zweiten Schritt wurde eine chemische Absorptionsanlage rechnerisch und mithilfe einer geeigneten Prozesssimulationssoftware modelliert und ökonomisch bewertet. Die Vorgaben der Simulation waren eine 90%ige Abscheidung des CO₂-Anteils aus den Prozessgasen mithilfe einer 30Gew.-% MEA-Lösung in Wasser als Lösungsmittel.

Über die Prozesssimulationssoftware wurden folgende Ergebnisse erzielt: Zur Abscheidung von einer Tonne CO₂ ist ein gesamter thermischer Energiegehalt von 3,84 GJ/t_{CO₂}, ein Lösungsmittelbedarf von 14,68 m³/t_{CO₂} und ein Kühlwasserverbrauch von 26,47 m³/t_{CO₂} vonnöten. Die ökonomische Betrachtung ergab Apparatkosten in Höhe von 2,23 Mio. €. Auf Basis von Chilton-Faktoren wurden die Investitionskosten der Gesamtanlage kalkuliert und belaufen sich auf rund 11 Mio. €. Die jährlichen Betriebskosten liegen in einem Bereich von 6,7 Mio. €, wobei davon rund 75% auf Erdgas entfallen, welches zur thermischen Energiebereitstellung benötigt wird. Bei einer angenommenen Abschreibungsdauer von 20 Jahren ergeben sich rechnerisch Gesamtkosten in der Höhe von 71 € für die Abscheidung einer Tonne CO₂.

Abstract

Evaluation of separation and utilization processes for CO₂ from the process gases of RHI Magnesita

The present work deals with the design of a chemical absorption plant for the targeted separation of carbon dioxide (CO₂) from the process gases of the refractory production at the RHI Magnesita site in Breitenau. The focus was on the flue gases of the long rotary kiln. In a first step, a comprehensive literature search was conducted to determine state of the art technologies for the capture of CO₂ from flue gases. In addition, different chemical, physical and biological applications for the utilization of CO₂ were evaluated. In the second step, a chemical absorption system was modelled and economically evaluated using suitable process simulation software. The target value of the simulation was a 90% separation of CO₂ from the process gases using a 30%wt-MEA solution in water as solvent.

The following results were achieved with the process simulation software: a total thermal energy content of 3.84 GJ/t_{CO₂}, a solvent requirement of 14.68 m³/t_{CO₂} and a cooling water consumption of 26.47 m³/t_{CO₂} are required for the removal of one tonne of CO₂. The economic analysis resulted in equipment costs of € 2.23 million. Based on Chilton factors, the investment costs of the overall chemical absorption plant have been calculated to be around € 11 million. The total operating costs are in the range of € 6.7 million per year, with a share of 75% of costs for natural gas, which is used to cover thermal energy demands. By assuming a depreciation period of 20 years, the calculated total costs are 71 € for the capture of one tonne of CO₂.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
2 AUFGABENSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	6
3 GRUNDLAGEN DER CO₂-ABSCHEIDUNG	7
3.1 Stoffeigenschaften von CO ₂	7
3.1.1 Thermodynamische Eigenschaften von reinem CO ₂	8
3.1.2 Thermodynamische Eigenschaften von CO ₂ -Gemischen mit Luftkomponenten.	9
3.1.3 Thermodynamische Eigenschaften von CO ₂ -Gemischen mit Wasser	10
3.2 CO ₂ -Abtrennung im Verbrennungsprozess.....	11
3.2.1 Pre-Combustion Carbon Capture.....	11
3.2.2 Oxy-Combustion Carbon Capture	12
3.2.3 Post-Combustion Carbon Capture	13
3.3 CO ₂ -Abscheidemethoden	13
3.3.1 Absorption	15
3.3.1.1 Physikalische Absorption	16
3.3.1.2 Chemische Absorption	20
3.3.2 Adsorption	26
3.3.2.1 Physikalische Adsorption	26
3.3.2.2 Chemische Adsorption	27
3.3.3 Gas-Feststoff-Reaktionen	28
3.3.4 Membranverfahren.....	29
3.3.4.1 Selektive Membrantechnik	30
3.3.4.2 Nichtselektive Membrantechnik.....	31
3.3.5 Kryogenvverfahren	32
3.3.6 Biologische CO ₂ -Nutzung	32
3.3.6.1 Fotosynthese anhand des Beispiels von Mikroalgen	33
3.3.6.2 Umwandlung von CO ₂ mittels Bakterien und Archaeen.....	34
3.4 CO ₂ -Transport.....	34
3.4.1 Integration in die Zementindustrie	36
4 EINSATZ UND VERWENDUNG VON CO₂	40
4.1 Chemische Nutzungspfade.....	40
4.1.1 Harnstoff	40
4.1.2 Salizylsäure	41

4.1.3	Soda	41
4.1.4	Methanisierung	42
4.1.5	Power-to-Liquid.....	43
4.1.6	Synthese von zyklischen Carbonaten	44
4.2	Physikalische Nutzungspfade	45
4.2.1	Enhanced Oil Recovery	45
4.2.2	Extraktion.....	45
4.2.3	Kältemittel.....	46
4.2.4	Reinigungsverfahren.....	47
4.2.5	Imprägnierung.....	47
4.2.6	Lebensmittelindustrie	48
4.2.7	Kohlenstoffdioxid-Düngung.....	48
4.2.8	Brandbekämpfung.....	48
4.3	CO ₂ -Speicherung.....	49
4.4	Praxisbeispiele.....	50
4.4.1	Chemische Nutzung.....	50
4.4.2	Physikalische Nutzung.....	51
4.4.3	Biologische Nutzung	51
4.5	Potential der CO ₂ -Verwertung.....	53
5	HERSTELLUNG VON MAGNESIA AM STANDORT BREITENAU	55
5.1	Grundlagen der Magnesiaherstellung	55
5.1.1	Allgemeine Begriffsbestimmungen in der Magnesiaherstellung.....	55
5.1.2	Verwendung von Magnesia.....	56
5.1.3	Verfahrensrouten zur Magnesiaherstellung.....	57
5.1.4	Natürlicher Prozess.....	58
5.1.5	Synthetischer Prozess	59
5.2	Herstellung von Magnesia am Standort Breitenau.....	59
5.2.1	Bergbau	59
5.2.2	Aufbereitung	60
5.2.3	Sinterproduktion.....	60
5.2.4	Massenfabrik	61
5.3	Langdrehrohröfen am Standort Breitenau.....	62
5.4	Rauchgasreinigung von DO ₃	64
5.5	Auswahl einer geeigneten CO ₂ -Abscheidemethode	66
6	MODELLIERUNG EINER CHEMISCHEN ABSORPTIONSANLAGE ZUR CO₂- ABSCHIEDUNG	68

6.1	Referenzprozess mit Monoethanolamin.....	68
6.1.1	Reaktionen bei der CO ₂ -Absorption	70
6.1.2	Absorber	70
6.1.3	Desorber	72
6.1.4	Degradation	73
6.2	Modellierung der CO ₂ -Absorptionsanlage.....	75
6.2.1	Materialstrom-Spezifikationen	75
6.2.2	Apparate-Spezifikation	77
6.2.3	Chemische Reaktionen	80
6.2.4	Ergebnisse des Basis-Szenarios.....	80
6.2.5	Vergleich der Ergebnisse	82
6.2.6	Dimensionierung der Kolonnen	84
7	ÖKONOMISCHE PERSPEKTIVE.....	87
7.1	Apparatekosten.....	87
7.2	Investitionskosten	89
7.2.1	Lang-Faktoren	90
7.2.2	Chilton-Faktoren	90
7.3	Betriebskosten	91
7.4	Kosten pro abgeschiedener Tonne CO ₂	92
7.5	Optionale Annahmen	94
7.5.1	Veränderte Energiekosten und Projektzeitraum	94
7.5.2	Energierückgewinnung aus Rauchgas	95
7.5.3	Einbindung des aus der Energiebereitstellung entstehenden CO ₂	96
7.5.4	Erhöhte CO ₂ -Konzentration im Rauchgas	96
7.5.5	Nachverbrennung von MEA im Reingas	97
7.6	Fazit	98
8	ZUSAMMENFASSUNG	99
9	VERZEICHNISSE	101
9.1	Literatur.....	101
9.2	Abkürzungsverzeichnis	106
9.3	Tabellen	108
9.4	Abbildungen	110
	ANHANG A: RECHNERISCHE AUSLEGUNG (IDEAL).....	I

1 Einleitung

Die Bedeutung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) in der Industrie und in der globalen Ökonomie hat sich in den letzten Jahren stark gewandelt. CO_2 war bisher ein Neben- oder Abfallprodukt der industriellen und anderen anthropogenen Aktivitäten, insbesondere der Verbrennung von fossilen Rohstoffen. Laut Statistiken der International Energy Agency wurden 85 % der globalen Energieversorgung im Jahr 2015 durch fossile Rohstoffe bereitgestellt [1]. Um die globale Erderwärmung einzuschränken und somit den CO_2 -Ausstoß zu verringern, werden weltweit striktere Umweltauflagen eingeführt, um den Einsatz fossiler Rohstoffe einzuschränken. So wurde 2005 in der Europäischen Union der EU-Emissionshandel für Kohlenstoffdioxid-Emissionen gesetzlich eingeführt, welcher einen Preis pro emittierter Tonne CO_2 vorschreibt. Diese Umweltauflagen verlangen ein Umdenken, CO_2 nicht mehr als Abfallstoff anzusehen, sondern als Wertstoff zu nutzen.

Die Reduktion der Kohlenstoffdioxid-Emissionen und des CO_2 -Gehalts in der Atmosphäre basieren auf drei Elementen: Vermeidung, Speicherung und stofflicher Verwertung. Dabei nimmt die Vermeidung eine vorrangige Stellung ein, da Maßnahmen zur Speicherung oder Verwertung Energie erfordern und damit die Emission von zusätzlichen CO_2 bedingen. Mögliche Wege zur Vermeidung von CO_2 sind die Erhöhung der Energieeffizienz oder auch die Nutzung erneuerbarer Energien. Die unterschiedlichen Technologien zur Speicherung und Verwertung von CO_2 werden unter den Begriffen CCS („Carbon Capture and Storage“) und CCU („Carbon Capture and Utilization“) kurzgefasst. In Abbildung 1-1 sind die Hauptschritte der CCS bzw. der CCU-Prozesskette visualisiert.

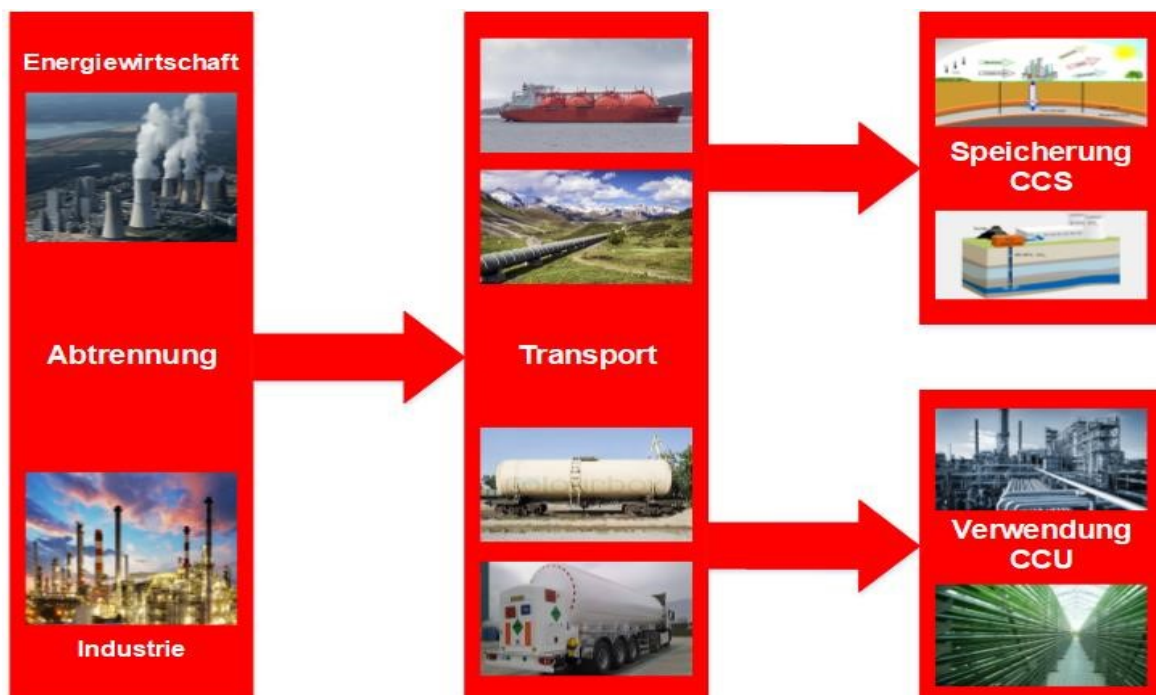


Abbildung 1-1: Hauptschritte der CCS-bzw. der CCU-Prozesskette

Die Abbildung verdeutlicht, dass CCS und CCU sich bei der Abtrennung und dem Transport des CO₂ nicht unterscheiden. Jedoch ist die dauerhafte Speicherung von CO₂ in geologischen Formationen seit 2011 in Österreich verboten [2]. Ähnliche Tendenzen sind in vielen europäischen Nachbarstaaten zu beobachten. Daher ist die CCS-Technologie für die österreichische Industrie zum derzeitigen Zeitpunkt keine Option. Gegenüber den Speicheroptionen bietet eine stoffliche Nutzung die Chance einer Wertschöpfung, welche den gesamten Prozess wirtschaftlich selbsttragend machen könnte.

Dem Umweltbundesamt zufolge wurden im Jahr 2014 in Österreich insgesamt 76,3 Mill. Tonnen Treibhausgase emittiert. Die wesentlichen Verursacher der österreichischen Treibhausgas-Emissionen (inkl. Emissionshandel) waren die Sektoren Energie und Industrie mit einem Anteil von 44,4%. Von diesen 33,9 Mill. Tonnen emittierten Treibhausgasen entfielen 3,6% auf die mineralverarbeitende Industrie, welche sich in die Bereiche Zement, Kalk, Magnesia, Glas und Keramik unterteilt [3]. Der Sektor Magnesia produziert Feuerfestprodukte, welche in Hochtemperaturprozessen der Industriezweige Stahl, Zement, Kalk, Nichteisenmetalle, Glas, Energie, Chemie und Umwelttechnik Anwendung finden. Der bedeutendste Magnesia Hersteller in Österreich und weltweit ist die RHI Magnesita, welcher eine jährliche Produktion von mehr als 1,5 Mill. Tonnen an über 32 weltweiten Standorten umfasst [4].

Bei der Magnesia-Herstellung entstehen CO₂-reiche Abgase in signifikanten Mengen. Ein Drittel jener CO₂ Emissionen wird durch die Verbrennung von fossilen Rohstoffen emittiert die verbleibenden zwei Drittel durch die Kalzinierung des Roherzes [5]. Aufgrund der hohen Produktionsraten und dem zunehmenden Preisanstieg von CO₂-Emissionszertifikaten untersucht der RHI Magnesita Standort Breitenau Möglichkeiten, um CCU-Technologien in den Produktionsprozess zu integrieren. Dafür sollen sowohl geeignete Technologien zur Abscheidung von CO₂ im Magnesiaprozess als auch grundsätzliche Verwertungswege zur kurzfristigen bis dauerhaften Bindung des Treibhausgases erhoben werden.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Bei der Sintermagnesiaherstellung der RHI Magnesita am Standort Breitenau wird Rohmagnesit bei Temperaturen von 1800–2000°C in einem Drehrohrofen zu Sintermagnesia gebrannt. Dabei entstehen in der Produktionsanlage mehrere Millionen m³ an Abgas bei einer jährlichen Produktionsmenge von etwa 150.000 Tonnen Sintermagnesia. Ein Großteil des Abgases (13-15 Vol.-%) besteht aus dem Treibhausgas Kohlenstoffdioxid (CO₂), welches einerseits durch die Verbrennung von Erdgas im Drehrohrofen als auch durch die Kalzinierung des Roherzes emittiert wird. Insgesamt entstehen dadurch 1,3 Tonnen CO₂ pro erzeugter Tonne Magnesita [5].

Im Rahmen der Masterarbeit sollen die Möglichkeiten und Potentiale zur Abscheidung von CO₂ aus den Prozessgasen der Feuerfestproduktion am Standort der RHI Magnesita in Breitenau erhoben und evaluiert werden. Der Fokus hierbei richtet sich auf die Rauchgase des Langdrehrohrofens. Dafür soll in einem ersten Schritt der Stand der Technik zur gezielten Abscheidung von CO₂ aus jenen Prozessgasen erhoben werden, mit dem Ziel, einen möglichst reinen CO₂-Strom zu erzeugen. Mit den Kenntnissen aus der Literaturrecherche soll für die vielversprechendste Technologie eine grundlegende, verfahrenstechnische Auslegung einer Anlage zur Abscheidung von CO₂ aus den Prozessgasen (Größen und Platzbedarf, Chemikalien- und Energieeinsatz, grundlegende Kostenabschätzung) unter Einsatz von geeigneter Prozesssimulationssoftware durchgeführt werden. Abschließend sollen Möglichkeiten zur Verwertung des abgeschiedenen CO₂ und deren prozessbedingte Vor-/Nachteile erhoben und bewertet werden.

3 Grundlagen der CO₂-Abscheidung

In diesem Kapitel werden zunächst die thermodynamischen Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid (CO₂) in reiner Form oder im Mix mit anderen Komponenten erläutert. Anschließend wird auf die drei existierenden Basiswege der CO₂-Abscheidung in Verbrennungsprozessen eingegangen. Das Kapitel wird abgerundet mit einer Darstellung aktueller Techniken zu den einzelnen CO₂-Abtrennverfahren und dem Transport des Gases.

3.1 Stoffeigenschaften von CO₂

Kohlenstoffdioxid ist eine chemische Verbindung aus Kohlenstoff und Sauerstoff. Es ist ein unbrennbares, saures und farbloses Gas. Mit einer Normdichte von 1,9768 kg/m³ ist CO₂ um einen Faktor von 1,529 schwerer als trockene Luft. Abhängig vom Konzentrationsgehalt kann CO₂ toxisch wirken. Ab einer Konzentration von 20% wirkt es kurzfristig tödlich. Die Konzentration von CO₂ in Luft ist 0,04% (global gemittelt, Stand 2018, [6]), die maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration beträgt 0,5% [7]. [5]

Kohlenstoffdioxid absorbiert elektromagnetische Strahlung hauptsächlich im Spektralbereich der Infrarotstrahlung und wird dadurch zu Molekülschwingungen angeregt. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Wirkung als Treibhausgas [7].

Die Löslichkeit von CO₂ in Wasser ist vergleichsweise hoch. Bei 20°C unter Normaldruck liegt die Sättigung im Gleichgewicht mit reinem CO₂ bei 1688 mg/l. Die Löslichkeit von CO₂ in Wasser verringert sich im Bereich höherer Temperaturen und nimmt bei steigendem Druck zu (siehe Abbildung 3-1). Zum Vergleich: Mit einer reinen Sauerstoffphase wird unter gleichen Bedingungen die Sättigung bei 44 mg/l erreicht [8].

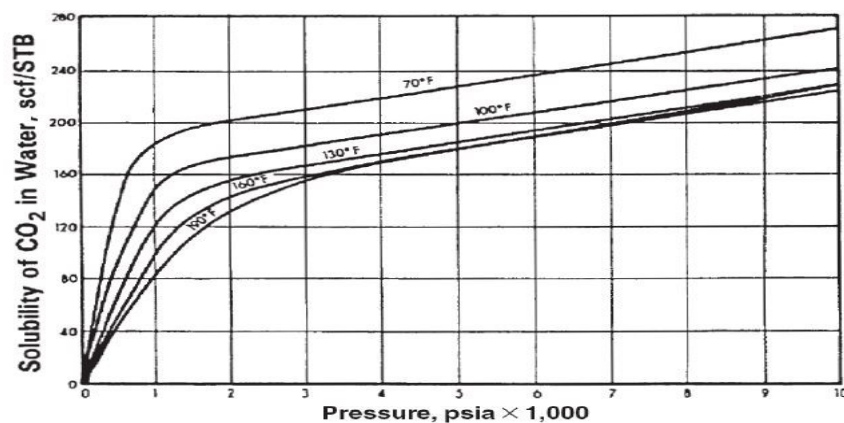


Abbildung 3-1: Löslichkeit von CO₂ in reinem Wasser [9]

Die thermodynamischen Eigenschaften von CO₂ sind stark von den Nebenkomponten abhängig. So können kleinste Verunreinigungen eines CO₂-Stroms die thermodynamischen Eigenschaften signifikant verändern. Nachfolgend wird auf die thermodynamischen Eigenschaften von reinem CO₂, CO₂-reichen Gemischen mit Luftkomponenten und CO₂/Wassergemischen näher eingegangen.

3.1.1 Thermodynamische Eigenschaften von reinem CO₂

Tabelle 3-1 fasst charakteristische Parameter von reinem Kohlendioxid zusammen. Kohlendioxid liegt unter Standardbedingungen als Gas vor und desublimiert bei $-78,5^{\circ}\text{C}$ zu einem Feststoff, auch als Trockeneis bezeichnet. Die kritische Temperatur beträgt $304,1282\text{ K}$ bzw. $\sim 30,98^{\circ}\text{C}$, der kritische Druck $73,773\text{ bar}$ und die kritische Dichte $0,468\text{ g/cm}^3$ [10]. Die Kompressibilität von flüssigem CO₂ ist verglichen mit anderen Flüssigkeiten bei Umgebungstemperatur und Drücken um die 100 bar sehr viel größer. So besitzt Kohlendioxid bei 100 bar und 20°C eine isotherme Kompressibilität von $\kappa \sim 0,0143\text{ MPa}^{-1}$, Wasser hat im Vergleich eine Kompressibilität von $\kappa \sim 0,000477\text{ MPa}^{-1}$. Der Tripelpunkt, an dem die drei Phasen fest, flüssig und gasförmig im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, liegt bei einer Temperatur von $216,592\text{ K}$ bzw. $-56,6^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von $5,1795\text{ bar}$. Ein Phasengrenzdiagramm von CO₂ ist in Abbildung 3-2 abgebildet [7].

Tabelle 3-1: Charakteristische Parameter von Kohlendioxid adaptiert nach [11]

Eigenschaft	Wert
Molmasse, M	44,0098 g/mol
Spezifische Gaskonstante, R^a	188,9232 J/(mol K)
Kritische Temperatur, T_c	304,1282 K
Kritischer Druck, p_c	7,3773 MPa
Kritische Dichte, ρ_c	467,6 kg/m ³
Tripeltemperatur, T_{tr}	216,592 K
Tripeltemperaturdruck, p_{tr}	0,51795 MPa
Dichte der siedenden Flüssigkeit am Tripelpunkt, ρ'_{tr}	1178,53 kg/m ³
Dichte des gesättigten Dampfes am Tripelpunkt, ρ''_{tr}	13,7614 kg/m ³
Dichte der festen Phase (Trockeneis) am Tripelpunkt, ρ^+_{tr}	1545,0 kg/m ³
Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1,013 bar), $T_{sub,n}$	194,6857 K

^a folgt aus M mit $R_m = 8,314472\text{ J/(mol K)}$

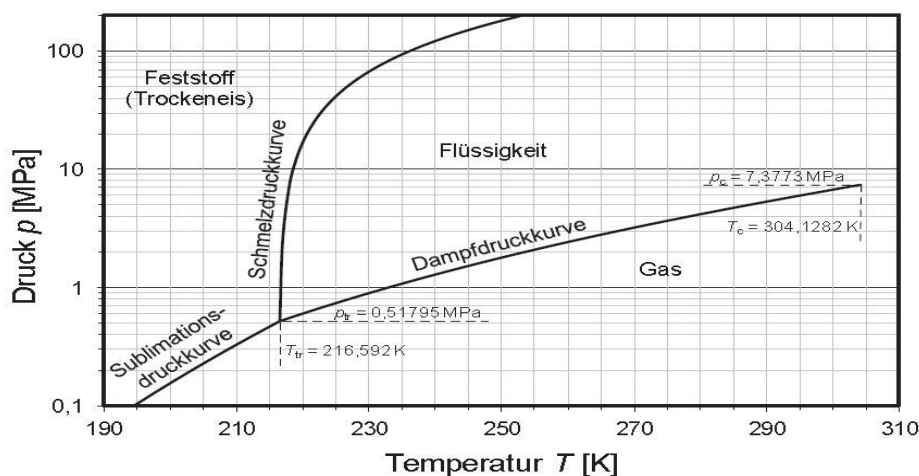


Abbildung 3-2: p, T-Diagramm von reinem Kohlendioxid [7]

3.1.2 Thermodynamische Eigenschaften von CO₂-Gemischen mit Luftkomponenten

Stickstoff hat mit einem Anteil von 78,08 Vol. % den höchsten Anteil in der Luft. Bei der CO₂-Aufbereitung ist daher für gewöhnlich Stickstoff die Nebenkomponente mit der höchsten Konzentration im CO₂-Strom. In diesem Unterkapitel werden die Stoffeigenschaften von Kohlendioxid/Stickstoff-Gemischen mit denen von reinem Kohlendioxid verglichen.

Abbildung 3-3 visualisiert die Abweichung von der Dichte berechnet auf Basis von reinem Kohlendioxid durch den Anteil Stickstoffkonzentration im Gemisch. Es ergeben sich Abweichungen in höheren Druckbereichen (ca. 100 bar). Bei einer Temperatur von 300 K führen 5%-Stickstoffanteil bereits zu einer Reduktion der Dichte um 8,9%. Eine Beimengung von Stickstoff verschiebt den Zustandspunkt bei konstantem Druck und gleichbleibender Temperatur aus dem Flüssigphasengebiet von CO₂ in Richtung des kritischen Gebiets. Aufgrund dieses Einflusses benötigen Pipelinetransport und Lagerung von CO₂ hohe Reinheiten, um keine Mehrphasen-Gebiete auszubilden. Andere Nebenkomponenten wie Sauerstoff oder Argon haben auf die thermodynamischen Eigenschaften des Gemischs einen ähnlichen Einfluss wie Stickstoff.

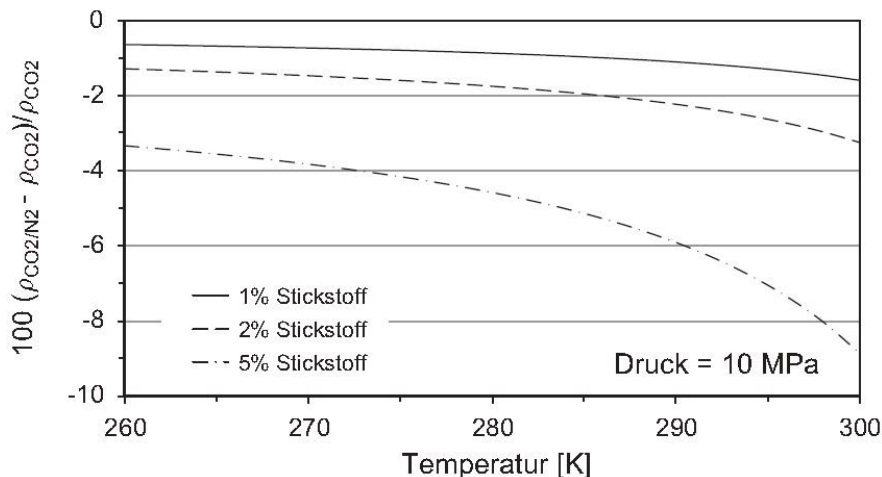


Abbildung 3-3: Abweichung zwischen den für reines CO₂ und für CO₂/N₂-Gemische berechneten Dichten [7]

Durch die auftretenden Dichteunterschiede ergibt sich eine unterschiedliche Antriebsleistung für die Verdichtung. Die relevante thermodynamische Größe von Fluiden zur Auslegung von Verdichtern und Pumpen ist die Druckabhängigkeit der Enthalpie entlang von Isentropen. Ein Anstieg der Druckabhängigkeit der Enthalpie führt in Folge zu einem Anstieg der spezifischen Antriebsleistung. Bei einer Temperatur von 300K und einem Druck von 100 bar führen 5 % Stickstoff zu einer um 9,6% erhöhten Druckabhängigkeit. Auch andere Eigenschaften wie die Wärmekapazität werden durch den Anteil von Stickstoff im CO₂/N₂-Gemisch signifikant beeinflusst. Bei einer Konzentration von 5% Stickstoff im Gemisch (300K und 100 bar) ergibt sich eine um 19,9% größere Wärmekapazität verglichen mit jener des reinen CO₂-Stroms.

In Abbildung 3-4 ist der Einfluss von Stickstoff auf das Phasengleichgewicht von CO₂-Gemischen dargestellt. Schon eine Stickstoff-Konzentration von 1% führt zu einem signifikanten Anstieg des Siededrucks bzw. zu einer Reduktion der Siedetemperatur. Mit steigendem Stickstoffgehalt wird das Zweiphasengebiet (Bildung von Dampfblasen in der Flüssigkeit) immer breiter. Bei einem Druck von unter 80 bar und einer N₂-Konzentration von 10% liegt unabhängig von der Temperatur immer ein Zweiphasengebiet vor. Diese Zusammenhänge sind für die Bestimmung von Kavitationsgrenzen von Pumpen oder für Strömungsformen in Pipelines entscheidend [7].

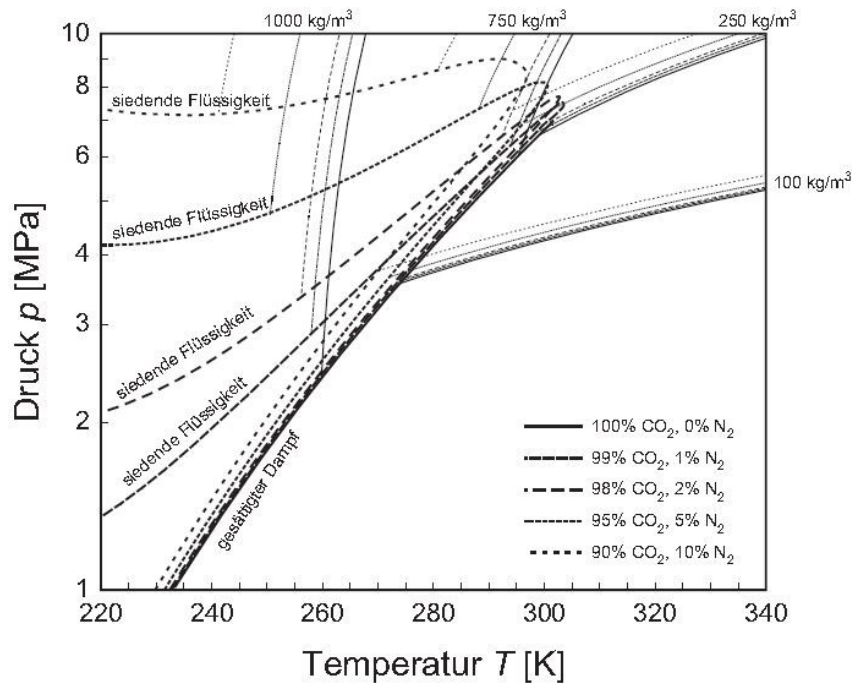


Abbildung 3-4: Ausbildung des Zweiphasengebiets mit zunehmendem Stickstoffanteil in CO₂-Gemischen [7]

3.1.3 Thermodynamische Eigenschaften von CO₂-Gemischen mit Wasser

Um Korrosion und Zweiphasenströmungen in Pipelines zu vermeiden, muss die Bildung einer wasserreichen Phase in der Pipeline vermieden werden. Die Konzentration von Wasser in der kohlendioxidreichen Gasphase ist abhängig von der Temperatur und dem Gesamtdruck. Der größte Anteil des Wassers wird über eine mehrfach zwischengekühlte Kompression aus dem CO₂-Strom kondensiert. Dabei kommt es zu einem Kohlendioxid-Schlupf aufgrund der Löslichkeit von CO₂ in der flüssigen Wasserphase. Für die thermodynamischen Eigenschaften der reinen CO₂-reichen Phase ist Wasser vor allem bei niedrigen Drücken von Bedeutung. Bei hohen Drücken ist der Wassergehalt in der Regel so gering (bei 293,15 K und 100 bar, CO₂ liegt flüssig vor, $x_{\text{H}_2\text{O}} < 0,2\%$), dass der Einfluss auf die Stoffeigenschaften vernachlässigbar ist.

Der abgeführte Wärmestrom wird zwischen den Kompressionsstufen durch das auskondensierende Wasser erhöht. Durch den Kohlendioxid-Schlupf in der flüssigen Wasserphase ergeben sich Verluste an CO₂. Verfahrenstechnisch deutlich aufwendiger wird die Trennung von flüssig-/flüssig-Gleichgewichten, welche sich nach der letzten Kompressionsstufe ausbilden

können. Weiters kann es innerhalb der Pipeline zur Ausbildung von Kohlendioxid-Hydraten kommen. Im Gegensatz zum nicht korrosiv wirkenden CO₂ führt Wasser zu Korrosionsproblemen. Die korrosive Wirkung beruht auf der Bildung von Kohlensäure, wenn sich CO₂ im Wasser löst [7].

3.2 CO₂-Abtrennung im Verbrennungsprozess

Bei einer Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zur energetischen Nutzung gibt es drei grundsätzlich mögliche Wege CO₂ abzuscheiden [12]:

1. Abtrennung des CO₂ vor der Verbrennung (Pre-Combustion Carbon Capture), IGCC-Kraftwerk (Integrated Gasification Combined Cycle)
2. CO₂-Abscheidung nach einer Verbrennung mit reinem Sauerstoff (Oxy-Combustion Carbon Capture) Oxyfuel-Kraftwerk
3. Abtrennung von CO₂ nach der Verbrennung (Post-Combustion Carbon Capture), Kalorisches Kraftwerk

Die unterschiedlichen Verschaltungen der Verfahren sind in Abbildung 3-5 ersichtlich. Die drei Verfahren werden in diesem Kapitel kurz vorgestellt, um einen Überblick zu geben, auf welche Arten in einem Kraftwerksprozess CO₂ abgetrennt werden kann.

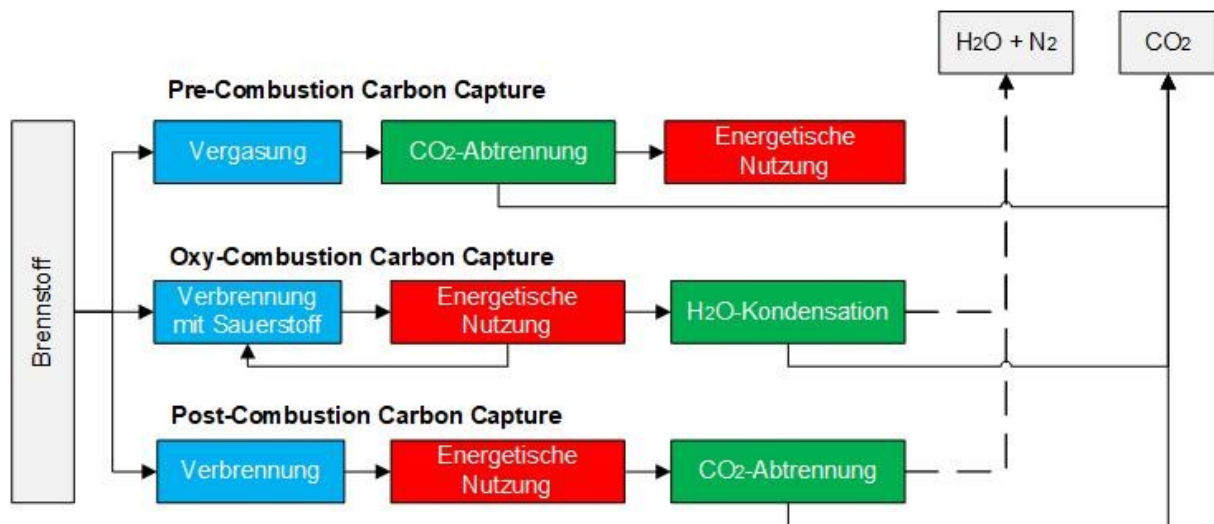


Abbildung 3-5: Mögliche Verfahrensweisen zur CO₂-Abtrennung im Verbrennungsprozess [12]

3.2.1 Pre-Combustion Carbon Capture

Der erste Schritt dieses Verfahrens besteht aus der Vergasung der Brennstoffe. Dabei werden feste oder flüssige Brennstoffe, wie z.B. Kohle, Biomasse oder Abfall, unterstöchiometrisch bei Temperaturen von 1000°C bis 1700°C mit Sauerstoff in ein Synthesegas überführt. Als Vergasungsmittel werden Luft oder ein Gemisch aus O₂/H₂O oder O₂/CO₂ eingesetzt. Setzt man Luft als Vergasungsmittel ein, so wird ein erhebliche Anteil an Stickstoff in den Reaktor eingetragen (Stickstoffanteil in Luft ~79%). Der Stickstoff verringert den Heizwert des Synthesegases und schränkt eine weitere Nutzung ein. Bei den Vergasungsmitteln O₂/H₂O oder O₂/CO₂

wird eine Luftzerlegungsanlage zur Gewinnung des Reinsauerstoffs benötigt. Stickstoff und andere Elemente aus der Umgebungsluft werden abgetrennt. Das erhaltene Synthesegas besteht überwiegend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff und muss verschiedene Reinigungsstufen durchlaufen, um Flugstaubpartikel und Schadgasanteile abzutrennen. Unter Zugabe von Wasserdampf kommt es in einer CO-Shift-Einheit zur Umwandlung von Kohlenmonoxid zu CO₂. Das CO₂ wird abgetrennt und das Synthesegas wird als Energieträger zur energetischen Nutzung oder zur Herstellung von Kraftstoffen oder Chemierohstoffen weiterverwendet. In Abbildung 3-6 ist ein Prozessschema des Vergasungsprozesses abgebildet [7, 12].

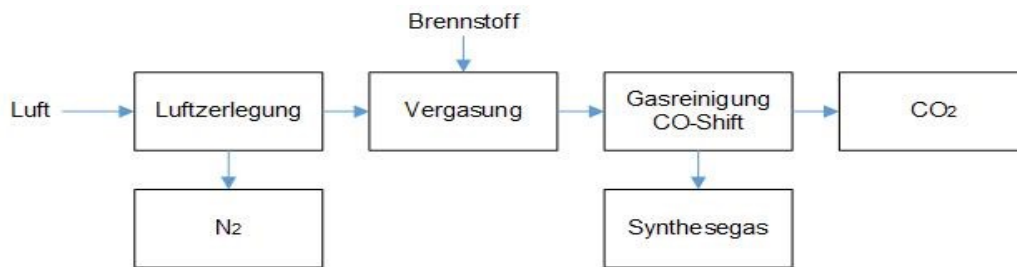


Abbildung 3-6: Prozessschema der Vergasung mit anschließender CO₂-Abtrennung

3.2.2 Oxy-Combustion Carbon Capture

Durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff sind hohe Temperaturen von über 2000°C möglich. Der Unterschied zur normalen Verbrennung mit Luft besteht darin, dass nur das Oxidationsmittel Sauerstoff und die Reaktionsprodukte auf die Verbrennungstemperatur erwärmt werden, nicht jedoch der inerte Stickstoffanteil. Um die Temperatur während der Verbrennung mit reinem Sauerstoff unter Kontrolle zu halten, wird abgekühltes Rauchgas rezirkuliert. Beim klassischen Verbrennungsprozess mit Luft besteht das Rauchgas, neben weiteren Spurenstoffen, aus CO₂, H₂O und Stickstoff, beim Oxy-Combustion-Prozess hingegen nur aus CO₂ und H₂O. Durch das Abkühlen des Rauchgases unter die Kondensationstemperatur des Wasserdampfes verbleibt ein reiner, gasförmiger CO₂-Strom. Der energetische Aufwand für die CO₂-Abtrennung liegt somit nur in der Erzeugung des Reinsauerstoffes durch eine vorgeschaltete Luftzerlegungsanlage. Ein Prozessschema des Oxy-Combustion-Verfahrens findet sich in Abbildung 3-7 [7].

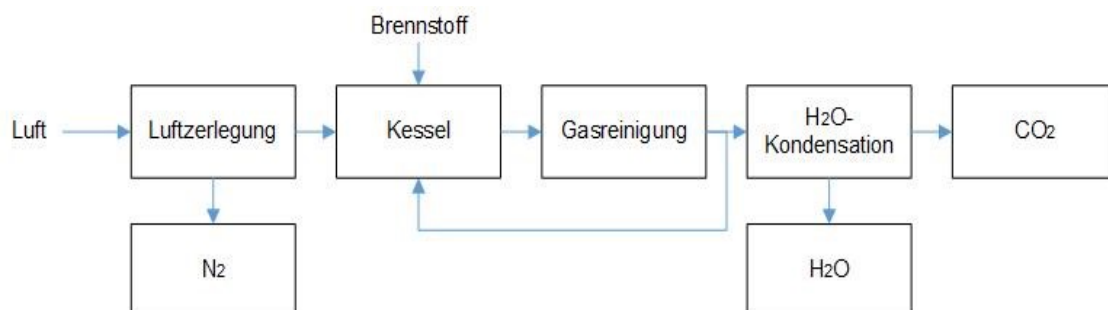


Abbildung 3-7: Vereinfachtes Schema des Oxy-Combustion-Verfahrens [12]

3.2.3 Post-Combustion Carbon Capture

Bei der Verfahrensvariante „Post-Combustion Carbon Capture“ erfolgt die Abtrennung von CO₂ nach der Verbrennung (siehe Abbildung 3-8). Die Verbrennung erfolgt mit Luft. Das anfallende Rauchgas hat dadurch nur geringe CO₂-Konzentrationen. Der CO₂-Abscheidungsprozess muss somit große Gasmengen behandeln, was in Folge zu hohen Betriebskosten der Abscheidungsanlage führt. Vorteilhaft an dieser Methode ist jedoch, dass sich prinzipiell jede bestehende Verbrennungsanlage mit einer CO₂-Abscheidung nachrüsten lässt.



Abbildung 3-8: Vereinfachtes Schema des Post-Combustion-Verfahrens zur CO₂-Abscheidung

Im folgenden Unterkapitel folgt eine grundlegende Betrachtung der einzelnen CO₂-Abscheidetechnologien.

3.3 CO₂-Abscheidemethoden

Die Abscheidung von CO₂ aus dem Rauchgas-/ Abgas kann auf Basis verschiedener physikalisch-chemischer Verfahren erfolgen. In diesem Unterkapitel erfolgt eine Übersicht über die unterschiedlichen Abtrennmethoden von CO₂, wie in Abbildung 3-9 dargestellt. Diese sind:

- Absorptionsverfahren
- Verfahren mit Gas-Feststoff-Reaktionen
- Adsorptionsverfahren
- Kryogenerfahren
- Membranverfahren
- Verfahren durch eine natürliche Einbindung

Für Pre-Combustion Carbon Capture-Verfahren werden aufgrund des bereits erhöhten Drucks des Synthesegases nach der Vergasung bevorzugt physikalische Absorptionsverfahren genutzt. Gängige Abscheidetechniken hierbei sind das Purisol-, das Rectisol- und Selexol-Verfahren. Oxy-Combustion Carbon Capture-Verfahren hingegen basieren ausschließlich auf der Abscheidung von Wasser, da der Rauchgas-/Abgas-Strom sich im Grunde nur aus CO₂ und Wasser zusammensetzt. In Post-Combustion Carbon Capture-Verfahren können grundsätzlich alle Verfahren der CO₂-Abtrennung zum Einsatz kommen. Stand der Technik sind zurzeit chemische Absorptionsverfahren [7].

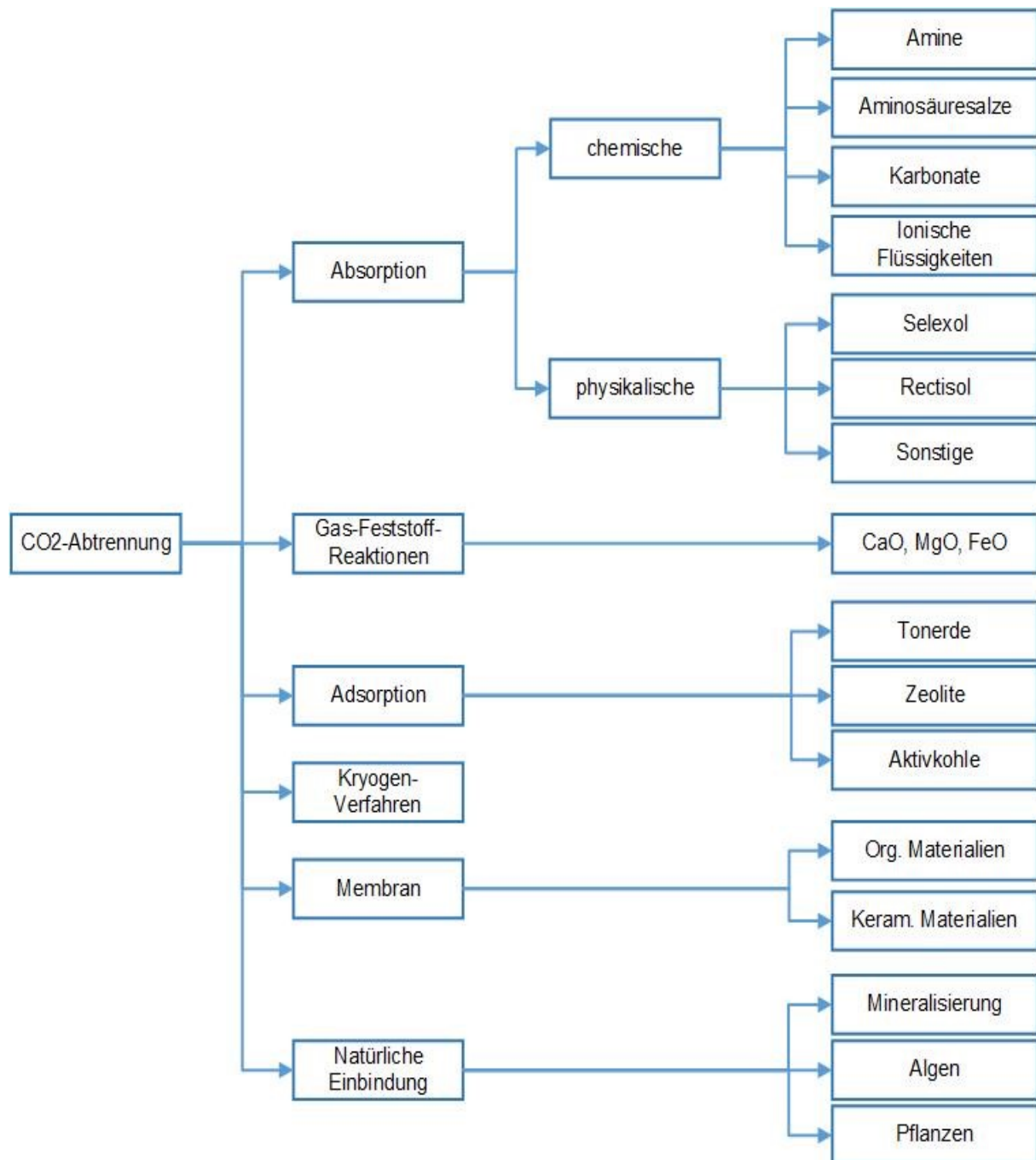


Abbildung 3-9: Verfahren mit zugehörigen Reaktionsmedien, Ad- und Absorbentien [12]

Nachfolgend wird in Tabelle 3-2 eine erste Zuordnung der verschiedenen Abscheidemethoden zu den unterschiedlichen Verfahrensmöglichkeiten gegeben. Die Kombinationen geben den derzeitigen Stand der Technik wieder (grün in der Tabelle). Diese Wertung soll nur als erste Orientierung dienen. Ausgehend vom realen Auslegungsfall eines Industrieprozesses kann die Wahl der Abscheidemethode aufgrund einer anderen Gewichtung einzelner Einflussfaktoren davon abweichen. In den folgenden Unterkapiteln wird auf die unterschiedlichen CO₂-Abscheidemethoden im Detail eingegangen.

Tabelle 3-2: Zuordnung der Abscheidemethoden zu den Abscheideverfahren, adaptiert nach [7]

CO ₂ -Abscheidemethode	Pre-Combustion Capture	Oxy-Combustion Capture	Post-Combustion Capture
Chemische Absorption	Yellow	Blue	Green
Physikalische Absorption	Green	Blue	Red
Adsorption	Red	Blue	Red
Kryogen	Red	Blue	Red
Membran	Yellow	Blue	Yellow
Natürliche Einbindung	Yellow	Blue	Yellow
Kondensation einer Komponente	Blue	Green	Blue

- Verfahren der Wahl
- Verfahren möglich, aber eher unwirtschaftlich
- Verfahren in der Entwicklung
- Verfahren nicht relevant

3.3.1 Absorption

Die Absorptions-Verfahren von CO₂ gehören gegenwärtig zu jenen, für die am meisten technische Erfahrung aus dem Einsatz in der chemischen Industrie vorhanden ist. Absorption beschreibt generell den Prozess der Aufnahme von spezifischen Gaskomponenten (Absorptiv - ungebunden, absorbt – gebunden) in einer Waschflüssigkeit (Absorbens – unbeladen, Absorbat – beladen). Im Gegensatz zu der Adsorption (siehe 3.3.2) handelt es sich nicht um eine Anlagerung an der Oberfläche, sondern um eine Aufnahme in das freie Volumen der absorbierenden Phase. Bei der Absorption wird zwischen chemischer (Chemisorption) und physikalischer Absorption (Physisorption) unterschieden, welche in 3.3.1.1 und 3.3.1.2 näher beschrieben werden.

Das allgemeine Verfahren zur CO₂-Absorption ist in Abbildung 3-10 visualisiert. Rauchgas tritt in den Absorber ein. Ein Großteil des im Abgas enthaltenen CO₂ wird an das Absorbens (Waschmittel) gebunden, welches kontinuierlich von oben eingesprüht wird. Das CO₂-arme Rauchgas entweicht über das obere Ende des Absorbers. Das CO₂-beladene Waschmittel (rote Linie), welches sich am Boden des Absorbers sammelt, wird über eine Pumpe in eine zweite Kolonne, den Desorber, befördert. Durch Druckverringerung und/oder durch Temperaturerhöhung kann das gebundene CO₂ aus dem Absorbat ausgetrieben werden. In Folge wird das CO₂ in konzentrierter Form gespeichert oder weiter verwendet. Das unbeladene Waschmittel (blaue Linie) kann zur erneuten Beladung im Absorber wiederverwendet werden.

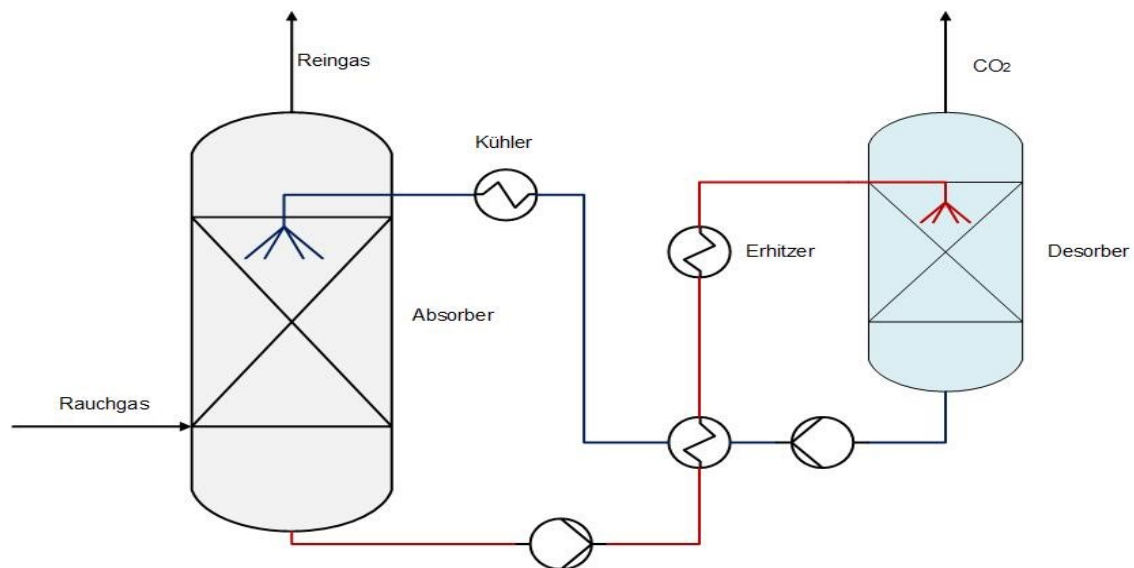


Abbildung 3-10: Allgemeines Verfahrensschema der CO₂-Wäsche; blaue Linie (=Waschmittel), rote Linie (beladenes Waschmittel mit CO₂)

3.3.1.1 Physikalische Absorption

Bei der physikalischen Absorption (Physisorption) wird der zu absorbierende Stoff mithilfe von intermolekularen Kräften, in der Regel van der Waals-Kräften, an ein Substrat gebunden. Es wirken physikalische Kräfte, welche stärker als bei der Kondensation der Absorptive, bzw. der reinen Gaskomponente sein sollten, um einen signifikanten Absorptionseffekt zu erzielen. Das Physisorptions-Gleichgewicht wird, ähnlich der Kondensation, durch tiefe Temperaturen und hohe Partialdrücke der absorbierenden Gase begünstigt. Ein Abscheiden mittels Physisorption ist daher besonders gut geeignet, wenn verhältnismäßig hohe Partialdrücke der Absorptive vorliegen und die Absorptionstemperatur nicht zu weit oberhalb der Kondensationstemperatur der absorbierenden Gase liegt. Die Pre-Combustion Capture-Technologie bietet hinsichtlich der verfahrenstechnisch bedingten höheren CO₂-Partialdrücke die Möglichkeit, Waschmittel mit größtenteils physikalischer Absorption einzusetzen. Die Physisorption ist im Gegensatz zur Chemisorption nicht mit einer chemischen Reaktion verbunden [7].

Für die Entfernung von sauren Gaskomponenten bei hohen Drücken weisen physikalische Absorbenzien im Vergleich zu chemischen Waschmitteln folgende Vorteile auf [7]:

- Weniger Pumpenarbeit aufgrund der hohen, zyklischen Kapazität des Waschmittels bei hohem CO₂-Partialdruck.
- Es ist keine signifikante Korrosion zu erwarten.
- Geringerer Wärme- bzw. Energieverbrauch der Regeneration, da keine chemischen Bindungen aufgebrochen werden müssen. Die Desorption erfolgt zum Großteil bereits durch eine CO₂-Partialdruckerniedrigung.
- Die physikalischen Lösungsmittel sind nicht toxisch und nur schwach umweltgefährdend.

- Höhere Langzeitstabilität des Lösungsmittels, da keine chemischen Reaktionen auftreten.
- Die Trennung der sauren Gasphasenkomponente kann in Abhängigkeit des Lösungsmittels sowie des verfahrenstechnischen Prozesses selektiv erfolgen.

3.3.1.1.1 Waschmittel für physikalische Wäschen

Aufgrund von gegebener Edukt- bzw. geforderter Produktqualität, sowie von Eigenschaften des Absorbens, kann ein geeignetes physikalisches Lösungsmittel ausgewählt werden. Eigenschaften des Absorbens sind zum Beispiel das Absorptionsvermögen zwischen Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu sauren Gaskomponenten, sowie die Selektivität gegenüber Schwefelwasserstoff (H₂S), Carbonylsulfid COS, etc. Zu den großtechnisch eingesetzten Prozessen gehören [7]:

- Rectisol
- Selexol
- Fluor Solvent
- Purisol
- Weitere Absorbentien

Rectisol

Das Verfahren wurde in 1950er Jahren entwickelt, ursprünglich zur Synthesegasreinigung (Entschwefelung) von Kohle und Schweröl. Als Absorbens wird Methanol (MeOH) eingesetzt. Das Lösungsmittel weist eine hohe Selektivität für H₂S gegenüber CO₂, zudem eine hohe Löslichkeit für COS auf. Der Prozess ermöglicht Gesamtschwefelkonzentrationen unterhalb von 0,1 ppmV im Gasvolumenstrom. Der Rectisol-Prozess besteht in der Regel aus folgenden Verfahrensschritten:

- Absorption von H₂S, COS und HCN
- Absorption von CO₂
- Desorption von CO₂ (vorwiegend durch Entspannung und Strippgase, das CO₂ ist relativ rein und kann in anderen chemischen Verfahren eingesetzt werden)
- Desorption der restlichen absorbierten Gaskomponenten (Heißregenerierung in einer Destillationskolonne)

Aufgrund des hohen Dampfdruckes von Methanol muss die Betriebstemperatur auf Temperaturen von -40°C bis -62°C gesenkt werden. Die Absorption erfolgt bei einem Druck von 30 bis 60 bar. Der Rectisol-Prozess ist aufgrund seiner Kühlung vergleichsweise energieintensiv. Auch die Betriebs- und Investitionskosten sind aufgrund der verfahrenstechnisch komplexen Fließschemata hoch. Vorteilhaft ist hingegen die große Flexibilität des Verfahrens, da es auf geforderte Produktspezifikationen gut angepasst werden kann. Der Prozess findet neben der

Synthesegasreinigung Anwendung in der chemischen Industrie zur Herstellung von reinem Kohlenmonoxid, sowie der Herstellung von Oxo-Alkoholen [7, 13].

Selexol

Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus Polyethylenglykoldimethylethern (DMPEG) unterschiedlicher Kettenlänge verwendet. DMPEG ist chemisch und thermisch stabil, sowie nicht toxisch. Weiters ist es biologisch abbaubar und besitzt einen niedrigen Dampfdruck. Der niedrige Dampfdruck macht den Einsatz bei hohen Temperaturen möglich (bis 175°C) und verringert Lösungsmittelverluste. Das Absorbens besitzt eine hohe Selektivität für H₂S gegenüber CO₂. Nachteilig an DMPEG ist die hohe Viskosität im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln, wodurch sich die Stoffübergangsgeschwindigkeit reduziert und somit größere Kolonnen-Geometrien erforderlich sind.

Der Selexol-Prozess wird zur Behandlung von Erd- bzw. Synthesegas mit hoher CO₂-Konzentration bzw. bei gleichzeitig hoher H₂S- und CO₂-Konzentration eingesetzt. Die CO₂-Desorption erfolgt für gewöhnlich durch Partialdruckerniedrigung (Betriebsdrücke von 20-140 bar), die H₂S-Regeneration hingegen thermisch. Aufgrund der hohen Selektivität des Absorbens ist es möglich, sowohl CO₂ als auch H₂S in hochreiner Form zu gewinnen [7, 13].

Flour Solvent

Propylencarbonat (PC) wird als Absorbens im Lösungsmittel verwendet. Es hat einen niedrigen Dampfdruck, wodurch eine zusätzliche Wäsche zur Verringerung der Lösungsmittelverluste nicht erforderlich ist. PC weist eine geringe Löslichkeit für kurzkettige Kohlenwasserstoffe und H₂ auf. Es ist nicht vollständig löslich in Wasser und reagiert irreversibel mit Wasser und CO₂. Aufgrund dieser chemischen Instabilität ist es unmöglich, PC thermisch zu regenerieren.

Das Verfahren findet Anwendung wenn kein bzw. wenig H₂S vorhanden, jedoch eine selektive CO₂-Entfernung gefordert ist. Absorbiertes H₂S kann thermisch nicht desorbiert werden. Somit ist der Prozess bei H₂S-Konzentrationen oberhalb von 200ppm nicht zu empfehlen. Der Betriebsbereich liegt zwischen -18°C und max. 65°C [7, 14].

Purisol

Als Absorbens wird eine binäre Mischung von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Wasser verwendet. Es besitzt die höchste Selektivität im Löslichkeitsverhältnis zwischen H₂S und CO₂ aller hier vorgestellten physikalischen Absorbens. Aufgrund der hohen Selektivität für H₂S erzeugt dieses Verfahren hochreine Gasströme. Nachteilig ist der hohe Dampfdruck von NMP im Vergleich zu DMPEG und PC.

Das Purisol-Verfahren wird gewöhnlich bei Umgebungstemperatur angewendet, es sind jedoch Temperaturen bis -15°C möglich. Die Regeneration erfolgt bei vielen Prozesskonfigurationen durch Druckreduktion. Zur Rückgewinnung des verdampften Lösungsmittels kann ein

nachträgliches Waschen des behandelten Gases sowie des Produktstromes erfolgen. Wird der Prozess jedoch bei tiefen Temperaturen betrieben, lässt sich eine Wäsche vermeiden. Das Purisol-Verfahren findet Anwendung in der Reinigung von Synthesegasen bei Gasturbinen mit integriertem Vergasungs-System (IGCC), die bei hohem Druck sowie hohen CO₂-Konzentrationen arbeiten [7].

In Tabelle 3-3 sind physikalische/chemische Eigenschaften der vier großtechnisch eingesetzten Lösungsmittel gelistet. Aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit von Methanol sind die Löslichkeiten der Gaskomponenten in MeOH bei -25°C spezifiziert. Es zeigt sich generell, dass geringe Gasverunreinigungen wie COS, Kohlenstoffdisulfid (CS₂) und Mercaptane in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen steigt mit dem Molekulargewicht der entsprechenden Verbindung. Saure Gasphasen-Komponenten zeigen eine zunehmende Löslichkeit bei tieferen Temperaturen gegenüber H₂ und CO.

Tabelle 3-3: Vergleich von Waschmitteln für physikalische Gaswäschen, adaptiert nach [7]

Prozessbezeichnung	Rectisol	Selexol	Purisol	Fluor Solvent
Waschmittel	Methanol <i>MeOH</i>	Polyethylenglykol- dimethylether <i>DMPEG</i>	N-Methyl- Pyrrolidon <i>NMP</i>	Propylene Carbonate <i>PC</i>
Absorberdruck	> 20 bar	> 20 bar	> 20 bar	> 30 bar
Absorptionstemperatur	- 62 bis - 40°C	-	- 15 bis 20°C	> - 18°C
Gefrierpunkt	- 92°C	- 28°C	- 24°C	- 48°C
Siedepunkt	65°C	275°C	202°C	240°C
Dampfdruck bei 25°C	167 hPa	0,00097 hPa	0,53 hPa	0,11 hPa
Viskosität bei 25°C	0,6 cP	5,8 cP	1,65 cP	3,0 cP
CO ₂ -Löslichkeit [m ³ CO ₂ /m ³ Lösungsmittel] (bei 25°C, 1 bar)	13,458 (- 25°C)	3,628	3,568	3,404
Löslichkeit relativ zu CO ₂ (bei 25°C, 1 bar)				
H ₂ S	7,06 (- 25°C)	8,93	10,2	3,29
Carbonylsulfid COS	3,92	2,3	2,72	1,88
Kohlenstoffdisulfid CS ₂	-	23,7	-	30,9
CO	0,02	0,028	0,021	0,021
H ₂	0,0054	0,013	0,0064	0,0078
Methan	0,051	0,066	0,072	0,038
Ethan	0,42	0,42	0,38	0,17
Propan	2,35	1,01	1,07	0,51
n-Butan	-	2,37	3,48	1,75
n-Pentan	-	5,46	-	5,0
n-Hexan	-	11	42,7	13,5
Methyl-Mercaptan	-	22,4	50	29,2
Wasser	-	730	4000	300

3.3.1.1.2 Waschmittel-Mischungen

Einige selektive Trennverfahren nutzen ein Gemisch aus chemischen und physikalischen Lösungsmitteln. Als chemisches Lösungsmittel werden hauptsächlich Amine verwendet. Diese Gemische zeigen höhere Beladungen aufgrund der zusätzlichen chemischen Bindung mit dem Amin, insbesondere bei niedrigen Partialdrücken. Die Prozessführung ist vergleichbar mit der von reinen Aminlösungen. Es ist jedoch ein geringerer thermischer Energiebedarf zur Regeneration nötig, da ein Teil des physikalisch gelösten Absorptivs bereits durch Druckreduktion wieder aus dem Lösungsmittel desorbiert. Technisch verbreitet sind sowohl das Sulfinol- als auch das Amisol-Verfahren.

Sulfinol

Als Absorbens wird eine ternäre Lösung aus einem Alkanolamin, Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) und Wasser verwendet. Das physikalische Lösungsmittel (Sulfolan) zeigt eine hohe Selektivität von H₂S und COS gegenüber CO₂. Abhängig von den Prozessanforderungen existieren unterschiedliche Zusammensetzungen des Lösungsmittels, welche unter verschiedenen Markennamen vertrieben werden. *Sulfinol-D* enthält Diisopropanolamin (DIPA) als Alkanolamin. Es wird für Gasströme verwendet bei den neben H₂S und CO₂ auch COS weitgehend abgeschieden werden soll. *Sulfinol-M* wird hingegen angewandt, wenn eine höhere Selektivität von H₂S gegenüber CO₂ erforderlich ist. Das Absorbens ermöglicht zudem eine Verringerung der Gesamtmenge aller Schwefelkomponenten unter 40 ppm und eine nahezu vollständige Entfernung von COS. Das verwendete Alkanolamin ist in diesem Falle Methyldiethanolamin (MDEA). *Sulfinol-X* enthält Sulfolan, MDEA, Piperazin und Wasser. Piperazin beschleunigt signifikant die Absorptionskinetik von CO₂ und verbessert zudem die Hydrolyse von COS. [7, 13]

Amisol

Ähnlich zum Rectisol-Verfahren wird beim Amisol-Prozess als physikalisch absorbierende Komponente Methanol eingesetzt, als chemisch absorbierende Komponente ein Amin. Verwendete Amine sind Alkanolamine (MEA bzw. DEA) sowie aliphatische Alkylamine (Diisopropylamin (DIPA) bzw. Diethylamin (DETA)). Die aliphatischen Alkylamine weisen im Vergleich zu den Alkanolaminen eine bessere Stabilität und eine höhere Absorptionskapazität bezüglich saurer Gaskomponenten auf. Weiters ist bei der Verwendung von DIPA und DETA eine verbesserte Regeneration bei niedriger Reboiler-Temperatur möglich, jedoch zeigen aliphatische Alkylamine eine höhere Flüchtigkeit im Vergleich zu den Alkanolaminen. Zur Vermeidung von Lösungsmittelverlusten sollte oberhalb jeder Kolonne eine Absorption durch Washwasser erfolgen [7].

3.3.1.2 Chemische Absorption

Die Chemisorption besitzt von allen vorgestellten CO₂-Abtrennverfahren die höchste Anwendungsreife durch zahlreiche Erfahrungen aus vielfältigen Einsatzgebieten. Als „End of Pipe“-

Technologie besteht bei der Post-Combustion Capture Technik die Option der Nachrüstbarkeit bestehender Prozesse, welche nur mit wenigen Modifikationen des Prozesses selbst verbunden sind. Die Technologie bietet zudem eine hohe Flexibilität bezüglich des Teillastbetriebes.

Anders als bei der Physisorption liegt bei der chemischen Absorption zusätzlich eine im Lösungsmittel enthaltene „chemische Senke“ als dritte Komponente vor. Der physikalisch absorbierte Stoff geht eine chemische Bindung mit der „Senke“ ein und wird somit gebunden. Bei der Chemisorption handelt es sich um eine heterogene Gas-/Flüssigkeitsreaktion. Die Absorptionenthalpie ist deutlich höher als bei der physikalischen Absorption infolge der zusätzlichen chemischen Umsetzung und liegt in der Größenordnung von chemischen Reaktionsenthalpien. Die Geschwindigkeit der Aufnahmefähigkeit und Abscheidung von CO₂ aus der Waschflüssigkeit kann durch chemische Reaktionen erheblich gesteigert werden. Eine hohe Beladung der Waschflüssigkeit kann bereits bei niedrigen CO₂-Partialdrücken erreicht werden. Das Produkt der Chemisorption ist ein sehr reiner Gasstrom mit mehr als 99% CO₂-Anteil. Ein Nachteil der chemischen Absorption ist jedoch der hohe Energiebedarf zur Regeneration des Waschmittels.

Die notwendige Höhe einer Waschkolonne und der Energiebedarf der Abscheidung werden maßgeblich von der Wahl des Waschmittels bestimmt. Folgende stofflichen Eigenschaften eines Waschmittels sind von Relevanz:

- Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Aufnahme
- Beladungskapazität mit CO₂
- Energiebedarf für die Desorption des gebundenen CO₂
- Degradation und Korrosionsverhalten
- ...

Als chemisch wirksame Waschflüssigkeiten kommen folgende Substanzklassen im Post-Combustion Capture-Prozess zum Einsatz:

- Alkanolamine
- Alkalikarbonate
- Aminosäuresalze
- Ionische Flüssigkeiten
- Ammoniak

Nachstehend werden die Eigenschaften der wichtigsten Waschflüssigkeiten erörtert [7]:

Alkanolamine

Amine sind ein häufig benutztes Waschmittel zur Entfernung von CO₂, H₂S und anderen sauren Gasen aus Gasgemischen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie alle mindestens eine Hydroxylgruppe (-OH) und eine Aminogruppe (-N) aufweisen. Abhängig von der Anzahl der

Alkanolgruppen, welche die H-Atome des Ammoniaks ersetzen, wird zwischen primären, sekundären oder tertiären Aminen unterschieden. Alkanolamine werden immer als wässrige Lösung für die Entfernung saurer Gasbestandteile eingesetzt. Je höher die Amin-Konzentration in der Lösung ist, desto geringer ist die Waschmittelumlaufmenge und in weiterer Folge der Energiebedarf der thermischen Regeneration sowie die Baugröße der Anlage. Die Amin-Konzentration in der Lösung ist jedoch aufgrund der Absorptionswärme begrenzt. Bei der Absorption von sauren Gasbestandteilen in einer kleinen Waschmittelmenge würde sich die Lösung sonst so stark erhitzen, dass sich die Absorptionsleistung verringern würde [15].

In der Vergangenheit wurde fast ausschließlich Monoethanolamin (MEA) eingesetzt, welches heutzutage aber durch effizientere Amine verdrängt wurde. Dazu gehören das sekundäre Diethanolamin (DEA), das tertiäre Methyldiethanolamin (MDEA) sowie deren Mischungen. Die Strukturformeln der wichtigsten Alkanolamine sind in Abbildung 3-11 dargestellt. In den folgenden Unterkapiteln wird näher auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine eingegangen:

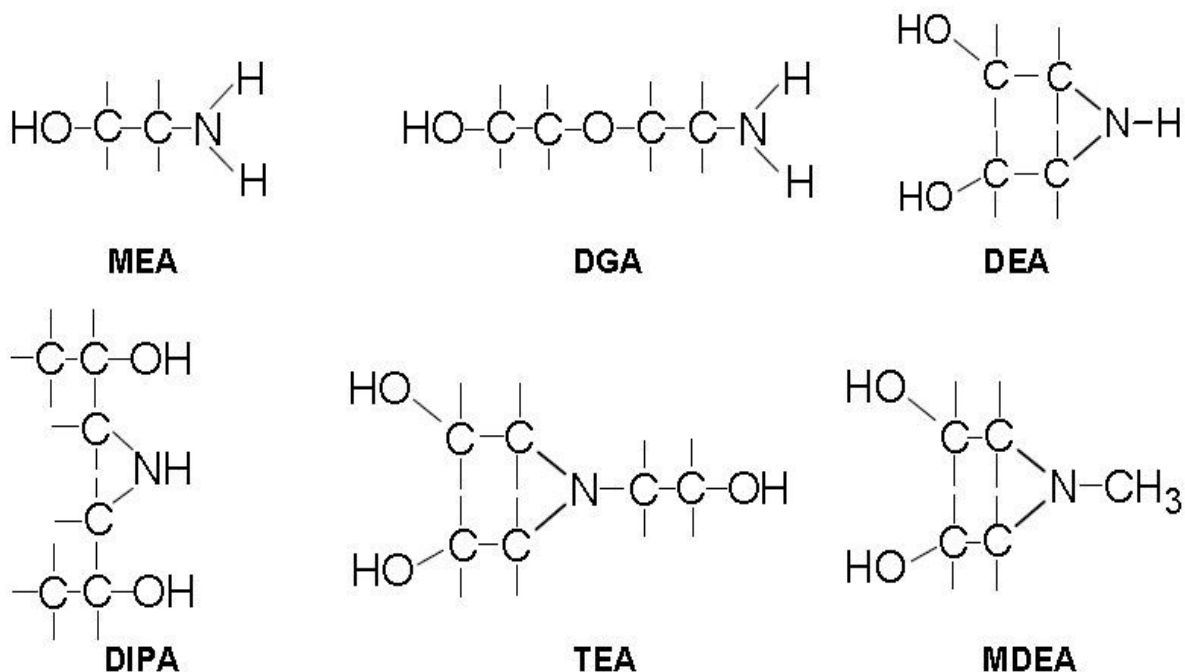


Abbildung 3-11: Strukturformeln verschiedener Alkanolamine [16]

Primäre Amine

Monoethanolamin (MEA) und Diglykolamin (DGA) sind die wichtigsten Vertreter der primären Amine. Viele Jahre lang wurde ausschließlich MEA für die Entfernung von CO₂ aus Erd- und Synthesegasen genutzt. Heutzutage wird es mehrheitlich bei geringen Konzentrationen an Sauerstoffkomponenten aus Gasströmen mit niedrigem Gesamtdruck verwendet, vorwiegend aufgrund der langjährigen Praxiserfahrung in der Industrie. Die Stoffdaten von MEA und anderen Alkanolaminen sind Tabelle 3-4 zu entnehmen. MEA besitzt ein geringes Molekularge-

wicht, welches eine hohe Beladungskapazität bei moderaten Massekonzentrationen der Lösung ermöglicht. Vorteilhaft ist seine hohe Alkalinität und somit seine hohe Reaktivität mit sauren Gaskomponenten. Es besitzt eine hohe Korrosivität, insbesondere wenn eine hohe Beladung an sauren Gaskomponenten vorliegt oder die Waschmittel-Lösung mehr als 20 Gew.-% MEA enthält. MEA besitzt einen vergleichsweise hohen Dampfdruck, wodurch Waschmittelverluste größer sind. Es ist daher zur Regeneration des Waschmittels eine Nachwäsche des Reingasstroms mit Wasser notwendig [15].

Tabelle 3-4: Ausgewählte Stoffdaten für Alkanolamine, adaptiert nach [15]

Alkanolamin	MEA	DGA	DEA	DIPA	TEA	MDEA
Dichte bei 20 °C [kg/m ³]	1016	1053	1090 (bei 30 °C)	987 (bei 45 °C)	1124	1040
Molare Masse [kg/kmol]	61	105	105	133	149	119
Siedepunkt [°C] bei						
100 kPa	171	221	Zersetzung	249	360	247
6,7 kPa	100	-	187	167	244	164
Dampfdruck bei 20 °C [Pa]	48	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Verdampfungsenthalpie bei 100 kPa [kJ/kg]	826	510	670 (bei 3,1 kPa)	429	535	519
mittlere Lösungswärme*) [kJ/kgCO ₂]	1918	1907	1628	1674	1081	1337
dyn. Viskosität [mPas]	1	4	1,6	-	-	13
Wärmekapazität [kJ/(kgK)]	3,9	3,4	3,8	-	-	3,4

*) für eine CO₂-Aufnahme von 0 bis 0,4 MolCO₂/MolAmin

Sekundäre Amine

Zur Klasse der sekundären Amine gehören Diethanolamin (DEA) und Diisopropanolamin (DIPA). DEA wird beispielsweise für die Entfernung von CO₂ und H₂S aus Erd- und Raffineriegas verwendet. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks (siehe Tabelle 3-4) sind bei Prozessen mit niedrigem Gesamtdruck die Waschmittelverluste vernachlässigbar. DEA eignet sich nicht für die Behandlung von Gasströmen mit hohen CO₂-Gehalten, da es mit CO₂ korrosive Zersetzungsprodukte bildet [17]. Das Waschmittel DIPA wird im ADIP-Prozess der Firma Shell genutzt, um Raffineriegase von H₂S und CO₂ zu reinigen [18]. DIPA ist nicht korrosiv und hat

einen vergleichsmäßig geringen Dampfbedarf in der Regeneration. Sekundäre Waschmittel besitzen geringere Lösungswärme im Vergleich zu primären Aminen [15].

Tertiäre Amine

Zu den bedeutendsten Vertretern der Gruppe der tertiären Amine gehören die Absorptionsmittel Triethanolamin (TEA) und Methyldiethanolamin (MDEA). TEA wurde für die meisten Einsatzfälle inzwischen durch andere Absorptionsmittel ersetzt, da es einige Nachteile aufweist, wie zum Beispiel eine relativ geringe Beladungskapazität und Stabilität. MDEA weist einen geringen Dampfdruck auf und wirkt nicht korrosiv, weshalb es in hohen Lösungskonzentrationen (35-60 Gew.-%) eingesetzt werden kann. Es besitzt eine geringe Reaktionswärme mit CO₂, wodurch der Energiebedarf der Regeneration sinkt. Zudem ist es sehr resistent gegen thermische und chemische Zersetzung. MDEA dient hauptsächlich als nicht selektives Absorptionsmittel für die Entfernung hochkonzentrierter Sauer gases. Vorteilhaft ist MDEA für Abgase bei erhöhtem Druck, da in jenem Fall teilweise über eine Druckabsenkung regeneriert werden kann. Es besitzt eine vergleichsweise hohe Viskosität (siehe Tabelle 3-4). Der Hauptnachteil ist jedoch die relativ geringe Absorptionsrate für CO₂. Durch den Einsatz von Mischungen können die Eigenschaften der Amin-Waschmittel optimiert werden. Bei der Mischung von MDEA mit dem Aktivator Piperazin (PZ) beispielsweise kann die langsame Absorptionskinetik von MDEA durch die schnelle Reaktionskinetik von PZ ausgeglichen werden. [7, 15, 16].

Karbonate

Aufgrund ihres basischen Charakters eignen sich alkalische Salzlösungen, insbesondere Kaliumkarbonat-Lösungen, zur Abtrennung von CO₂ und H₂S. Der Vorteil gegenüber wässrigen Aminlösungen liegt in der um den Faktor drei niedrigeren Absorptionenthalpie bei der Aufnahme von CO₂. Dadurch resultiert in Folge ein geringerer Energiebedarf bei der Regeneration der Waschlösung. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit in Wasser werden Lösungen von 20 bis max. 30 Gew.-% Kaliumcarbonat eingesetzt. Die zwischen Kaliumcarbonat (K₂CO₃) und CO₂ stattfindende Reaktion ist in Formel 3-1 dargestellt:



Zur Steigerung der Absorptionskinetik wird die Kaliumkarbonat-Lösung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck (ca. 7-140 bar [15]) im Absorber eingesetzt. Der Prozess der Absorption findet gewöhnlich bei über 60°C und 3 bar CO₂-Partialdruck statt. Dieses Verfahren nennt sich auch aufgrund der höheren Temperaturen Heißpottasche-Wäsche. Die Reaktionswärme beträgt 645 kJ/kg CO₂ [15]. Die Regeneration im Desorber erfolgt ohne weitere Temperaturerhöhung durch Entspannung und Einsatz eines Stripgasstromes und erfolgt bei Temperaturen bis 130°C und 3-4 bar Gesamtdruck. Das Verfahren wird aufgrund der dort herrschenden Drücke und Temperaturen vorwiegend bei der Synthesegas-Erzeugung angewandt [7].

Die Absorptionskinetik kann durch die Zugabe von Aminen zusätzlich beschleunigt werden. Durch das Beimischen von kleinen Mengen des sekundären Amins DEA zur Kaliumkarbonat-Lösung kann die Reaktion mit CO₂ deutlich erhöht werden [19].

Aminosäuresalze

Die reaktionskinetischen Eigenschaften von Aminosäuren zur CO₂-Bindung sind vergleichbar mit denen primärer und sekundärer Amine. Aminosäuren sind stabil gegenüber oxidativem und thermischem Abbau und verfügen über eine geringe Toxizität. Sie werden durch Mischen mit einer starken Base (z.B. Natrium- bzw. Kaliumhydroxid) oder durch direkte Verwendung des Salzes der Aminosäure neutralisiert. Dies erhöht ihre Löslichkeit und macht sie weniger flüchtig, wodurch prozessbedingte Emissionen in die Umgebung signifikant reduziert werden. NO₂ führt zu einer irreversiblen Reaktion mit dem Absorptionsmittel, SO₂ führt ebenso zu unerwünschten Reaktionen. Aminosäuresalze sind zurzeit im Fokus gegenwärtiger Forschungsarbeiten [7].

Ionische Flüssigkeiten

Ähnlich wie Salze bestehen ionische Flüssigkeiten aus Verbindungen von Ionen. Im Gegensatz zu der festen Gitterstruktur der Salze liegen ionische Flüssigkeiten allerdings bereits bei niedrigen Temperaturen in flüssiger Phase vor. Der Größenunterschied zwischen Anionen und Kationen in ionischen Flüssigkeiten ist groß, sodass keine feste Gitterstruktur ausbildbar ist. Es können reaktive Substituenten, deren Chemie auf die jeweilige Anforderung angepasst werden kann (z.B. Amin-Gruppe), in die lose Gitterstruktur eingebaut werden. Viele ionische Flüssigkeiten sind hydrophob, was eine vorteilhafte Eigenschaft im CO₂-Abtrennprozess darstellt. Problematisch bei den bereits erforschten ionischen Flüssigkeiten ist die hohe Viskosität, welche aber mit Wasserbeimischung (bei nicht hydrophoben ionischen Flüssigkeiten) gesenkt werden kann. Die Beimischung verursacht jedoch eine langsamere Reaktionskinetik und in Folge höhere Abscheidungskosten [7, 20].

Ammoniak

Die Entfernung der Sauerstoffe CO₂ und H₂S ist auch mit einer wässrigen Ammoniaklösung möglich. Ammoniak ist als Grundchemikalie leicht verfügbar und kostengünstig. Die oxidative und thermische Stabilität von Ammoniak ist gegenüber vergleichbaren Aminen höher, jedoch führt der hohe Dampfdruck (8573 hPa bei 20°C) von Ammoniak zu verfahrenstechnischen Problematiken [10]. Der hohe Dampfdruck erfordert besonders niedrige Absorbentemperaturen und Wassernachwäschen für Absorber und Desorber, um die Waschmittelverluste zu reduzieren. Der Investitionsaufwand liegt dadurch höher als bei einem MEA-Prozess um das Problem der Ammoniakverluste aufgrund seiner Flüchtigkeit zu lösen. Die Absorption von CO₂ läuft nur langsam ab und es ist nicht möglich CO₂ auf geringe Restkonzentrationen im Reingas abzuscheiden. Diese Nachteile haben dazu geführt, dass Ammoniak zur Entfernung von CO₂ kaum noch eingesetzt wird [7, 15].

Von der Firma Alstom wird zurzeit ein neues Verfahren unter der Bezeichnung „Chilled Ammonia Process“ zur CO₂-Abscheidung mit Ammoniak entwickelt. Das Verfahren wird für Post-Combustion Carbon Capture-Verfahren adaptiert und ist sowohl für Nachrüstungen in bestehenden Kraftwerken oder Industrieanlagen als auch für Neuanlagen geeignet. Als Lösungsmittel dient eine wässrige Ammoniumkarbonat-Lösung mit geringem freiem Ammoniakanteil. Im Absorber nimmt die Lösung CO₂ aus der Gasphase unter Bildung von Ammonium-Bi-Karbonat auf. Die beladene Lösung wird zum Regenerator gepumpt und bei hohem Druck (8–25 bar) und einer Sumpftemperatur von 130 bis 160°C regeneriert. Bei Temperaturen über 120°C kommt es zum spontanen Zerfall der Ammonium-Bi-Karbonate und das CO₂ kann aufgrund seiner Flüchtigkeit sehr rein abgeschieden werden. Bei CO₂-Konzentrationen im Rauchgas zwischen 3,5 und 30 Vol.-% wird ein Abscheidegrad von 90% erreicht. Der hohe Druck bei der Regeneration wirkt sich vorteilhaft aus für die anschließende CO₂-Verdichtung. Um die Ammoniak-Verluste gering zu halten, wird das Rauchgas im oberen Bereich des Absorbers und in einer separaten nachgeschalteten Wasserwäsche auf niedrige Temperaturen von 5 bis 20°C abgekühlt [7].

3.3.2 Adsorption

Bei der Adsorption haften die abzutrennenden Moleküle durch physikalische Kräfte (van der Waals-Kräfte) an der Oberfläche eines Stoffes, allgemeiner an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Der adsorbierende Stoff kann ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein. Jedes System strebt dabei ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption an. Dieses Gleichgewicht lässt sich mithilfe von Druck, Temperatur, Konzentration der zu adsorbierenden Stoffe und Größe der Grenzfläche beeinflussen. Aufgrund der großen Gasmengen bei der CO₂-Abscheidung erfolgt die Desorption meist durch eine Änderung des Drucks. Im Vergleich zu Temperaturwechselprozessen lässt sich ein Druckwechsel wesentlich rascher verwirklichen, wobei andererseits in industriellen Prozessen thermische Überschussenergie oft günstig zur Verfügung steht. Als Adsorbentien mit hoher spezifischer Oberfläche werden vor allem Aktivkohlen verwendet. Auch Zeolithe und anorganische Oxide (z.B. Tonerde) sind mögliche Adsorbentien. Wie bei der Absorption wird zwischen physikalischer und chemischer Adsorption unterschieden, auch als Physisorption und Chemisorption bezeichnet [21].

3.3.2.1 Physikalische Adsorption

Bei der Physisorption wirken auf die adsorbierenden Gaskomponenten (Adsorptive) physikalische Kräfte, welche die Adsorptive an das Adsorbent binden. Um einen merklichen Adsorptionseffekt zu erreichen, sollte die Adsorptionsenthalpie größer sein als die Kondensationsenthalpie (bei konstantem Druck und Temperatur). Der Bindungseffekt des Adsorbents bleibt nach der Adsorption einer Schicht geschwächt erhalten. Die Physisorption erfolgt deshalb in Mehrfachschichten. Ähnlich zur Kondensation begünstigen auch bei der physikalischen Adsorption tiefe Temperaturen und hohe Partialdrücke der adsorbierenden Gase das Adsorptionsgleichgewicht. Der Einsatz physikalischer Adsorptionsverfahren ist daher von Vorteil wenn Adsorptionstemperatur und Kondensationstemperatur im gleichen Bereich liegen [7].

Ein Beispiel einer physikalischen Adsorption sind Druckwechseladsorptionsanlagen (engl. Pressure Swing Adsorption (PSA)). Die Druckwechseladsorption findet vor allem in der Biogasaufbereitung Anwendung. Ein vereinfachtes Schema der Aufbereitung findet sich in Abbildung 3-12. Vor der Biogasaufbereitung besteht das Rohgas aus den Hauptkomponenten Methan (CH₄) und CO₂. Über die Adsorption wird CO₂ aus dem Gasgemisch abgeschieden. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, dass sich CO₂ wesentlich schneller an ein Kohlenstoffmolekularsieb (Zeolith) adsorbiert als Methan. Feuchtigkeit und H₂S müssen vor der Adsorptionsanlage aus dem Biogas entfernt werden, da sonst eine irreversible chemische Reaktion mit dem Adsorbent die Folge wäre. Um einen kontinuierlichen Prozess zu ermöglichen bestehen Druckwechseladsorptionsanlagen aus mindestens zwei Adsorptionseinheiten. Im ersten Schritt wird eine Adsorptionseinheit von Biogas mit hohem Druck (6 - 10bar) durchströmt. Das CO₂ wird dabei solange adsorbiert, bis der Adsorbent nahezu gesättigt ist. Um das gesättigte Kohlenstoffmolekularsieb regenerieren zu können, wird im zweiten Schritt der Biogasstrom durch eine andere Adsorptionseinheit geleitet. Durch die Reduzierung des Drucks wird der Adsorbent regeneriert und das desorbierte CO₂ abgesaugt und verdichtet. Das Verfahren eignet sich gut für kleine Anlagenkapazitäten [22].

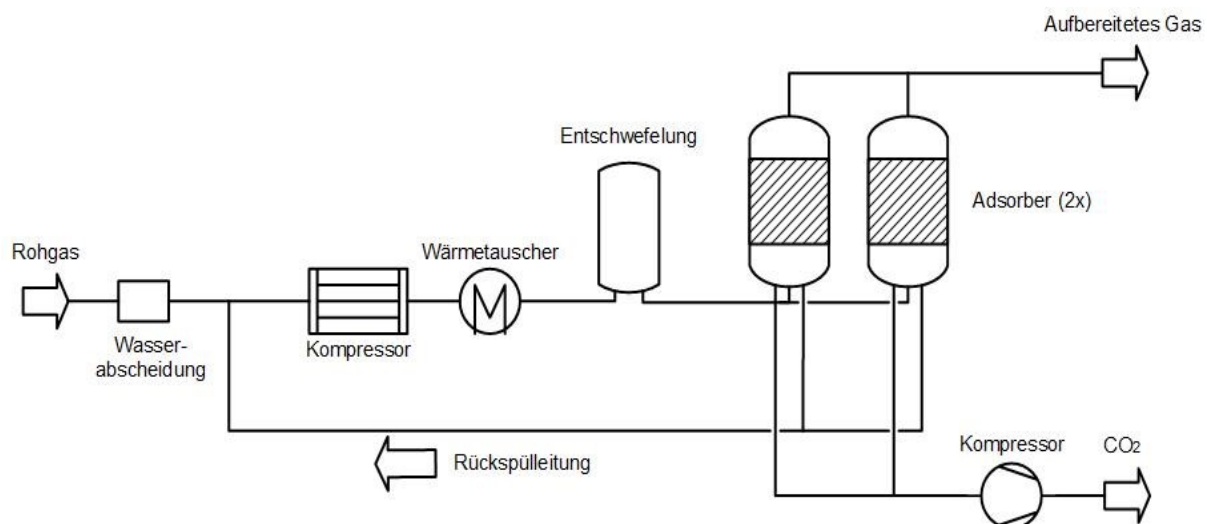


Abbildung 3-12: Vereinfachtes Grundfließbild einer PSA-Anlage, adaptiert nach [22]

3.3.2.2 Chemische Adsorption

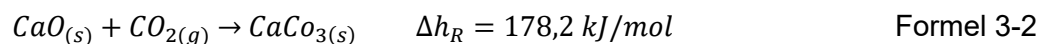
Die Chemisorption ist dadurch gekennzeichnet, dass nach physikalischer Bindung des Adsorptivs an die adsorbierende Oberfläche eine chemische Bindung erfolgt. Ohne Diffusion des Adsorptivs ins Innere des Adsorbent bleibt die chemische Bindung auf die monomolekulare Oberflächenschicht beschränkt. Durch die chemische Reaktion ergibt sich in Folge eine höhere Adsorptionseenthalpie, welche in der Größenordnung der chemischen Reaktionsenthalpie liegt. Für die Regeneration der Adsorbentien ist daher eine höhere Aktivierungsenergie nötig als bei der Physisorption [7].

3.3.3 Gas-Feststoff-Reaktionen

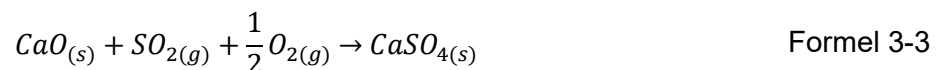
Verfahren mit Gas-Feststoff-Reaktionen (auch Carbonate Looping genannt) nutzen meist feste Erdalkalioxide, welche sich über eine chemische Reaktion in Karbonate umwandeln. Das Verfahren wird in zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren ausgeführt. Innerhalb eines Karbonators wird das im Rauchgas enthaltene CO₂ gebunden und unter Zuführung von thermischer Energie im Kalzinator freigesetzt. Gängige Oxide sind Kalziumoxid (CaO), Magnesiumoxid (MgO) aber auch Eisenoxid (FeO). Die nachfolgende Betrachtung beschränkt sich auf CaO [7].

Die Einbindung von CO₂ an CaO findet im Karbonator in einen Temperaturbereich von 600-700°C statt (Formel 3-2). Vereinfacht laufen bei der CO₂-Abscheidung nacheinander folgende Einzelschritte ab:

1. Transport des CO₂ an die Oberfläche des CaO durch deren gasseitige Grenzschicht
2. Transport an die innere Oberfläche der Partikel
3. Chemiesorption des CO₂ an der Feststoffoberfläche
4. Diffusion ins Festphaseninnere und Bildung von CaCO₃



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Transport in der festen Phase, da der Diffusionskoeffizient des CO₂ dort sehr niedrig ist. Neben der CO₂-Einbindung findet zusätzlich eine SO₂-Einbindung statt unter der Bildung von Calciumsulfat (siehe Formel 3-3). Die Bindung von CaO zu CaSO₄ ist irreversibel.



Die Regeneration erfolgt bei höherer Temperatur (ca. 900°C) im Kalzinator unter Freisetzung von CO₂ in Gasphase. Das dabei wiedergewonnene CaO wird in den Karbonator zurückgeführt und schließt somit den Kreislauf. Es ist jedoch zu beachten, dass die CO₂-Aufnahmefähigkeit von CaO mit steigender Zyklenzahl abnimmt. Die Ursache hierfür liegt einerseits in der zunehmenden Versinterung der Partikeloberfläche, andererseits in der irreversiblen Bindung von Nebenbestandteilen des Abgases (siehe Formel 3-3). Um eine ausreichende Einbinderate zu gewährleisten, muss kontinuierlich frisches Material (Make-up) zugegeben werden. Zur Bereitstellung der Wärmemenge für die Regeneration existieren zwei Konzepte, welche im Folgenden erläutert werden [7, 23].

Carbonate Looping mit sauerstoffgefeuerten Kalzinator

Der Prozess ist schematisch in Abbildung 3-13 dargestellt. Die Wärme für die Regeneration im Kalzinator wird durch die Verbrennung von z.B. Kohle bereitgestellt. Um den abgetrennten CO₂-Strom nicht mit Stickstoff zu verunreinigen, wird reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel

verwendet. Der CO₂-Strom wird anschließend im nachgeschalteten Zyklon vom Feststoff gereinigt und nach Abkühlung sowie Entstaubung in einem Kompressor verdichtet [7].

Im Vergleich zu anderen CO₂-Abscheidetechnologien verursacht das Carbonate Looping nur geringe Wirkungsgradeinbußen, welche zu einem wesentlichen Teil durch die Bereitstellung des Sauerstoffs anfallen. Natürlicher Kalkstein (CaCO₃) ist zudem weltweit vorhanden und günstig zu beschaffen. Es ergeben sich CO₂-Vermeidungskosten von 14,5-18 €/t CO₂ [24].

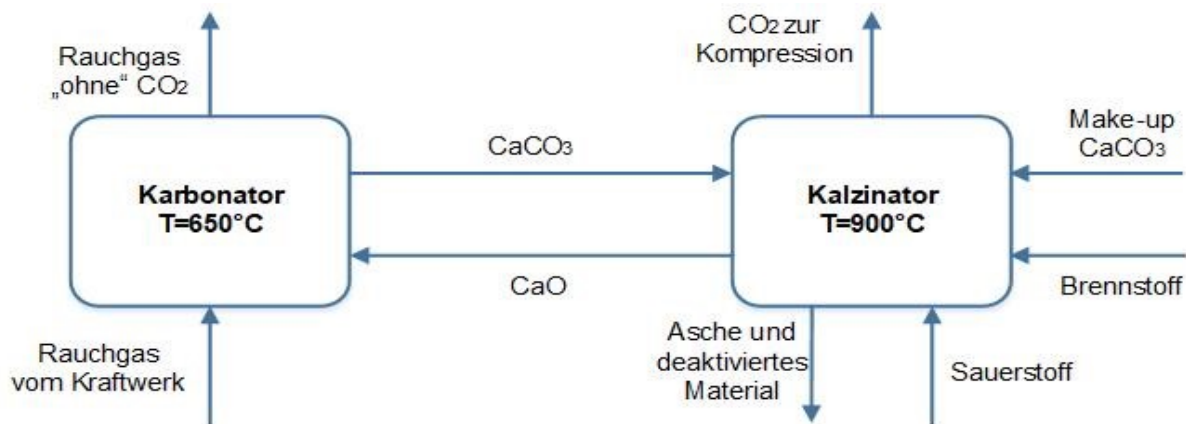


Abbildung 3-13: Carbonate Looping mit sauerstoffgefeuerten Kalzinator, adaptiert nach [7]

Carbonate Looping mit extern geheiztem Kalzinator

Alternativ kann der Kalzinator indirekt über eine externe Brennkammer beheizt werden (siehe Abbildung 3-14). Herausforderung hierbei sind die verwendeten Materialien, welche bei Temperaturen von 1000°C beständig sein müssen. Das entstehende Rauchgas in der Brennkammer wird nach der Abgabe der Wärme in den Karbonator geleitet. Als Oxidationsmittel für die Verbrennung kann sowohl Luft als auch Sauerstoff verwendet werden [7].

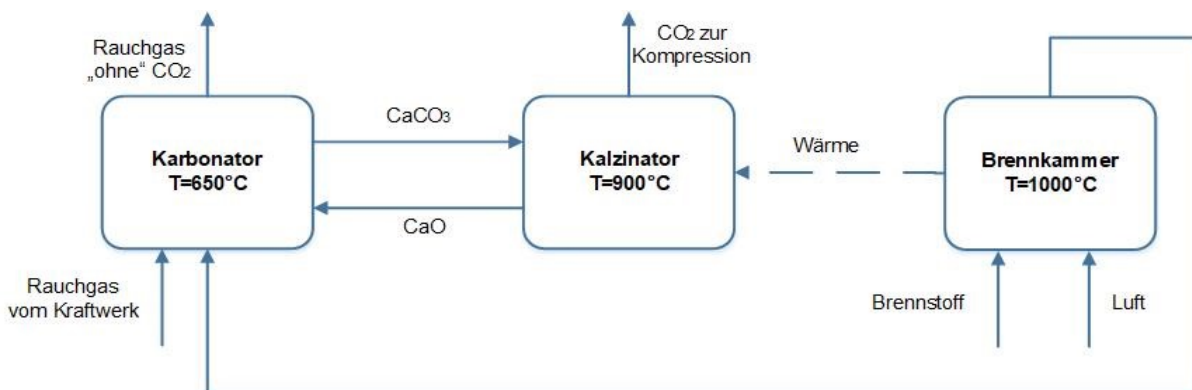


Abbildung 3-14: Carbonate Looping mit extern geheiztem Kalzinator, adaptiert nach [7]

3.3.4 Membranverfahren

Über Membranverfahren können Gase selektiv voneinander getrennt werden. Eine Membran wirkt dabei als selektive Barriere zwischen zwei Kompartimenten und teilt einen Gasstrom in

Permeat (der Anteil, welcher die Membran passiert hat) und Retentat (der nicht abgetrennte Anteil). Ein vereinfachtes Schema der Membrantechnologie ist in Abbildung 3-15 dargestellt. Die Triebkraft für die Trennung ist das Druckverhältnis zwischen den beiden Seiten der Membran. Vorteil dieser Technologie ist, dass sie ohne den Einsatz thermischer Energie auskommt.

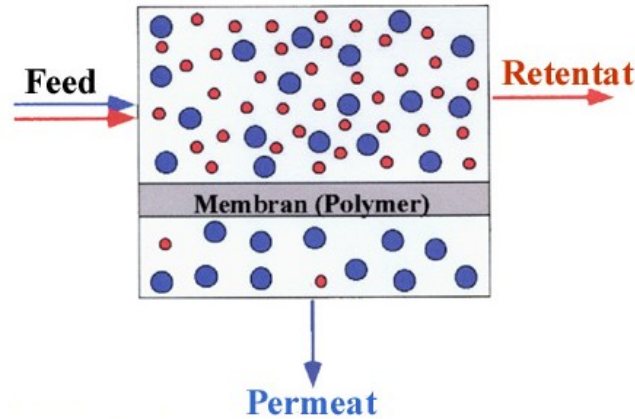


Abbildung 3-15: Gastrennung mittels Membrantechnologie [25]

Je nach eingesetzter Kraftwerkstechnologie bzw. den Abgaszusammensetzungen, eignen sich Membrane zur Abtrennung von:

1. Wasserstoff (Pre-Combustion Verfahren)
2. Sauerstoff (Oxy-Combustion Verfahren)
3. Kohlendioxid (Post-Combustion Verfahren)

Membranen zur Sauerstoff- und Wasserstoffabtrennung sind kommerziell verfügbar. Die Abtrennung von Wasserstoff aus Synthesegasen und Raffineriegasen gehört zum Stand der Technik. Die Hauptbestandteile von Luft (Sauerstoff und Stickstoff) können über Membranen grundsätzlich auch voneinander getrennt werden. Dieses Verfahren erreicht jedoch nicht die Reinheit von kryogen hergestelltem Sauerstoff. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt gibt es noch keine Membran, welche eine Auftrennung von Stickstoff- und Kohlendioxidgemischen (wie sie in Post-Combustion Kraftwerken auftreten) ermöglicht. Technische Herausforderungen hierbei sind die niedrige CO₂-Konzentration und die geringe Selektivität solcher Membranen. Es existieren jedoch einige Forschungsprojekte, welche zum Ziel haben, eine Membran zur selektiven Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasen zu entwickeln [7, 21].

Grundsätzlich wird zwischen selektiven und nicht selektiven Membrantechniken unterschieden [7]:

3.3.4.1 Selektive Membrantechnik

Semipermeable Membranen ermöglichen die selektive Trennung von Gasen. Diese Membranen können aus unterschiedlichsten Werkstoffen, wie Keramiken, Metallen, aber auch poly-

meren Kunststoffen, bestehen. Selektive Membrantechnik benötigt keine Sorptionsmedien oder Chemikalien, daher ist eine Regeneration nicht erforderlich. Zudem besitzen Membranen keine beweglichen Teile, wodurch Wartungsaufwand und somit die Betriebskosten im Vergleich zu anderen CO₂-Abscheidetechniken sehr niedrig sind. Zur CO₂-Abscheidung kommen Polymer-Membranen und anorganische Membranen zum Einsatz:

Polymer-Membranen

Membranen aus Polymerkunststoffen (vor allem aus Celluloseacetat, Polysulfonen und Polyamiden) werden in großen Maßstab zur Entsäuerung von Erdgas eingesetzt (CO₂/H₂S-Abtrennung). Stand der Technik sind Membranen aus Polymethylsiloxan, Polyoctylmethylsiloxan und Ethylcellulose. Es werden Membranen mit einer glasartigen, harten Oberfläche mit stützendem, elastischem Trägermaterial präferiert. In der Forschung befinden sich zurzeit mikroporöse, kohlenstoffbasierte Membranmaterialien. Durch die Einbettung von Nanostrukturen wird versucht, die Selektivität für CO₂ zu erhöhen. Die Trennung von Stickstoff/Kohlendioxidgemischen (Hauptbestandteile des Rauchgases im Post-Combustion-Verfahren) über Polymer-Membranen ist bisher nicht möglich [7].

Anorganische Membranen

Polymer-Membranen können nicht bei höheren Temperaturen betrieben werden. Daher sind für die Behandlung von Rauchgasen (60-120°C) anorganische Membranen besser geeignet. Diese werden beispielsweise aus Keramiken oder Zeolithen gefertigt. Zeolithe besitzen den Vorteil, dass die chemische Affinität der Poren gegenüber CO₂ durch den Einbau von funktionellen Gruppen erhöht werden kann. Negativ hingegen ist die Empfindlichkeit gegenüber Wasserdampf, welcher zu einer Zerstörung der Struktur führt. Durch die Zugabe von strukturstabilisierenden Stoffen wie ZrO₂ kann die Empfindlichkeit gegenüber Wasserdampf herabgesetzt werden. Andere Ansätze, um die Beständigkeit der Membran zu erhöhen, wären SiO₂ durch TiO₂ zu ersetzen, mit Ni oder Co zu dotieren oder teilweise zu methylieren, um die Oberflächen hydrophober zu gestalten. Anorganische Membranen finden in der Synthesegasaufbereitung zur Trennung von Sauerstoff- und Wasserstoff Anwendung.

3.3.4.2 Nichtselektive Membrantechnik

Die Membranen der nichtselektiven Membrantechnik (auch als Hybrid Membran-Amin-Verfahren bezeichnet) weisen im Gegensatz zu der selektiven Membrantechnik keine gasselektiven Eigenschaften auf. Anwendungen finden jene Membranen bei der Gewinnung von CO₂ aus der Atmosphäre. Dabei wird auf der Retentatseite der Membran Luft zugeführt, während die Permeatseite kontinuierlich von einer MEA-Lösung überströmt wird. Die MEA-Lösung reagiert mit dem CO₂ der Luft (Permeat) und bindet es. Die Funktion der Membran selbst ist nur die Trennung der Gas- von der Flüssigseite. Der treibende Mechanismus des Konzentrationsunterschiedes wird dabei sehr hoch, da die Konzentration von CO₂ auf der Permeatseite quasi gegen Null geht. Die Nachteile einer Gaswäsche, der Austrag von MEA und Abbauprodukte

in die Atmosphäre, werden vermieden. Eine solche Anlage wäre theoretisch für die Rauchgasseparation realisierbar.

3.3.5 Kryogenverfahren

Bei Kryogenverfahren wird CO₂ physikalisch durch Sublimieren, Auskondensieren, oder Destillieren aus einem Abgasstrom getrennt. Bei einem ausreichend hohen Partialdruck von CO₂ (kritischer Druck $p_{kr}=73,825\text{bar}$) kann es aus einem Gasgemisch durch Kühlung unterhalb der kritischen Temperatur von 304,21K (ca. 31°C) auskondensiert werden. In Abbildung 3-16 findet sich ein vereinfachtes Schema des Kryogen-Verfahrens. Anwendung findet die Tieftemperatur-Verflüssigung und Reinigung von CO₂ bei Abgasen mit einer Reinheit von 90%. Die Vorteile des Verfahrens sind die relativ einfache Verfahrensführung und das Vorliegen flüssigen CO₂s. Nachteilig bei Verbrennungsabgasen sind jedoch der hohe Kühlenergiebedarf und die relativ geringen vorhandenen CO₂-Konzentrationen. Zudem erfordert das Verfahren eine Abtrennung von Nebenprodukten wie NO_x und SO_x, falls vorhanden [7].

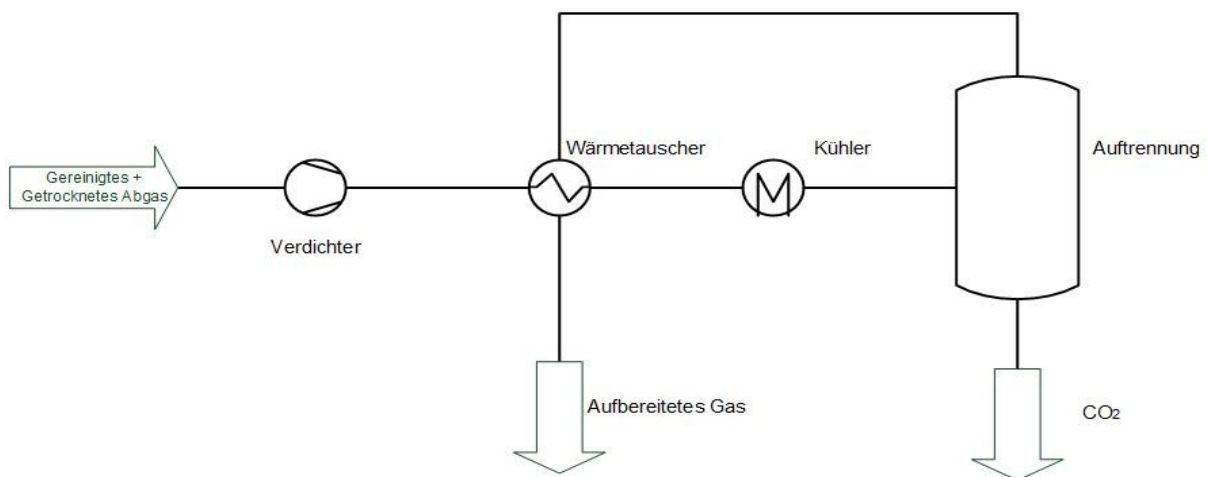


Abbildung 3-16: Vereinfachtes Grundfließbild eines Kryogen-Verfahrens zur Abscheidung von CO₂, adaptiert nach [21]

3.3.6 Biologische CO₂-Nutzung

Biologische und biotechnologische Verfahren erlauben einen direkten Einsatz von Rauchgas als CO₂-Quelle, eine vorgeschaltete CO₂-Abtrennung und –Aufbereitung entfällt. Grundsätzlich existieren zwei wesentliche Technologiewege zur biologischen Nutzung von CO₂. Ersterer nutzt die Photosynthese als Umwandlungsprozess zur Erzeugung von Biomasse. Mikroalgen haben hierbei eine besondere Stellung, da sie hohe Wachstumsraten und somit hohe CO₂-Einbindungsraten aufweisen. Der zweite Weg nutzt Mikroorganismen, um CO₂ aufzunehmen und in Folge zu geeigneten chemischen Substanzen zu reduzieren. In den nächsten beiden Unterkapiteln wird auf diese beiden Technologiewege im Detail eingegangen.

3.3.6.1 Fotosynthese anhand des Beispiels von Mikroalgen

Die Fotosynthese ist ein Umwandlungsprozess, bei welchem hauptsächlich Pflanzen unter Einwirkung von Sonnenenergie aus CO₂ und H₂O Biomasse bzw. Kohlenhydrate erzeugen. Mikroalgen sind pflanzliche Organismen, die in einer wässrigen Suspension leben und Fotosynthese betreiben. Im Gegensatz zu terrestrischen Pflanzen bilden sie bei gleicher Sonneneinstrahlung 5- bis 10-mal so schnell Biomasse. Die photosynthetische Effizienz von aquatischer Biomasse ist 5% höher als jene von terrestrischer Biomasse (maximal 2%). Abbildung 3-17 visualisiert das Verfahrensschema zur CO₂-Bindung über Mikroalgen mittels Fotosynthese. Die Algensuspensionen befinden sich in Fotobioreaktoren, in welchen die Fotosynthese erfolgt. Die Fotobioreaktoren sind Behälter mit durchsichtiger Oberfläche, so dass die Sonnenstrahlen zu den Algen gelangen können. Die Reaktoren werden im Freien oder in Gewächshäusern aufgestellt. Im Falle einer freien Aufstellung benötigen die Reaktoren zusätzliche Heizung/Kühlung, um optimale Temperaturen für das Algenwachstum sicherzustellen. Damit alle Mikroalgen in der Suspension mit Sonnenlicht versorgt werden, wird die Suspension kontinuierlich durchmischt. Die Fotobioreaktoren befinden sich im günstigsten Fall direkt bei der Rauchgas-Quelle um längere Transportstrecken zu vermeiden. Längere Transportstrecken wirken sich negativ auf die Energiebilanz aus, da Gebläse benötigt werden, um den Druckverlust in Leitungen und nachfolgenden Aggregaten zu kompensieren.

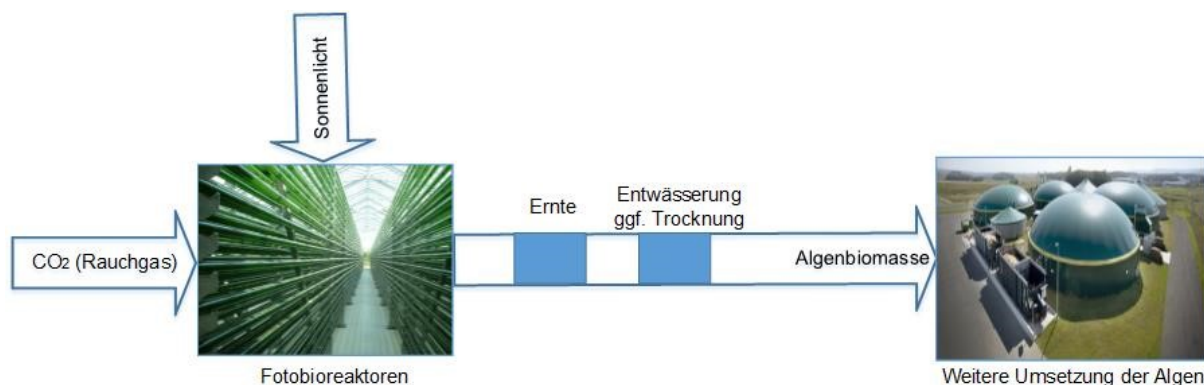


Abbildung 3-17: Verfahrensschema Mikroalgen zur CO₂-Nutzung mittels Fotosynthese, adaptiert nach[7]

Die Ernte erfolgt im nächsten Schritt, wenn die Suspension einen Algen-Anteil von zirka 2% erreicht hat. Dazu wird ein Teil der Suspension entnommen und die erhaltenen Mikroalgen abgetrennt. Die gewonnene Algenbiomasse besitzt einen hohen Wasseranteil und muss je nach Verwendungszweck entwässert bzw. getrocknet werden. Der Trocknungsprozess ist sehr energie- und kostenintensiv, sofern er nicht mit Überschussabwärme erfolgt, daher wären Anwendungen ohne Trocknung zu präferieren. Mögliche Anwendungen hierbei wären die Vergärung in einer Biogasanlage oder die hydrothermale Behandlung zur Gewinnung von Biokraftstoffen [7].

3.3.6.2 Umwandlung von CO₂ mittels Bakterien und Archaeen

Der zweite Weg basiert auf Redoxprozessen. Mikroorganismen nehmen das CO₂ aus Rauchgasen auf (nach REA ca. 60°C) und reduzieren es zu geeigneten chemischen Substanzen. Als Mikroorganismen werden Bakterien und sogenannte Archaeen verwendet, welche umgangssprachlich auch als Urbakterien bezeichnet werden. Für den Redoxprozess bedarf es eines stofflichen Energieträgers, welcher oxidiert werden kann, wie zum Beispiel Wasserstoff. Ein Verfahrensschema ist in Abbildung 3-18 abgebildet. Die verwendeten Mikroorganismen müssen schnell wachsend sein, daher viel CO₂ aufnehmen können und zudem unter gleichen Verhältnissen beständig sein, wie es das Rauchgas bezüglich Temperatur und Atmosphäre vorgibt.

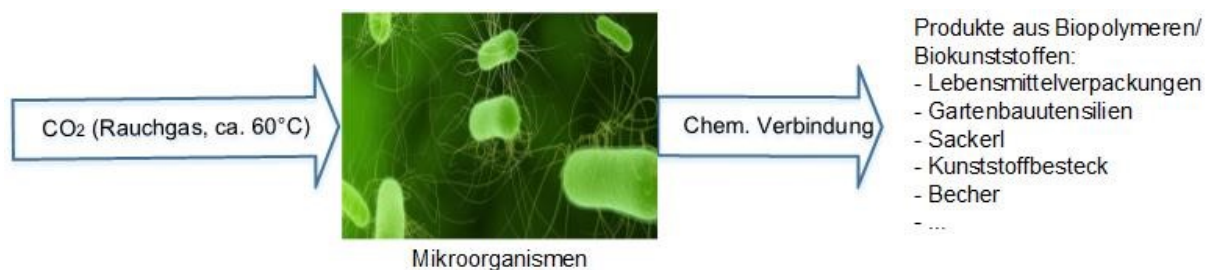


Abbildung 3-18: Verfahrensschema Bakterien und Archaeen zur Umwandlung von CO₂

Die CO₂-Fixierung ist nur die erste Verfahrensstufe der mikrobiellen CO₂-Nutzung. Der nächste Schritt besteht in der Umwandlung des aufgenommenen CO₂ in die gewünschten Zielprodukte. Dies geschieht über Stoffwechselprozesse in Bakterien und Archaeen. Mikroorganismen, deren Metabolismus so erweitert werden kann, dass sowohl CO₂ gebunden als auch ein Chemieprodukt gebildet werden kann, heißen Wirtssysteme. Die Kultivierung der Mikroorganismen geschieht in Fermentoren, in welchen Temperatur, pH-Wert sowie auch die Zelldichte laufend überwacht werden. Es wird ein Nährmedium zugegeben, welches alle für das Wachstum der Mikroorganismen erforderlichen Stoffe zur Verfügung stellt. Zu diesen Stoffen zählen neben dem Hauptnährelement Stickstoff auch Vitamine und Spurenelemente sowie ein stofflicher Energieträger (z.B. H₂). Um eine homogene Verteilung von Biomasse, Nährmedium und Rauchgas im Bioreaktor (Fermenter) sicherzustellen, wird ein Rührwerk benötigt oder die Umwälzung geschieht über den Gaseintrag [7].

3.4 CO₂-Transport

CO₂-Erzeugerstätten sind meist von der Industrie zur Nutzung des Kohlenstoffdioxids geografisch getrennt, daher benötigt es dementsprechende Transportmöglichkeiten. Das am häufigsten verwendete Transportmittel, um große Gasmengen sicher und kosteneffektiv zu befördern, ist mittels Pipeline-Technologie. Dabei wird CO₂ nach der Aufbereitung verdichtet und kontinuierlich über eine Pipeline zum Zielort transportiert. Um die Pipeline-Kapazität sinnvoll zu nutzen, wird CO₂ in die flüssige oder in die überkritische Phase unter erhöhtem Druck gebracht. Es wird ein Druck oberhalb des kritischen Drucks von reinem CO₂ empfohlen (73,8

bar), um eine Bildung von Zweiphasengemischen (Gas und Flüssigkeit) zu verhindern [26]. Zweiphasengemische in der Pipeline führen zu rapiden Druckabfällen innerhalb der Pipeline, beschädigen die Förderapparate (Verdichter, Pumpe) und führen zu einer Absenkung der zu transportierenden Menge. Der erforderliche Druck, um eine kontinuierliche Förderung der flüssigen Phase sicherzustellen, ist abhängig von der Betriebstemperatur des Gases und von seiner Reinheit. Die thermodynamischen Eigenschaften von CO₂ werden signifikant durch seine Nebenkomponten beeinflusst. Typische Nebenkomponten im abgetrennten CO₂-Strom sind inerte Gase wie Stickstoff oder Argon, auch toxische Stoffe (Kohlenmonoxid, Stickoxide, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff ...) und Wasser. Die Konzentration und Zusammensetzung der Nebenkomponten ist abhängig vom Ursprung des abgeschiedenen Gases und von der Abscheidetechnologie. Durch die Lösung von CO₂ in Wasser bildet sich Kohlensäure aus, welche korrosiv wirkt. Durch Verunreinigungen wie beispielsweise Schwefelwasserstoff wird die korrosive Wirkung des Wassers intensiviert. Es wird daher empfohlen, den maximalen Wassergehalt unterhalb der Löslichkeits-Konzentration des Wassers im Kohlendioxid nicht zu überschreiten [7, 7, 27].

Der Transport von CO₂ mittels Pipeline gehört mittlerweile zur etablierten Technik. In den Vereinigten Staaten wird schon seit den siebziger Jahren CO₂ mittels Pipeline über längere Strecken für EOR-Anwendungen (siehe Unterkapitel 4.2.1) transportiert. Der bisherige Ausbau ist in Abbildung 3-19 in Form von roten Linien ersichtlich. Auch in den Niederlanden wurde ein CO₂-Pipelinennetz realisiert, welches CO₂-produzierende und CO₂-nutzende Prozesse miteinander verbindet [7, 28].



Abbildung 3-19: CO₂-Pipelines in den Vereinigten Staaten [29]

Ebenso für größere CO₂-Gasmengen geeignet ist der Transport mittels Schiff. Wie in der Pipeline ist hierbei der Transport in der flüssigen Phase zu bevorzugen, um die vorhandenen Kapazitäten bestmöglich zu nutzen und größere CO₂-Mengen bei gleichen Tankvolumina zu ermöglichen. Auch der Transport von CO₂ als Trockeneis wäre realisierbar, ist jedoch aufgrund der energieaufwändigen Herstellung nicht wirtschaftlich. Da es sich beim Schifftransport um

eine diskontinuierliche Transportart handelt, sind zusätzlich Zwischenspeicher für das Gas nötig. Zudem müssen die angesteuerten Häfen mit zusätzlicher Be- und Entladeinfrastruktur für CO₂ nachgerüstet werden. Der Flüssiggas-Transport ist durch den weltweiten Transport von flüssigem Erdgas (LNG=“Liquid Natural Gas“) bereits umfangreich untersucht. Auch für kleinere Transportmengen von CO₂ liegen bereits Daten vor. Das CO₂ wurde innerhalb von Drucktanks mit einem Volumen von 1000 und 1500 m³ bei einem Transportdruck von 14 und 20 bar zwischen Häfen in Nordeuropa zur Anwendung in der Lebensmittelindustrie transportiert [30]. Ebenso wie beim Pipelinetransport sind bei Schiffen die spezifischen Eigenschaften des abgeschiedenen CO₂ wie Toxizität, Korrosion und Hydratbildung sowie Mehrphasen-Verhalten zu berücksichtigen [7].

Für kleinere Gasmengen ist der Transport auf der Straße mittels Straßentankwagen (siehe Abbildung 3-20) oder per Eisenbahn mittels Eisenbahntankwagen zu präferieren. Der Transport erfolgt in gekühlten Drucktanks, die bei Temperaturen unterhalb -20°C und Drücken von ca. 20 bar betrieben werden [30]. Bei jenen Betriebsbedingungen lassen sich Transportkapazitäten von ca. 20t CO₂ beim Straßentransport und bis zu 3000t CO₂ beim Schienentransport realisieren. Da diese Transportmöglichkeiten diskontinuierlich sind, ist eine Gasspeicherung vor Ort bei den CO₂-Erzeuger notwendig [7].



Abbildung 3-20: CO₂-Straßentankwagen der Firma [31]

3.4.1 Integration in die Zementindustrie

Die Zementindustrie gehört zu den wichtigsten industriellen Emittenten von CO₂. Zur Herstellung von Klinker wird Kalkstein (CaCO₃) in einem Drehrohfen entsäuert und zu Kalziumoxid (CaO) umgewandelt. Der Prozess besitzt grundsätzlich große Ähnlichkeiten zur Magnesia-Herstellung. Im Rahmen von laufenden Forschungsprojekten werden Oxy- und Post Combustion-Verfahren näher betrachtet. Pre-Combustion-Verfahren sind nicht von Relevanz, da nur brennstoffbedingtes CO₂ gemindert werden könnte und das CO₂ aus der Entsäuerung des Rohmaterials unbehandelt bleiben würde.

Oxyfuel-Verfahren

Die Verbrennung mit reinem Sauerstoff beeinflusst sowohl den Verbrennungs- als auch den Stoffumwandlungsprozess. In Abbildung 3-21 ist das Verfahrensschema einer Oxyfuel-Zementofenanlage dargestellt. Eine Luftzerlegungsanlage trennt Luft in ihre beiden Hauptkomponenten (O₂ und N₂) auf, der Sauerstoff wird für die Brennstoffumsetzung zur Klinkerproduktion im Drehrohren verwendet. Pro Tonne Klinker werden zirka 0,3 Tonnen an reinem Sauerstoff benötigt. Das Abgas aus der Verbrennung im Drehofen besteht Großteils aus CO₂ und H₂O. Die Bildung des Klinkers wird durch das Abgas mit erhöhten CO₂-Konzentrationen nicht wesentlich beeinflusst. Die erhöhten Brenntemperaturen durch das Fehlen von inertem N₂ verschieben jedoch das Gleichgewicht der Entsäuerungsreaktion zu höheren Temperaturen [32]. Das Abgas aus dem Drehofen wird über einen Wärmetauscher geleitet und passiert einen Filter, um Stäube aus der Verbrennung abzuscheiden. In weiterer Folge durchläuft es einen Wärmetauscher zur weiteren Abkühlung des Rauchgases. Im Kondensator wird der Abgasstrom soweit abgekühlt, sodass H₂O als flüssige Phase ausfällt. Ein Teil des Abgasstroms wird im Kreislauf geführt und gelangt über den Kühler in den Drehofen, um die Verbrennungstemperatur zu regulieren. Der Klinker aus dem Drehofen wird zunächst über den rezirkulierten Gasstrom und im nächsten Schritt über einen Luftstrom abgekühlt. Der Luftstrom erwärmt sich und wird in Folge über den Wärmetauscher geleitet, wo er weitere thermische Energie aus dem Abgasstrom des Drehofens aufnimmt. Der heiße Luftstrom dient zur Trocknung des Rohmaterials. Das CO₂-haltige Abgas besitzt CO₂-Konzentrationen von ca. 85 bis 90 Vol.-%. Die Abgaszusammensetzung wird maßgeblich durch Falschlufteinbrüche bestimmt, welche durch einen leichten Unterdruck in der Ofenanlage verursacht werden. Daher ist vor einer Verdichtung und dem Transport des CO₂ eine weitere Aufbereitung des Abgasstroms erforderlich [7].

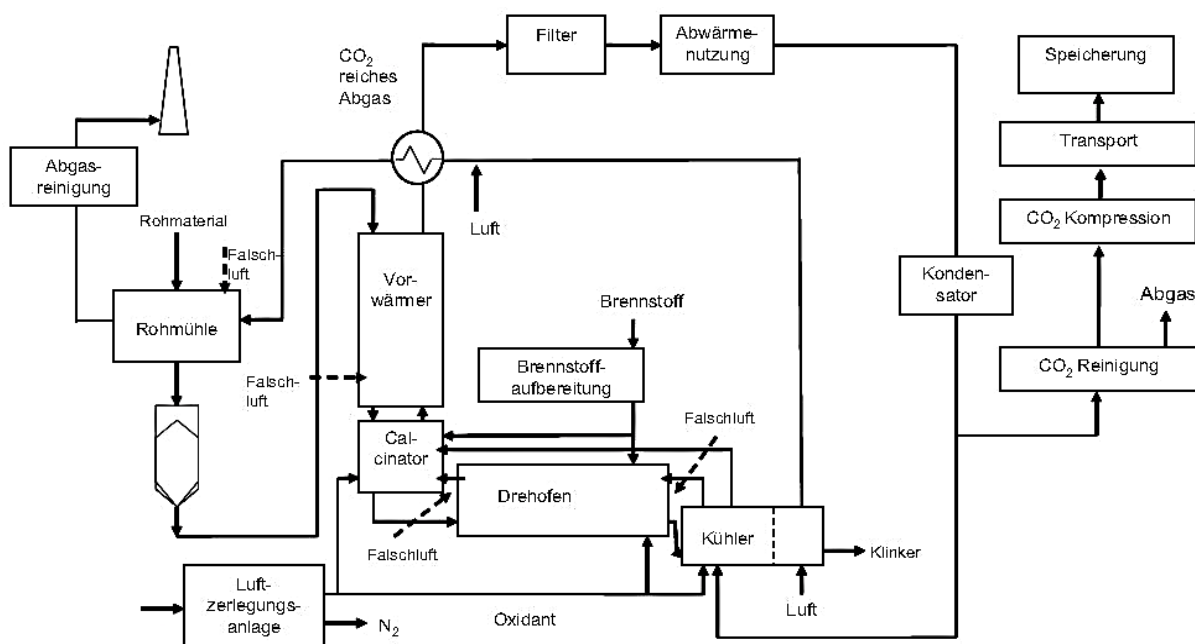


Abbildung 3-21: CO₂-Abscheidung in einer Oxyfuel-Zementofenanlage [33]

Die Anwendung des Oxyfuel-Verfahrens beim Klinkerbrennprozess ist noch in einem sehr frühen Stadium der Entwicklung. Bisher wurden nur theoretische Studien sowie Laborversuche durchgeführt. Es werden theoretische CO₂-Abtrennraten von 90-99% angegeben [7]. Die Technik zur CO₂-Abscheidung würde jedoch den elektrischen Energiebedarf im Vergleich zu einer konventionellen Zementofenanlage verdoppeln. Die spezifischen Vermeidungskosten liegen in einem Bereich von 40-60 €/t vermiedenes CO₂ (ohne Transport und Speicherung) [33]. Pilot- oder Demonstrationsanlagen in der Zementindustrie sind weltweit noch nicht bekannt.

Post-Combustion-Verfahren

Der Vorteil in dieser Verfahrensführung ist, dass es sich um eine nachgeschaltete Abgasreinigungseinrichtung handelt, welche den Produktionsprozess im Gegensatz zum Oxyfuel-Prozess kaum beeinflusst. Für die Abtrennung des CO₂ kommen verschiedene Technologien in Betracht (siehe Kapitel 3.3). Die Abscheidung mit chemischen Absorptionsmitteln gehört zu den am weitesten erforschten Abtrenntechnologien von CO₂. In Abbildung 3-22 ist die Abscheidung von CO₂ in einem Zementwerk mithilfe von Absorption dargestellt, wobei vorwiegend Amine als Waschmittel in Frage kommen. Zur Absorption des Kohlenstoffdioxids aus dem Abgasstrom („flue gas“) und die Freisetzung des CO₂ aus dem beladenen Sorbens wären große Kolonnen zu installieren. Theoretischen Berechnungen zufolge wäre für eine mittelgroße Ofenanlage eine Absorberkolonne mit einer Höhe von 20-25 m und einem Durchmesser von 6–7 m erforderlich, um eine Abtrennrate von mindestens 85 % zu erreichen [32, 34]. Es müsste die Konzentration von sauren Abgaskomponenten, insbesondere von SO₂, limitiert werden, um eine erhöhte Degradation des Absorptionsmittels zu vermeiden. Die Regeneration des beladenen Absorptionsmittels ist ein sehr energieintensiver Schritt. Würde man die Abwärme des Klinkerbrennprozesses verwenden, könnten maximal 30% der erforderlichen Energie bereitgestellt werden [34]. Daher wäre eventuell ein separates Kraftwerk zu installieren, um den Dampf für die Regeneration des Sorbens zu liefern [7].

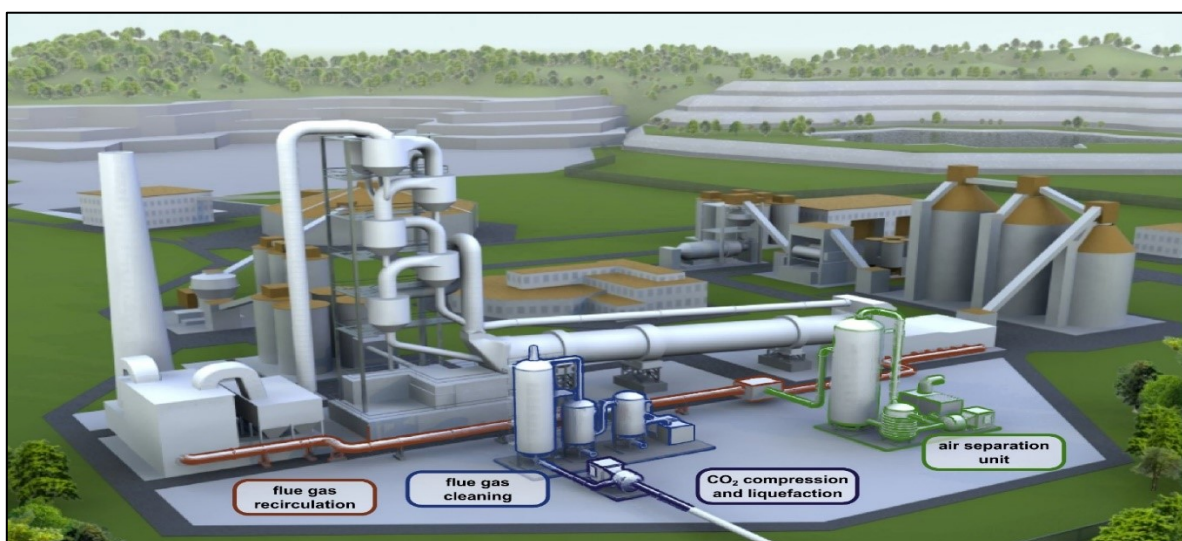


Abbildung 3-22: Visualisierung einer Post-Combustion-Anlage in einem Zementwerk [33]

Im Gesamten würden sich durch Installation und Betrieb einer Aminwäsche sowohl die Herstellkosten von Zement als auch der Energieeinsatz zur Klinkerproduktion verdoppeln. Die spezifischen Vermeidungskosten liegen in einem Bereich von 50–100 €/t vermiedenes CO₂ (ohne Transport und Speicherung). Zurzeit werden Pilotversuche zur Aminwäsche, „Chilled Ammonia“- Prozess und das Carbonate-Looping-Verfahren in europäischen Zementwerken diskutiert [7, 32].

4 Einsatz und Verwendung von CO₂

Kohlenstoffdioxid wird in vielen Bereichen der Nahrungsmittel-, Pharma- oder der chemischen Industrie eingesetzt. Es ist preiswert, nicht entflammbar und wird physikalisch als komprimiertes Gas, in flüssiger Form, als Trockeneis oder in überkritischer Phase benutzt. Es wird zwischen chemischen, physikalischen und biologischen Nutzungspfaden unterschieden. Die biologischen Nutzungspfade wurden bereits in Unterkapitel 3.3.6 behandelt, da es hier keine strikte Trennung zwischen Abscheidung und Verwendung von CO₂ vorgenommen werden kann.

4.1 Chemische Nutzungspfade

Kohlendioxid besitzt eine freie Standardbildungsenthalpie von -393 kJ/mol und ist thermodynamisch gesehen ein Endprodukt aus Verbrennungsprozessen. Die Aktivierung bzw. die Reduktion von CO₂ als Umkehrung der Verbrennung ist daher energetisch entsprechend aufwändig [35].

4.1.1 Harnstoff

Großes Anwendungsbiet für CO₂ in der chemischen Industrie besteht in der Herstellung von Harnstoff (Urea). Harnstoff ist ein wichtiger Stickstoffdünger mit dem höchsten N-Gehalt von 46% und einer jährlichen, weltweiten Gesamtproduktion von über 200 Mio. to. Er wird aus den Ausgangsstoffen Ammoniak und Kohlenstoffdioxid gewonnen. Für die Produktion von einer Tonne Harnstoff werden je nach Verfahren 567-600 kg NH₃ und 735-750 kg CO₂ benötigt. Das benötigte CO₂ fällt als Nebenprodukt bei der Wasserstoff- Ammoniakherstellung an, welcher üblicherweise ein vorgelagerter Prozess zur Harnstoffsynthese ist. Der Prozess läuft in zwei Schritten ab, wie folgende Formeln zeigen:



Abbildung 4-1 gibt das Prozessschema einer konventionellen Harnstoffsynthese wieder. In einem Hochdruckreaktor werden NH₃ und CO₂ bei einem Druck von 140-250 bar in einer exothermen Reaktion ($\Delta_r h = -117$ kJ/mol) zu Ammoniumcarbamat umgewandelt (Punkt a; Formel 4-1). Ammoniumcarbamat reagiert in einer endothermen Reaktion ($\Delta_r h = 15,5$ kJ/mol) weiter zu Harnstoff und Wasser (Formel 4-2) über aufeinanderfolgende Zersetzungsreaktoren bei stufenweise, fallendem Druck (Punkt b, o, d). Entstehende Gase werden über Kompressoren (Punkt g) und Wärmeübertrager (Punkt f) in den Prozess zurückgeführt. Die verbleibende flüssige Harnstoffschmelze wird entweder in einem Prillturm versprüht (Punkt e) oder in einem Granulator zu Granulat verarbeitet (36 [36]).

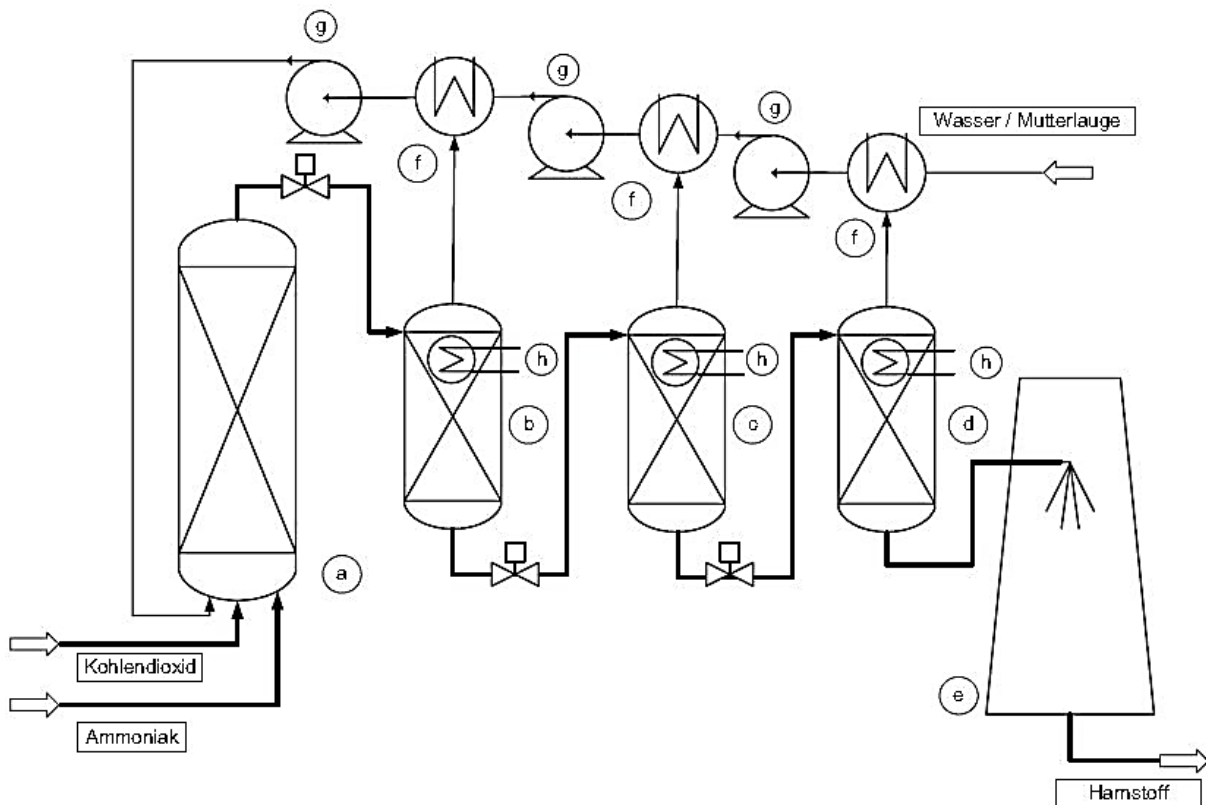


Abbildung 4-1: Prozessschema für die Harnstoffsynthese [37]

4.1.2 Salizylsäure

In der Kolbe-Schmidt-Reaktion wird Salizylsäure durch Umsetzung von Natriumphenolat mit Kohlendioxid unter hoher Temperatur und Druck gewonnen. Salizylsäure ist das Ausgangsmaterial für die Verbindung Acetylsalizylsäure, ein Medikament, welches unter den Namen „Aspirin“ verkauft wird. [7].

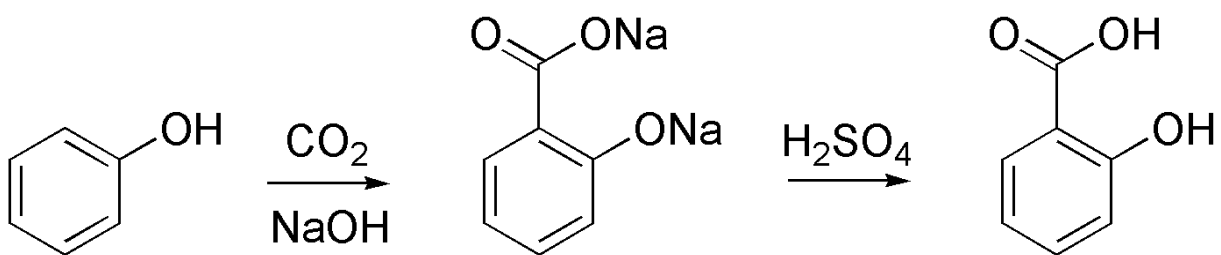
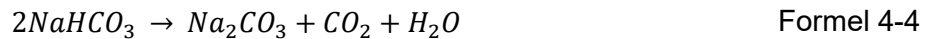


Abbildung 4-2: Künstliche Herstellung von Salizylsäure über Kolbe-Schmidt-Reaktion [38]

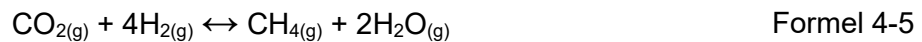
4.1.3 Soda

Nach dem Solvay-Verfahren kann Soda (Na_2CO_3) aus Kohlenstoffdioxid gewonnen werden. Durch das Einleiten von NH_3 und CO_2 in eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung (NaCl) wird Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) erzeugt (siehe Formel 4-3). Durch Erhitzen des Natriumhydrogencarbonats im Drehrohrofen (Formel 4-4) wird in Folge Soda gewonnen [39].



4.1.4 Methanisierung

Bei der Methanisierung wird Methan (CH₄) über die Sabatier-Reaktion gebildet (Formel 4-5). Dabei reagiert CO₂ mit 4 Äquivalenten Wasserstoff über einen Katalysator zu 1 mol CH₄ und 2 mol Wasser. Die Reaktion verläuft stark exotherm ($\Delta H_{\text{R}}^0 = -165,0 \text{ kJ/mol}$).



Diese Umsetzung von CO₂ hat in letzter Zeit unter dem Namen „Power-to-Gas“ (PtG) verstärkt Aufmerksamkeit gewonnen. Unter PtG versteht man die chemische Umwandlung der Überschussenergie aus erneuerbaren Energien in Brenngase mit teilweise nachgeschalteter Methanisierung. Die Umwandlung zu Brenngasen ermöglicht eine chemische Energiespeicherung von ansonsten nicht nutzbarer und schwer speicherbarer, elektrischer Energie. Ein Prozessschema des PtG-Konzepts ist in Abbildung 4-3 dargestellt. Im ersten Hauptschritt von PtG wird Überschussenergie aus regenerativen Quellen (z.B. Wind, Sonne) verwendet, um Wasserstoff (H₂) aus Wasser über eine Elektrolyse zu gewinnen. Wasserstoff ist das erste Brenngas des PtG-Prozesses. Es kann in eigene Wasserstoff-Versorgungs-Netze eingespeist sowie auch ins Erdgasnetz beigemischt (zu ~ 4-5% [40]) oder in speziellen Tanks gelagert werden. Über die Methanisierung erhält man Methan als zweites mögliches Endprodukt von PtG. Methan hat eine um den Faktor 3 höhere volumetrische Energiedichte als Wasserstoff, verbrennt stark exotherm und kann in das vorhandene Erdgasnetz zu 100% eingespeist werden. Es kann zur Wiedergewinnung von Strom in Gaskraftwerken sowie in Wärme- als auch Mobilitätsanwendungen verwendet werden [35, 40].

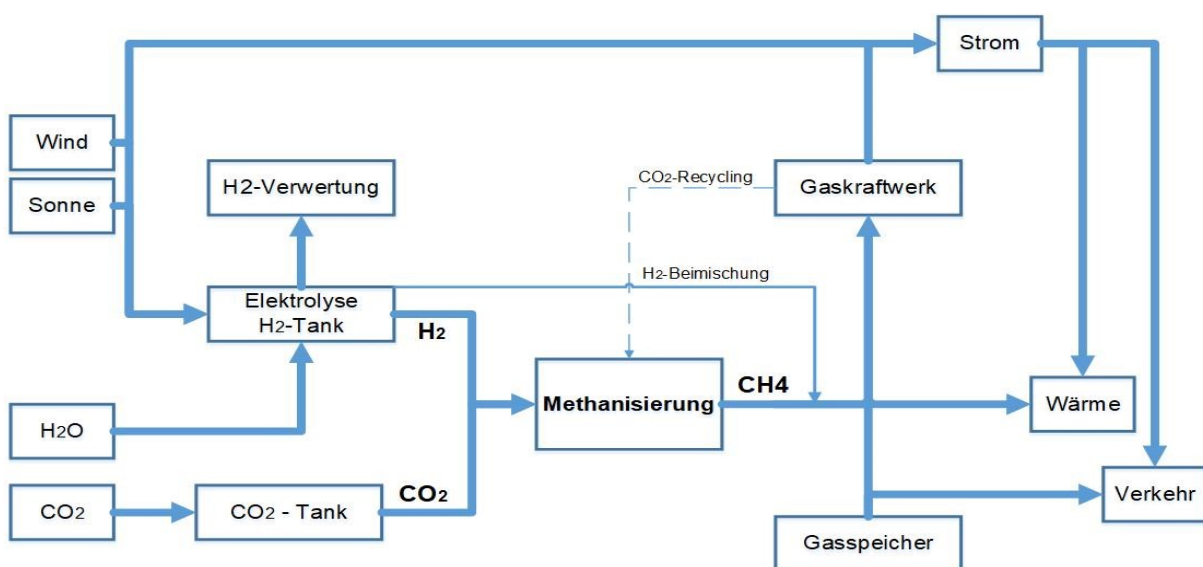


Abbildung 4-3: Prozessschema von Power-to-Gas, adaptiert nach [35]

Nachteilig bei dieser Technologie sind die derzeit hohen Produktionskosten für Wasserstoff aus regenerativen Quellen. Zum derzeitigen Standpunkt werden über 90% des Wasserstoffs über Dampfreforming gewonnen und nur ein geringer Anteil über die Wasserelektrolyse. Zudem erlauben die Erdgaspreise derzeit keine wirtschaftliche Herstellung von synthetischem Methan. Als CO₂-Quelle für PtG-Anlagen werden beispielsweise Biogas-Anlagen in Betracht gezogen [40].

4.1.5 Power-to-Liquid

PtG ist nicht die einzige chemische Energiespeicher-Technologie. Anstatt Methan zu produzieren, können auch Methanol, Ameisensäure oder Treibstoffe synthetisiert werden. Diese Prozessrouten werden unter den Begriffen „Power-to-Liquid“ oder „Power-to-Fuel“ zusammengefasst. Der Vorteil an diesem Konzept ist, dass Flüssigkeiten leicht transportierbar sind, eine sehr viel höhere Energiedichte besitzen als Gase und ein breites Einsatzgebiet im Mobilitätssektor und in der chemischen Industrie haben. Als Ausgangsstoff für die chemischen Massenprodukte dient Synthesegas. Synthesegas ist eine Mischung von CO und H₂ in unterschiedlichen Verhältnissen. Es wird mittels der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Formel 4-6) über einen Katalysator hergestellt. Bei der Umsetzung von CO₂ in katalytischen Prozessen spielt dessen Reinheit eine entscheidende Rolle. Aus Kraftwerksabgasen abgetrenntes CO₂ beispielsweise kann Spuren von Schwefel und Schwermetallen enthalten, welche als Katalysatorgifte wirken. Dies erfordert eine aufwendige Reinigung der Abgase, die sich entsprechend negativ auf die Gesamt-CO₂-Bilanz dieser chemischen Verwertungswege auswirkt. Alternativ kann Synthesegas auch über die trockene Reformierung (siehe Formel 4-7) mit Methan in einem katalytischen Hochtemperaturverfahren hergestellt werden [41]. Beide Reaktionen sind reversibel und abhängig von der Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Synthesegases.



In Abbildung 4-4 sind mögliche chemische Verfahren ausgehend von Synthesegas dargestellt. Aus dem Synthesegas können über die Fischer-Tropsch-Synthese höherwertige Kohlenwasserstoffe erzeugt werden, welche als Treibstoffe verwendbar sind. Die Synthese von Harnstoff mit Ammoniak ist ebenso realisierbar. Methanol stellt das wichtigste Folgeprodukt dar, da es die Herstellung weiterer Chemierohstoffe eröffnet. Die Synthese von Methanol erfolgt nach Formel 4-8.



Im Bereich der Kraftstoffe gibt es viele Einsatzgebiete für Methanol. Methanol kann als Brennstoff für Verbrennungsmaschinen direkt verwendet werden oder in Form von Dimethylether.

Über die Umwandlung von Methanol zu MTBE (Methyl-tert-butylether) kann es als Antiklopfbzusatz für Motoren eingesetzt werden. Ein wichtiges Folgeprodukt von Methanol ist Formaldehyd, welches in großen Mengen in der chemischen Industrie benötigt wird. Technisch wird Formaldehyd durch katalytische Oxidation von Methanol in einer exothermen Reaktion durchgeführt, so dass kein nennenswerter Energieverbrauch von Methanol ausgeht. Formaldehyd wird zur Herstellung von Aminoharzen wie UF-Harze (Harnstoff-Formaldehyd), MF-Harze (Melamin-Formaldehyd-Harze) und PF-Harze (Phenol-Formaldehyd-Harze) verwendet. Die Harze finden in mehreren Bereichen Anwendung, zum Beispiel in Lacken, Holz- und Verbundwerkstoffen und Schäumen. Essigsäure ist ein weiteres mögliches Folgeprodukt aus Methanol und Kohlenmonoxid.

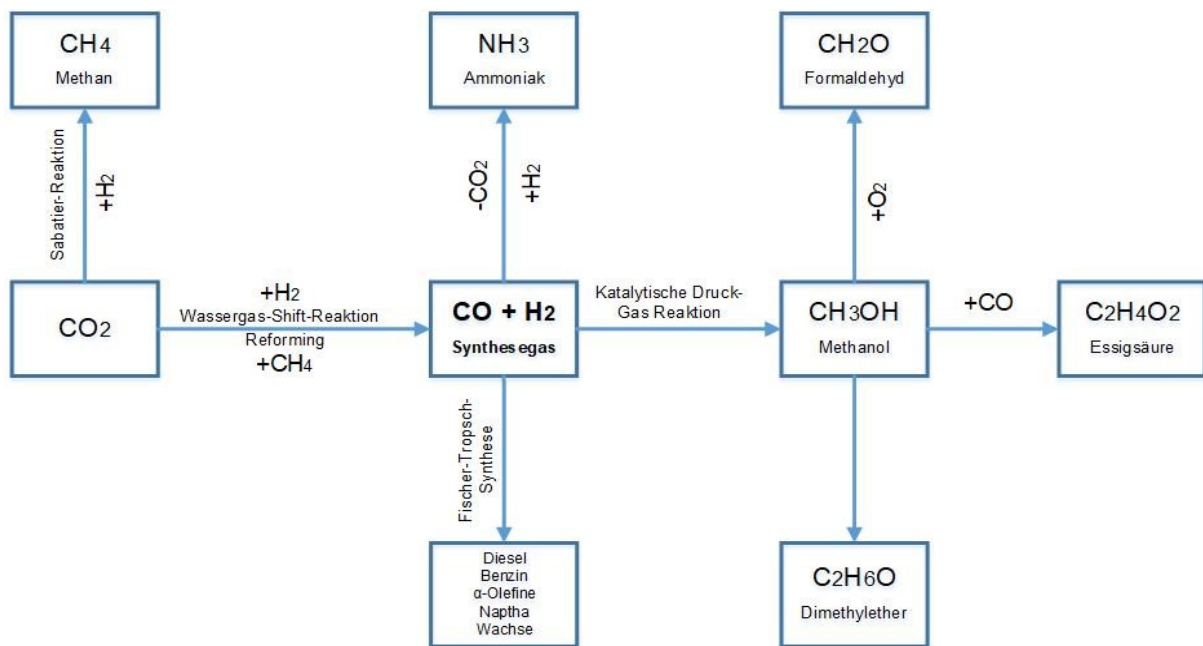


Abbildung 4-4: Herstellung chemischer Massenprodukte über Synthesegas [41]

4.1.6 Synthese von zyklischen Carbonaten

Zur Synthese von Fünfringcarbonaten (z.B. Ethylencarbonat oder Propylencarbonat) wird Kohlendioxid mit Epoxiden in Reaktion gebracht. Ethylencarbonat findet Verwendung als Lösungsmittel, beispielsweise für Lithiumsalze in Lithiumbatterien. Einzigartig ist zudem die passivierende Wirkung von Ethylencarbonat an Elektroden [42]. Propylencarbonat hat ähnliche Anwendungsbeispiele und findet zusätzlich Anwendung als Kunststoffweichmacher [43].

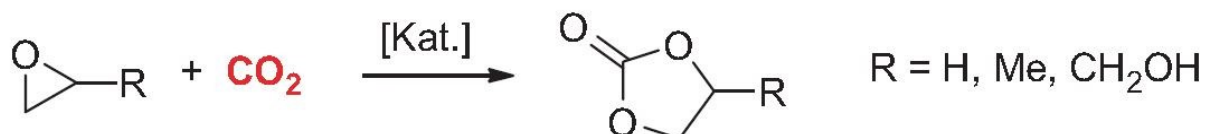


Abbildung 4-5: Synthese von zyklischen Carbonaten aus Epoxiden und CO₂ [7]

4.2 Physikalische Nutzungspfade

4.2.1 Enhanced Oil Recovery

CO₂ kann genutzt werden, um die Ausbeute an fossilen, kohlenwasserstoffhaltigen Rohstoffen (Erdöl, Erdgas, Kohle) aus deren geologischen Speicherformationen zu erhöhen. Kommerziell am relevantesten ist die „Enhanced Oil Recovery“ (EOR) bzw. die Erhöhung der Ausbeute aus Erdölspeicherformationen, welche seit über 40 Jahren großtechnisch betrieben wird.

Wenn Erdölspeicherformationen mit herkömmlichen Fördereinrichtungen (primärer Abbau) nicht mehr wirtschaftlich zu betreiben sind, können die Speicherstätten mit Wasser geflutet werden um zusätzliche Ölmengen zu fördern (sekundärer Abbau). EOR stellt eine tertiäre Abbaumöglichkeit dar, welche Chemikalien, Tenside, Wasser, Stickstoff oder CO₂ benutzt. CO₂ wird dabei in stillgelegte Felder verpresst und füllt dabei das Porenvolumen auf, welches durch die Ölförderung aus den Lagerstätten zurückgeblieben ist [44]. Es handelt sich dabei um ein Hochdruckverfahren. Die Verdrängung des Öls zum Bohrloch und damit die Gewinnung des Rohstoffes sind abhängig von den geologischen Bedingungen und der Schwere des Erdöls. Bei oberflächennahen Ölfeldern wird der Druck im Gestein durch die Injektion von CO₂ aufrechterhalten, so dass in Folge das verbleibende Öl zu den Förderbohrungen getrieben wird. In tiefer liegenden Ölfelder wird durch das Einlösen von CO₂ in das Erdöl die Viskosität des Öls herabgesetzt und somit dessen Fließfähigkeit erhöht, wodurch die Mischung dem Bohrloch zufließt [7].

Das CO₂ wird durch Entspannung an der Oberfläche vom Erdöl abgetrennt. Insgesamt bleiben über den Zeitraum des Gesamtbetriebs gesehen in etwa 50% des injizierten CO₂ in der Lagerstätte gespeichert. Auf diese Weise kann CO₂ dauerhaft gespeichert werden. Aufgrund der geeigneten geologischen Formationen der Lagerstätten sind die meisten CO₂-EOR-Anlagen in der USA zu finden [45]. Verwendetes CO₂ für EOR-Anwendungen kommt zum Großteil aus natürlich vorkommenden Quellen (80% des verwendeten CO₂ für EOR-Anwendungen in den USA stammt aus fossilen Lagerstätten [46]), welche über Pipelines oder andere Transportmöglichkeiten zum Ölfeld befördert werden (siehe Kapitel 3.4). Nur ein geringer Anteil stammt derzeit aus anthropogenen Quellen.

4.2.2 Extraktion

Bei einer Extraktion wird eine Komponente aus einem flüssigen oder festen Trägermaterial abgetrennt. Das Trägermaterial wird mit einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht, in dem sich die gewünschte Substanz möglichst gut löst, alle anderen Bestandteile des Extraktionsgutes jedoch nicht. Über eine Trennstufe wird anschließend das Extraktionsmittel bzw. Lösungsmittel von der extrahierten Substanz abgeschieden.

CO₂ eignet sich für viele Anwendungen als Lösungsmittel, wobei die Löslichkeitseigenschaft durch die Variation des Druckes gesteuert werden können. Im überkritischen Zustand hat Kohlenstoffdioxid eine hohe Löslichkeit für unpolare Stoffe und kann somit giftige, organische

Lösungsmittel ersetzen. Zudem besitzt es eine sehr niedrige Viskosität und keine Grenzflächenspannung, sodass es gut in komplexe Strukturen und Materialien eindringen kann. Es wird daher als Lösemittel in verschiedenen Hochdruckprozessen eingesetzt. Eine typische Hochdruck-Extraktionsanlage ist in Abbildung 4-6 dargestellt. CO₂ wird vom Vorratstank ausgehend (CO₂ working tank) verdichtet, auf die gewünschte Temperatur gebracht und in die Extraktionsbehälter geleitet. Das beladene Kohlendioxid gelangt anschließend in einen Separator, wo sich durch Änderung von Druck und/oder Temperatur Extrakt und CO₂ wieder trennen. Das Extrakt wird am Boden abgezogen. CO₂ wird in einem Kondensator gekühlt, verflüssigt und wieder in den Vorratstank gefördert. [7].

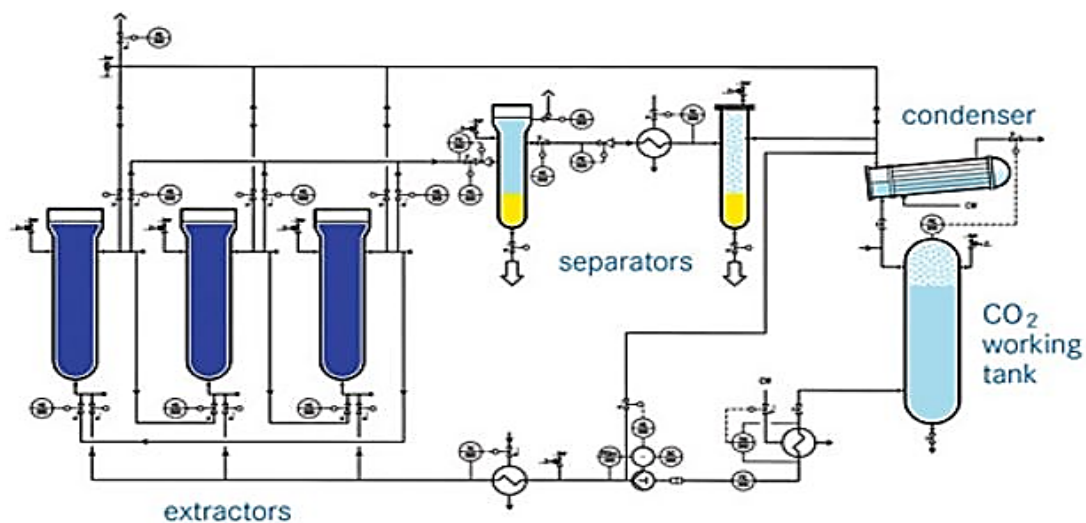


Abbildung 4-6: Fließbild einer Hochdruck-Extraktionsanlage [47]

Für die Entkoffeinierung von Kaffee und Tee wird CO₂ bereits seit vielen Jahrzehnten eingesetzt. Extraktionsbedingungen liegen im Bereich von 120-180 bar und 40-80°C. Das Koffein wird anschließend im Gegenstrom mit Wasser ausgewaschen und das Lösungsmittel dadurch regeneriert. Auch zur Extraktion von Kräutern und Arzneipflanzen ist CO₂ als Lösungsmittel sehr verbreitet [48].

4.2.3 Kältemittel

Als Kältemittel findet Kohlenstoffdioxid unter der Bezeichnung R744 in Fahrzeug- und stationären Klimaanlage, bei industrieller Kältetechnik sowie in anderen Bereichen Verwendung. CO₂ ist nicht entzündlich, was es aus Sicherheitsgründen sehr attraktiv macht. Zudem weist es eine hohe Umweltverträglichkeit auf, da sein Treibhauspotenzial nur einen Bruchteil der heute verwendeten Kältemittel beträgt (zum Vergleich: CO₂ schädigt das Klima 1430-mal weniger als Tetrafluorethan (Kurzname R134a)) und keine schädlichen Abbauprodukte entstehen [7].

CO₂ ist ein Hochdruckkältemittel, daher sind für einen effizienten Betrieb hohe Betriebsdrücke erforderlich. In Abbildung 4-7 ist beispielhaft die Funktion einer Klimaanlage eines Autos schematisiert. Ausgehend von Punkt 1 wird gasförmiges, kaltes CO₂ im Kompressor auf einen

Druck von 100-140 bar über die kritische Temperatur ($T_{kr} \sim 30,98^\circ\text{C}$) verdichtet. Im fahrtwindgekühlten Wärmetauscher (Punkt 3 und 4) wird die Wärme abgeführt, je nach Ausführung ober oder unterhalb der kritischen Temperatur. Im Expansionsventil bzw. der Drossel (Punkt 8) wird der Druck des CO₂ abgebaut, dieser kühlt auf Temperaturen von 0 bis -20°C stark ab. Dabei wird CO₂ teilweise verflüssigt. Das flüssige CO₂ wird im Punkt 6 verdampft und entzieht dadurch der Umgebung Wärme. Die abgekühlte Umgebungsluft wird über das Gebläse (Punkt 7) dem Fahrgastraum zugeführt [7, 49].

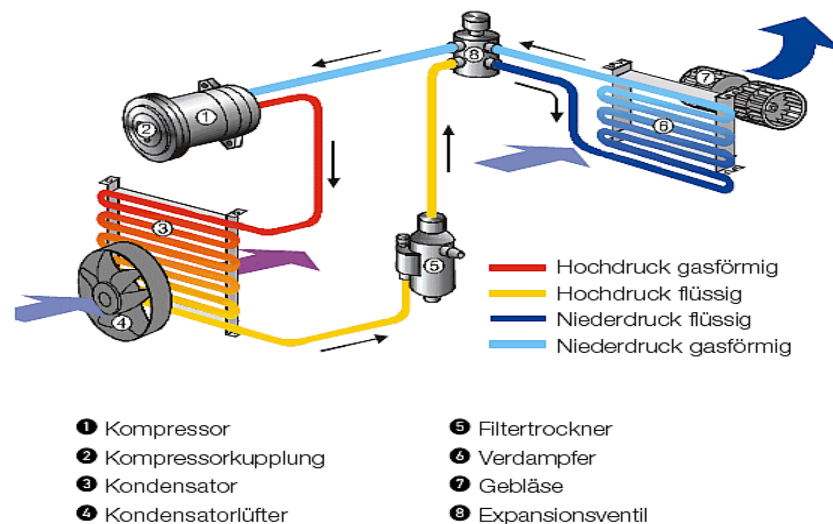


Abbildung 4-7: Funktionsweise und Aufbau einer Klimaanlage [50]

4.2.4 Reinigungsverfahren

Um hochreine Oberflächen zu erzeugen, wird Kohlenstoffdioxid in Verbindung mit einem automatisierbaren Strahlverfahren in zunehmendem Maße verwendet. Die Löslichkeitseffekte beruhen auf mechanisch-physikalischen Effekten oder der Löslichkeit von Verunreinigungen im CO₂. Über das CO₂-Schneestrahlen können wasserempfindliche Materialien, zum Beispiel Bauteile der Elektronik- und Halbleiterindustrie, behandelt werden. Dabei wird festes Kohlenstoffdioxid (Trockeneis) als Strahlmedium eingesetzt. Die Bauteile bleiben nach der Behandlung trocken zurück. Auch zur Behandlung korrosionsanfälliger Bauteile wird CO₂ genutzt, da jene durch eine wasserbasierte Reinigung geschädigt werden können. Zur Textilreinigung wird als Alternative zum umwelt- und gesundheitsschädlichen Perchlorethylen (PER) nahe-kritisches CO₂ verwendet [7, 51].

4.2.5 Imprägnierung

Bei der Imprägnierung wird eine Komponente in einem Lösungsmittel, in diesem Falle CO₂, gelöst und an einer anderen Stelle wieder abgeschieden. Es stellt somit den gegenläufigen Prozess zur Extraktion dar. Eine interessante Anwendung der Imprägnierung mit CO₂ findet sich in der Textilindustrie. Die meisten industriellen Färbeprozesse sind wasserbasiert. Pro kg gefärbten Materials fallen 30 bis 400 kg Abwasser an, welche durch biologisch schwer abbaubare Farbstoffe belastet sind. Verdichtetes CO₂ eignet sich als Lösemittel für verschiedene

Färbeprozesse und kann nach dem Prozess ohne Probleme wieder vom Färbemittel abgetrennt werden. Somit können große Mengen an Abwasser vermieden werden. Mit der Imprägnierung lassen sich Baumwolle, Seide und unpolares Polyester färben [52].

4.2.6 Lebensmittelindustrie

Kohlenstoffdioxid findet vielfach Anwendung in der Lebensmitteltechnologie. Es wird bei Sodagetränke oder Mineralwasser künstlich zugesetzt. Bei der Herstellung wird CO₂ unter hohem Druck in das Getränk gepumpt, wobei es zu etwa 0,2 % mit Wasser zu Kohlensäure reagiert, welche das Prickeln im Getränk auslöst [7].

Trockeneis wird zur Kühlung von unterschiedlichen Waren verwendet. Um eine spontane Fermentation zu vermeiden, wird Trockeneis z.B. bei der Weinherstellung als Kühlmittel verwendet, um frisch gepflückte Trauben ohne Wasserverdünnung zu kühlen [53].

Zudem wird CO₂ zur Frischhaltung von Lebensmittel verwendet. Früchte und andere verderbliche Lebensmittel werden dabei in einer kontrollierten, CO₂-angereicherten Atmosphäre gelagert. So können Lebensmittel unter vermindertem Sauerstoffpartialdruck, erhöhtem CO₂-Gehalt und niedrigen Temperaturen monatelang haltbar gemacht werden [7].

4.2.7 Kohlenstoffdioxid-Düngung

Pflanzen benötigen zur Photosynthese Kohlenstoffdioxid und produzieren dabei Sauerstoff. Das in der Atmosphäre enthaltene CO₂ liegt mit einem Anteil von derzeit ca. 400 ppm unterhalb des für C3-Pflanzen (wie Weizen, Roggen oder Reis) zum Wachstum optimalen Anteils von ca. 800 bis 1000 ppm. Wird den Pflanzen zusätzliches CO₂ zur Verfügung gestellt, können die Pflanzen besser bzw. schneller wachsen. Bei den C4-Pflanzen (z.B. Mais, Zuckerrohr und Hirse) liegt die Sättigungsgrenze knapp oberhalb von 400 ppm, sodass eine CO₂-Düngung bei diesen Pflanzenarten nicht erforderlich ist.

Das CO₂ wird entweder direkt als reines Gas oder als Verbrennungsprodukt aus Propan oder Erdgas eingebracht. Die Brenngase werden hierbei in einer offenen Brennkammer verbrannt und über einen Ventilator dem Gewächshaus zugeführt. Damit wird eine Kopplung von Düngung und Heizung erreicht wird. Durch eine Anreicherung der im Gewächshaus vorhandenen Luft mit CO₂ kann das Pflanzenwachstum bei manchen Arten um bis zu 40 Prozent gesteigert werden [54, 55].

4.2.8 Brandbekämpfung

Aufgrund seiner sauerstoffverdrängenden Eigenschaften wird CO₂ zu Feuerlöschzwecken verwendet. Zur Brandbekämpfung kommt es vor allem in Handfeuerlöschern und in automatischen Löschanlagen zum Einsatz.

4.3 CO₂-Speicherung

Die dauerhafte geologische Speicherung von Kohlenstoffdioxid ist in Österreich seit dem 28. Dezember 2011 verboten. Davon ausgenommen sind Forschungsvorhaben geringen Umfanges, für welche die Zustimmung des Bundes erforderlich ist, wenn dabei kohlenwasserstoffführende geologische Strukturen genutzt werden [2]. Die CCS-Technologien sind nicht Fokus dieser Arbeit. Es wird daher nur ein grober Überblick über die CO₂-Speicherung gegeben.

Für die geologische Speicherung von CO₂ werden insbesondere drei Optionen genannt: Salinare Aquifere, erschöpfte Erdöl- und Erdgaslagerstätten sowie nicht abbaubare Kohleflötze. Um als potentieller CO₂-Speicher in Frage zu kommen, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt werden [7]:

- Das Speichergestein sollte mindestens eine Tiefe von 800m aufweisen, damit das CO₂ im Speicher in einer hohen Dichte vorliegt. Mit steigender Tiefe erhöhen sich Druck und Temperatur im Untergrund. Ab einer Tiefe von 800m liegt CO₂ im überkritischen Zustand vor und besitzt eine Dichte von ca. 400 kg/m³.
- Das Speichergestein muss eine hohe Speicherfähigkeit aufzeigen.
- Ein undurchlässiges Barrieregestein muss das Speichergestein überdecken, um eine vertikale Migration des CO₂ zu verhindern.
- Das Speichergestein muss ausreichend porös-permeabel vorliegen.

Das injizierte CO₂ im Speichergestein sammelt sich unter dem Barrieregestein und füllt den Porenraum des Speichergesteins aus. Über die Zeit löst sich das CO₂ im Formationswasser oder reagiert chemisch mit den Inhaltsstoffen des Formationswassers zu Mineralen (Karbonaten). Im Grunde existieren somit vier Speichermechanismen, welche zur dauerhaften Speicherung von CO₂ beitragen. Bei den Speichermechanismen werden zwischen chemischen und physikalischen Effekten unterschieden und sind in Tabelle 4-1 beschrieben:

Tabelle 4-1: Speichermechanismen und ihre Wirkungsweise [56]

Speichermechanismus	Wirkungsweise
Strukturell, lithologisch (physikalisch)	Freies CO ₂ (überkritische Phase) steigt durch Auftriebskräfte nach oben und wird physikalisch unterhalb des Barrieregesteins zurückgehalten
Residual (physikalisch)	CO ₂ bleibt im Porenraum entlang des Migrationsweges haften (kapillare Bindung)
Lösung (chemisch)	CO ₂ löst sich im Formationswasser
Mineralisierung (chemisch)	CO ₂ reagiert mit den Inhaltsstoffen des Formationswassers und fällt in Form stabiler Minerale (Karbonate) aus

Die Ausprägung der einzelnen Speichermechanismen ist abhängig von den lokal herrschenden Bedingungen sowie auch von der gewählten Injektionsstrategie. Zu Beginn der Speicherung sind nur die physikalischen Speichermechanismen von Bedeutung. Mit fortschreitender Dauer jedoch überwiegen die chemischen Mechanismen, womit zugleich die dauerhafte Speichersicherheit von CO₂ zunimmt (siehe Abbildung 4-8) [7].

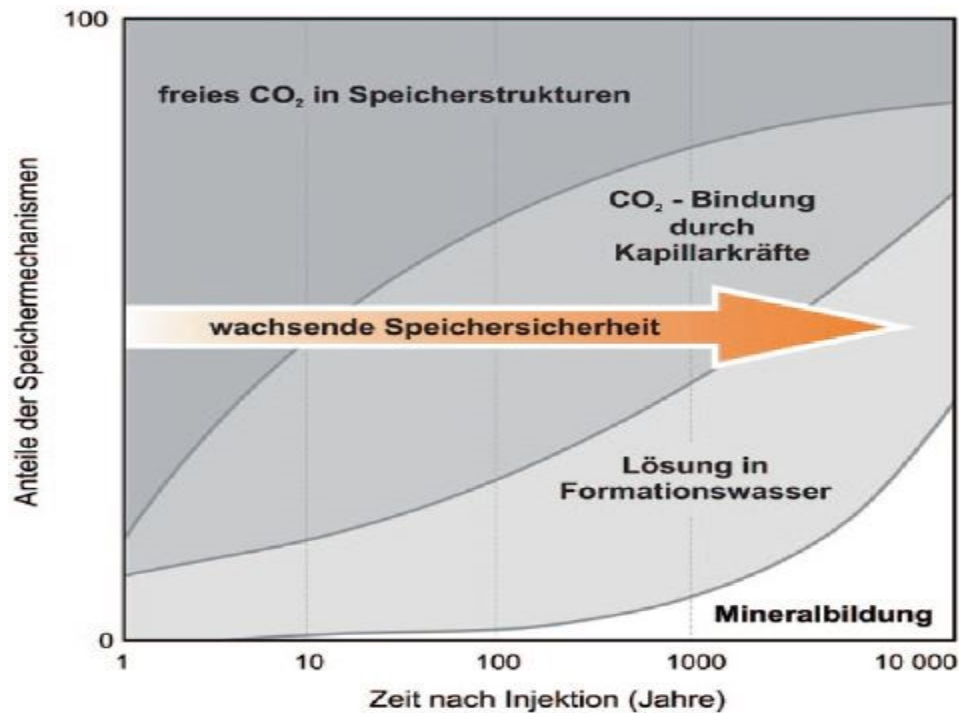


Abbildung 4-8: Anteile der Speichermechanismen mit fortschreitender Zeitdauer nach einer Injektion [7]

4.4 Praxisbeispiele

Im Folgenden werden einige Demonstrationsprojekte vorgestellt, welche die Verwendung von CO₂ in physikalischen, chemischen und biologischen Nutzungspfaden fokussieren.

4.4.1 Chemische Nutzung

Die Demonstrationsanlage Carbon Recycling International (CRI) auf Island nutzt CO₂ als Ausgangsrohstoff zur Erzeugung von Methanol. Als Kohlenstoffdioxid-Quelle dienen konzentrierte CO₂-Ströme des Geothermie-Kraftwerks HS Orka Svartsengi, welche als Nebenprodukt anfallen. Der Prozess basiert auf der Elektrolyse von Wasser mit anschließender Hydrierung des CO₂ zu Methanol. CRI hat zurzeit eine Produktionskapazität von 5 Mio. L und plant die Demonstrationsanlage in eine volle Produktionsanlage mit einer Jahresproduktion von 50 Mill. L Methanol umzusetzen. Das erzeugte Methanol entspricht aufgrund der Regularien der europäischen Union den Anforderungen für Treibstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen und kann somit als Treibstoffzusatz eingesetzt werden [7, 57].

4.4.2 Physikalische Nutzung

In Weyburn, Kanada, wird seit 2000 die weltweit erste EOR-Anlage mit anthropogenem CO₂, unter dem Titel „Weyburn-Midale-CO₂-Projekt“ betrieben. Ungefähr 2,8 Mill. Tonnen CO₂ werden jährlich aus einer Kohlevergasung in der Nähe von Beulah, North Dakota abgetrennt, per Kompression verflüssigt und 320 km per Pipeline nach Saskatchewan, Kanada, transportiert. Dort wird das CO₂ in die erschöpften Ölfelder von Weyburn der Firma Cenovus und Midale der Firma Apache injiziert, um einerseits die Ölförderung zu erhöhen und andererseits das Treibhausgas permanent im Untergrund zu speichern [58]. Das anthropogene CO₂ wird alternierend mit Wasser ungefähr 1,5 km tief in die Ölfelder verpresst, wodurch es den Druck des Speichers erhöht und die Viskosität des Öls erniedrigt. Dadurch wird das Öl aus den Gesteinsporen zu den Förderbohrungen getrieben und somit die Ausbeute gesteigert. Der Anteil an CO₂ und Wasser, welcher mit dem Öl an die Oberfläche gelangt, wird abgetrennt und wiederum verpresst, um eine dauerhafte Speicherung des Gases sicherzustellen. Ein Verfahrensschema des Weyburn-Midale-CO₂-Projekts ist in Abbildung 4-9 dargestellt. [7].

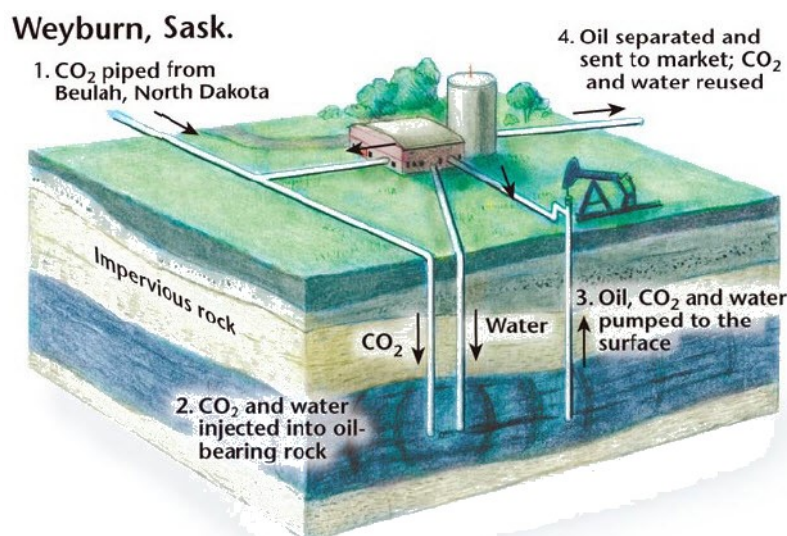


Abbildung 4-9: Weyburn-Midale-CO₂-Projekt [59]

4.4.3 Biologische Nutzung

In den letzten Jahren sind weltweit verstärkt Pilot- und Produktionsanlagen für die Züchtung von Mikroalgen unter Nutzung des Sonnenlichts gebaut worden. Dabei ist zu unterscheiden zwischen offenen und geschlossenen Kultivierungssystemen.

Offene Systeme sind oft natürliche oder künstlich angelegte Seen, in welchen Algen kultiviert werden. In Australien betreibt die Firma BASF Health and Nutrition die Kultivierung der Algenart *Dunaliella salina* in so genannten „raceway ponds“, welche durch rotierende Schaufräder durchmischt werden (siehe Abbildung 4-10). Als Kohlenstoffdioxidquelle dienen atmosphärisches CO₂ und angereicherte CO₂-Gasströme. Die Raumzeitausbeute ist mit 3–15 g Biomasse/(m²*d) noch sehr niedrig [60]. Die Firma Cyanotech auf Hawaii verwendet „raceway

ponds“ über einer Gesamtfläche von 35 ha, um *Spirulina* für den Nahrungsmittelmarkt zu produzieren [7].



Abbildung 4-10: „Raceway ponds“ mit Schaufelräder zur Durchmischung [61]

Geschlossene Kultivierungssysteme sind mit hohen Investitions- und Betriebskosten verbunden, haben aber gegenüber einem offenen System zwei Vorteile [62]:

- Durch die bessere Kontrolle des biologischen Prozesses kann eine höhere Produktivität erzielt werden.
- Die photoaktive Oberfläche pro Quadratmeter Grundfläche eines geschlossenen Photobioreaktors kann durch entsprechendes geometrisches Design deutlich vergrößert werden.

Ein direkter Vergleich der Eigenschaften zwischen offenen und geschlossenen Kultivierungssystemen ist in Tabelle 4-2 gelistet.

Tabelle 4-2: Vergleich zwischen offenen und geschlossenen Kultivierungssystemen für die Algenzüchtung [43].

Offenes Kultivierungssystem	Geschlossenes Kultivierungssystem
Große Anlage, viel Flächenbedarf	Kleiner Flächenbedarf
Gefahr der Kontamination bei einseitiger Züchtung	ermöglicht die Züchtung von Monokulturen
Verdampfungsverluste	Wasserverlust kann kontrolliert werden
Temperaturkontrolle ist schwierig (Tag/Nacht, Winter/Sommer)	Bessere Temperaturkontrolle, aber energieintensiv
Niedrige Biomasse-Konzentration	Höher Ausbeute an Biomasse möglich
Hoher Nährstoffbedarf	Gezielte Zufuhr von Nährstoffe
Kostengünstiger	Hohe Inv.- und Betriebskosten

Bestehende Anlagen werden hochturbulent betrieben, um eine optimale Lichtzugänglichkeit zu gewährleisten und um Biofouling zu vermeiden. Aufgrund der dadurch entstehenden hohen Energiekosten ist eine Profitabilität ausschließlich mit hochpreisigen Produkten realisierbar. Die weltweit größte geschlossene Anlage befindet sich in Klötze, Deutschland. Dort wird die Spezies *Chlorella vulgaris* in 500 km langen Glasröhren mit einem photoaktiven Kultivierungsvolumen von 700.000 L produziert [63].

Die spanische Aurantia-Gruppe betreibt in Andalusien, Spanien, eine Algen-Produktionsanlage mit einem Gesamtvolumen von 85.000 L und 35 km Länge. In den Glasrohren werden energiereiche Öle für die Treibstoffproduktion hergestellt. Als CO₂-Quelle werden die Abgase aus einer benachbarten Zementfabrik verwendet [7].

Das österreichische Unternehmen ecoduna entwickelt biotechnische Verfahren für die Produktion von Mikroalgen im industriellen Maßstab. Im Frühjahr 2018 erbaute es in Bruck an der Leitha eine Algen-Produktionsanlage mit einer Jahreskapazität von 100t Biomasse in 230km langen Glasrohren. Die Jahreskapazität soll in den folgenden Jahren auf 300t Biomasse erweitert werden [64].

Darunter existieren noch zahlreiche weitere, geschlossene Anlagen im Pilot- und Demonstrationsmaßstab, welche von großen Energie- oder Ölfirmen wie RWE oder ExxonMobile mit öffentlichen Fördermitteln unterstützt werden (z.B. SUBITEC, TERM/SSC, Phytolutions, Algae-PARC und SALATA) [7].

4.5 Potential der CO₂-Verwertung

Die aktuelle Nutzung von CO₂ liegt im Mega-Tonnenbereich, die CO₂-Emissionen liegen jedoch derzeit im Giga-Tonnenbereich (weltweite, energiebedingte CO₂-Emissionen 2011: ~34 Gt [65]). In Abbildung 4-11 sind die Anteile der CO₂-Nutzung in verschiedenen Anwendungsfeldern visualisiert. Weltweit wurden im Jahre 2008 ca. 172 Mt CO₂ chemisch verwertet. Der größte Anteil entfällt mit einem globalen Anteil von 62% auf die Synthese von Harnstoff mit 107 Mt CO₂ pro Jahr [66]. Die Verwendung von 40 Mt CO₂ in petrochemischen Anwendungen (z.B. EOR) machte den zweitgrößten Anteil mit 23% aus. Darüber hinaus wurden 20 Mt CO₂ pro Jahr (12%) als Industriegas verwendet. Darunter fallen beispielsweise Anwendungen in der Getränkeindustrie, in Gewächshäusern oder als Inertgas. 5 Mt CO₂ pro Jahr (3%) finden Verwendung in sonstigen chemischen Produkten wie organischen und anorganischen Carbonaten, Carbonsäuren und Polymeren. Nicht berücksichtigt sind hierbei die Potenziale von zukünftigen Entwicklungen wie die CO₂-Hydrierungen zu Methanol oder Methan, welchen ein Mengenpotential im Giga-Tonnenbereich zugesprochen wird. Es ist zudem anzumerken, dass ein Großteil des derzeit genutzten CO₂ aus natürlichen Lagerstätten stammt und nicht aus anthropogenen Quellen [7].

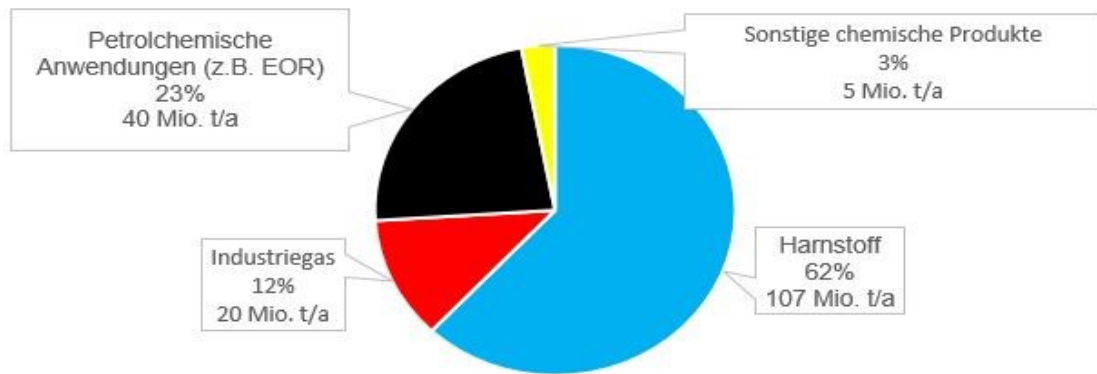


Abbildung 4-11: Anteile der CO₂-Nutzung in verschiedenen Anwendungsfelder, adaptiert nach [7]

5 Herstellung von Magnesia am Standort Breitenau

In diesem Kapitel wird die Magnesia-Produktion am Standort Breitenau vom Abbau bis zum Brennvorgang beschrieben. Der Fokus hierbei liegt auf dem Langdrehrohrföfen (DO3) des Werks, dessen Rauchgase mittels einer CO₂-Abscheidungstechnologie nachbehandelt werden sollen.

5.1 Grundlagen der Magnesiaherstellung

Zum besseren Verständnis der nachfolgend beschriebenen Prozesse soll dieses Unterkapitel die Grundlagen der Magnesiaherstellung darstellen.

5.1.1 Allgemeine Begriffsbestimmungen in der Magnesiaherstellung

Rohstoffe

Die wichtigsten Rohstoffe zur Herstellung von Sintermagnesia sind Magnesiumcarbonat (MgCO₃; Magnesiterz), welches wasserunlöslich ist und wasserlösliches Magnesiumchlorid (MgCl₂*6H₂O; Bischofit). Der Rohstoff Periklas (MgO) kommt nicht in der Natur vor, da Magnesiumoxid mit Wasser reagiert und sich zu Magnesiumhydrat (Mg(OH)₂; Brucit) umsetzt. Für Sonderverfahren wird auch Serpentin (ein Magnesiumsilikat) als Rohstoff eingesetzt [67].

Magnesiumoxid

Magnesiumoxid (Magnesia, MgO) ist ein nicht brennbarer, geruchsloser und in Wasser praktisch unlöslicher Feststoff. Es besitzt einen Schmelzpunkt von über 2.800°C, eine molare Masse von 40,30 g/mol und eine Dichte von 3,58 g/cm³ [68].

Magnesit

Unter Magnesit versteht man das natürlich vorkommende Magnesiumcarbonat (MgCO₃). In Lagerstätten tritt es zumeist in Kombination mit Dolomit auf. Am Standort Breitenau wird Magnesit mit einem Fe-Gehalt in Höhe von 4-6% abgebaut [67]:

Sintermagnesia

Die Herstellung von Sintermagnesia (MgO) erfolgt durch Sinterbrand von Magnesiumcarbonat oder -hydroxid bei Temperaturen von 1500–2000°C. Charakteristische Eigenschaften sind ein kubisches Kristallgitter, eine Rohdichte zwischen 3,05 und 3,45 g/cm³ sowie eine Kristallgröße von 50–200 µm. Sintermagnesia findet vor allem in der Feuerfest-Industrie Anwendung [67].

Kaustermagnesia

Kaustermagnesia, auch kurz Kauster genannt, ist ein bei Temperaturen von 600–1000°C entsäuertes Magnesit. Kauster weist im Gegensatz zu Sinter- oder Schmelzmagnesia ein sehr

reaktives Verhalten auf, was auf die große spezifische Oberfläche (trigonales Kristallgitter) zurückzuführen ist. Es liegt meist in pulverisierter oder stückiger Form vor [67].

Schmelzmagnesia

Schmelzmagnesia (MgO) wird im Elektrolichtbogenofen bei Temperaturen um die 2800°C erschmolzen. Seine Materialeigenschaften ähneln denen von Sintermagnesia. Es besitzt im Vergleich jedoch eine höhere Kristallgröße und Dichte sowie schlechtere Temperaturwechselbeständigkeit und bessere Schlackenbeständigkeit als Sintermagnesia [67]. Am Standort Breitenau werden ausschließlich Sintermagnesia und das Nebenprodukt Kauster hergestellt.

Die weltweite Produktion von verschiedenen Magnesiumoxid-Modifikationen (Sinter-, Kauster- und Schmelzmagnesia) variierte zwischen 6,4 und 6,7 Millionen Tonnen im Jahr 2003 aufgrund von statistischen Ungenauigkeiten. Abbildung 5-1 gibt die Verteilung der produzierten Magnesiumoxid-Modifikationen wieder.

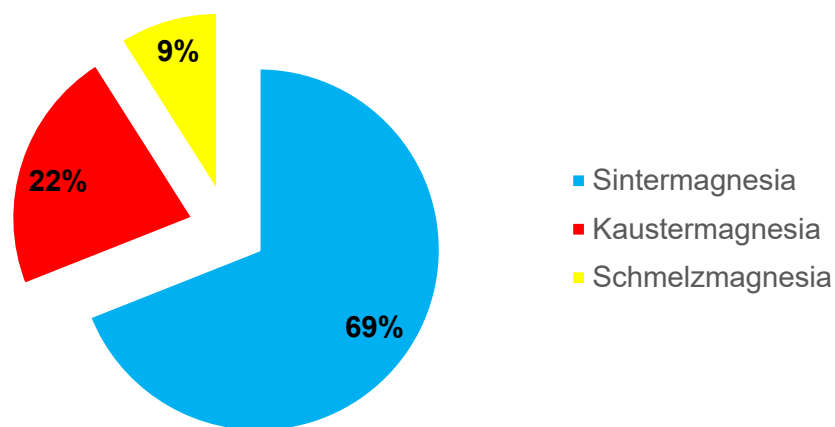


Abbildung 5-1: Weltweite Produktion von Magnesiumoxid-Modifikationen im Jahre 2003 [5]

Die Qualitätskriterien für feuerfeste Magnesia sind abhängig von [69]:

- der chemischen Zusammensetzung (CaO/SiO₂-Verhältnis, B₂O₃-, SiO₂-, CaO- und Fe₂O₃-Gehalt)
- der reaktiven inneren Grenzfläche (bestimmt durch Porosität, Rohdichte und MgO-Kristallgröße)

5.1.2 Verwendung von Magnesia

Sintermagnesia wird hauptsächlich in der Feuerfestindustrie verwendet. Anwendungsbereiche für feuerfeste Produkte mit Magnesiumoxid sind [5]:

- Stahlindustrie, z.B. für Elektrolichtbogenöfen, LD- und andere Öfen, Stahlkonverter, Roheisentransport und Maschinen
- Zementindustrie, z.B. für die Einlässe von Vorheizern, Zementöfen und Kühlern
- Nichteisenmetallindustrie, z.B. für Öfen
- Kalkindustrie, z.B. für die Einläufe von Kalkbrennöfen
- Glasindustrie, z.B. für Schmelzöfen, Regeneratorkammern

Für Kaustermagnesia finden sich die Hauptanwendungen in [5]:

- Landwirtschaft als Futter oder Düngemittel
- Stahlindustrie als Schlackenaufbereiter
- Bauindustrie, als Bodenbelag und zur Isolierung
- Herstellung von Zellulose, Papier, Chemikalien, Pharmazeutika

Ausgehend von einer weltweiten Magnesia-Produktion von 6,7 Millionen Tonnen im Jahre 2003 zeigt Abbildung 5-2 den sektorspezifischen Verbrauch von Magnesiumoxid in verschiedenen Industriezweigen. Magnesia wird hauptsächlich für die Herstellung von feuerfesten Produkten verwendet. 65% von Magnesia wird für feuerfeste Materialien in der Stahlindustrie, 15% in der Zementindustrie und 7% für andere feuerfeste Anwendungen (z.B. Nichteisenmetallindustrie oder in der Glasindustrie) verwendet. Die übrigen 13% werden in der Landwirtschaft als Futter- oder Düngemittel, in der Bauindustrie als Bodenbelag und zur Isolierung, bei der Herstellung von Zellulose, Papier, Chemikalien und Pharmazeutika, Flammenschutz sowie im Umweltschutz eingesetzt [5].

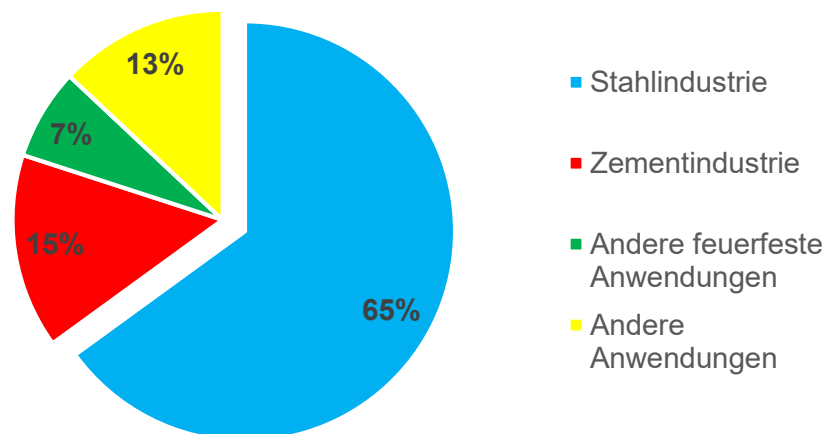


Abbildung 5-2: Sektorspezifischer, weltweiter Verbrauch von Magnesia im Jahre 2003 [5]

5.1.3 Verfahrensrouten zur Magnesiaherstellung

Generell sind zwei Verfahren für die Herstellung von Magnesia möglich: der synthetische und der natürliche Prozess. Die prinzipiellen Verfahrensrouten sind in abgebildet.

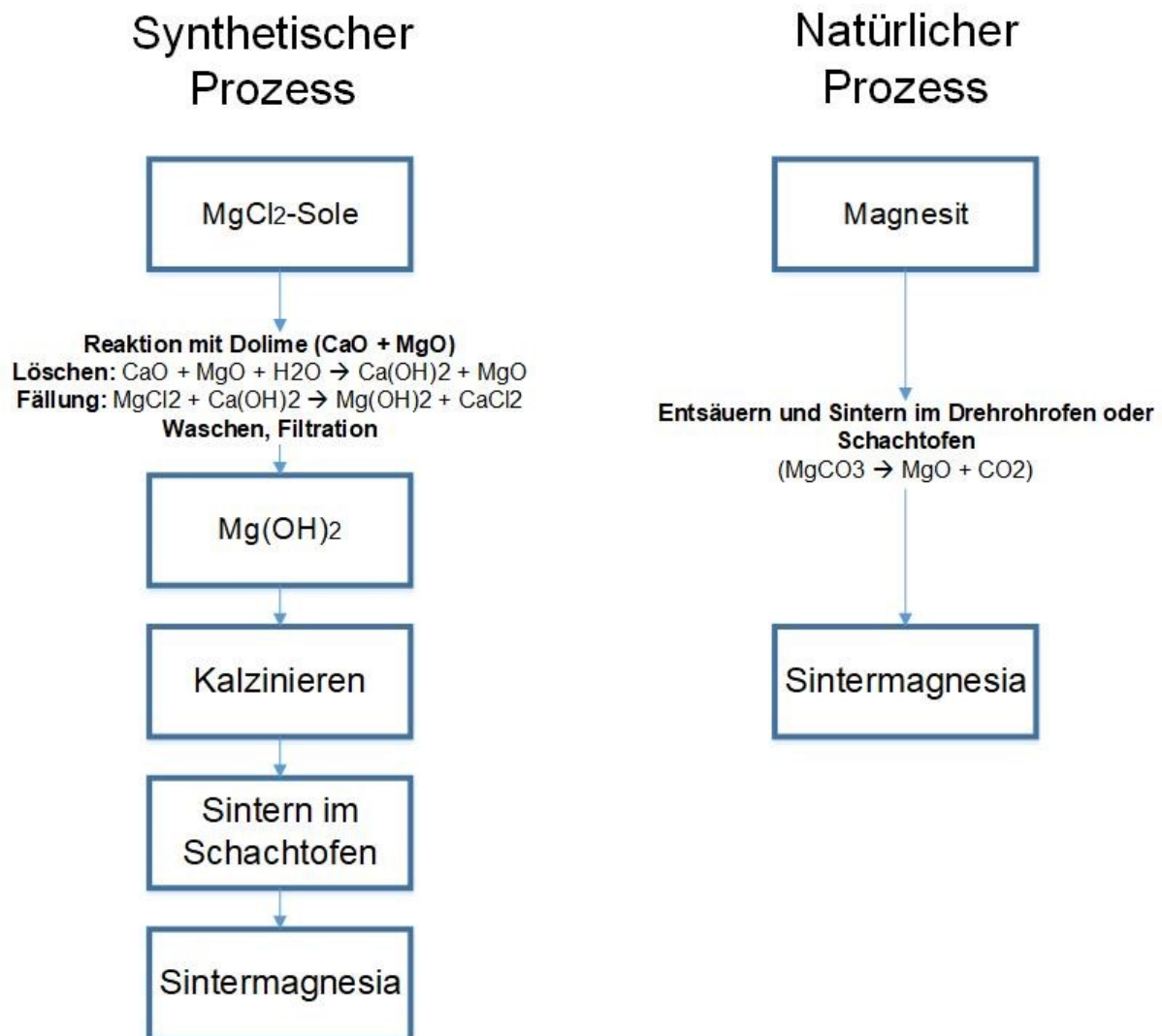
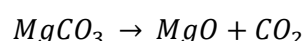


Abbildung 5-3: Verfahren zur Magnesiaherstellung, adaptiert nach [67]

5.1.4 Natürlicher Prozess

In Österreich wird fast ausschließlich das natürliche Verfahren angewandt. Dabei wird durch thermische Dekarbonatisierung (siehe Formel 5-1) von MgCO_3 das Magnesia erzeugt. Das trigonale Kristallsystem von Magnesit wandelt sich in der Sinterzone in eine kubische, dichtere Struktur um. Der Prozess ist stark endotherm ($\Delta H = +99 \text{ kJ/mol MgO}$) und benötigt theoretisch 2803 kJ/kg MgO an Energiezufuhr. Die Zersetzung von Magnesit bzw. das Austreiben von CO_2 beginnt bei einer Temperatur von 600°C und ist in der Regel bei 1000°C abgeschlossen (siehe Formel 5-1) [69].



Formel 5-1

In einem Temperaturbereich um 1.800°C wird das Endprodukt Sintermagnesia gewonnen. Die Dichte erhöht sich, aufgrund einer Änderung der Kristallstruktur von trigonal zu kubisch [70].

im Tagbau und zu 85% im Grubenbau. Der Spatmagnetit der Lagerstätte enthält im Durchschnitt 2,6 Gew.-% FeO, 0,3 Gew.-% MnO und 0,3 Gew.-% SiO₂. Der Gehalt an Calcium variiert je nach Qualität [70].

5.2.2 Aufbereitung

Der abgebaute Rohmagnetit (Korngröße ~ 150 mm) aus dem Bergbau wird über Brecher auf die Endkörnung 0-60 mm gebrochen. Der gebrochene Rohmagnetit wird anschließend in den verschiedenen Qualitäten (CaO- und SiO₂-Gehalt) und Korngrößen (Sand: 0-3 mm, Schotter: 3-55 mm) sortiert und in Zwischenbunkern gelagert. Aus diesen Bunkern werden entsprechend der Qualitätssteuerung der verschiedenen Brände die Rohstoffe in den Drehrohren eingebracht [70].

5.2.3 Sinterproduktion

Die Entsäuerung und Sinterung wird in zwei Lepolöfen und einem Langdrehrohr durchgeföhrt. Kaustermagnesia wird in Form von Ofenstaub durch Entsäuerung des Roherzes bei Temperaturen von 900-1000°C gewonnen, Sintermagnesia bei Temperaturen von 1600–2000°C. Die Öfen sind mit Schamotte und Magnesia feuerfest zugestellt. Als Brennstoff wird ausschließlich Erdgas eingesetzt. Die Verwendung von Erdgas am Standort Breitenau hat folgende Gründe:

- Schnelle Regelung der Zufuhr und somit des Verbrennungsprozesses
- Hoher Wärmeeintrag, da für den Sinterprozess Temperaturen von 1800°C benötigt werden (adiabate Verbrennungstemperatur von Erdgas: ~ 2250°C [7])
- Vermeidung von Ascheeintrag, welcher die Feuerfestigkeit erniedrigen würde (Qualität des Produktes wird erhöht)

Langdrehrohr

Im Langdrehrohr finden Vorwärmung, Entsäuerung und Sinterprozess in einem Aggregat statt (siehe Abbildung 5-5). Es existiert kein Rost zur Vorwärmung. Aus diesem Grund sind diese Öfen, mit einer Länge von 100 m (für Sinterbrände) länger als Drehrohröfen mit integrierter Rostvorwärmung (Lepolöfen). Der Durchmesser liegt mit 3-4 m im Bereich der Lepolöfen. Durch die Rotation und leichte Neigung des Ofens wird das Rohmaterial, wie beim Lepolofen, in Richtung Sinterzone bewegt. Die Kühlzone ist ident zum Lepolofen aufgebaut (separates, gegenläufiges Kühlrohr). Die Kühlluft zum Abkühlen des Sinters dient zugleich als Verbrennungsluft [70]. Über Plattenbändern wird der Sinter abtransportiert, nachzerkleinert und in Bunkern zwischengelagert [71].

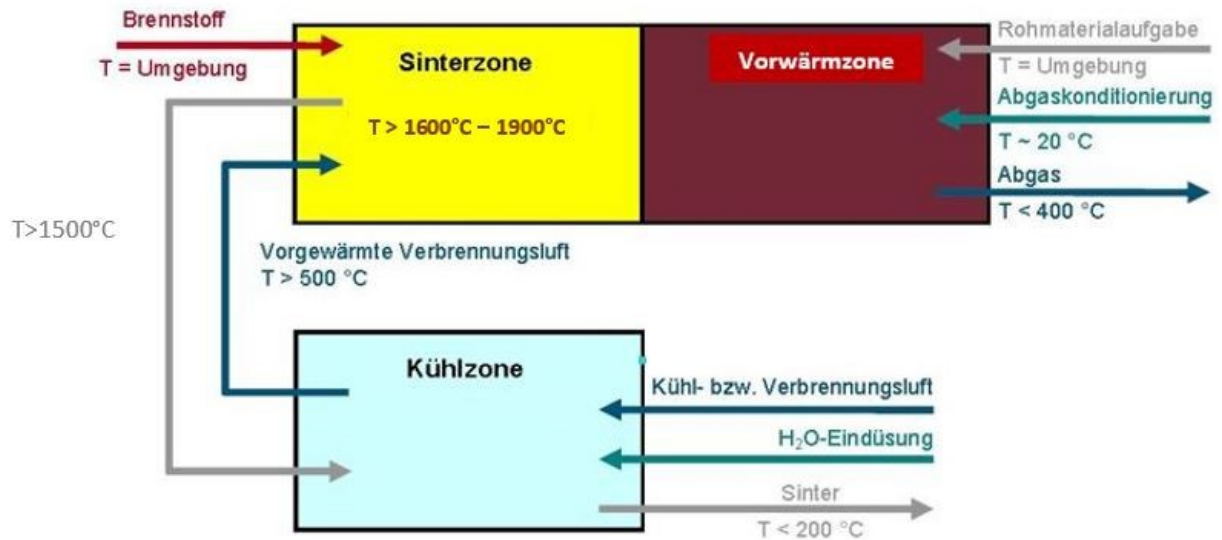


Abbildung 5-5: Prozessschema Langdrehrohrofen [67]

5.2.4 Massenfabrik

Der Sinter wird gesiebt, die groben Bestandteile gebrochen und anschließend dem Sieb wieder zugeführt. Jener Sinter für die Produktion von Steinen wird nach dem Sieben in einem magnetischen Aufbereitungsverfahren mittels Hochleistungsmagnetscheidern in die gewünschten Sinterqualitäten getrennt (siehe Abbildung 5-6).

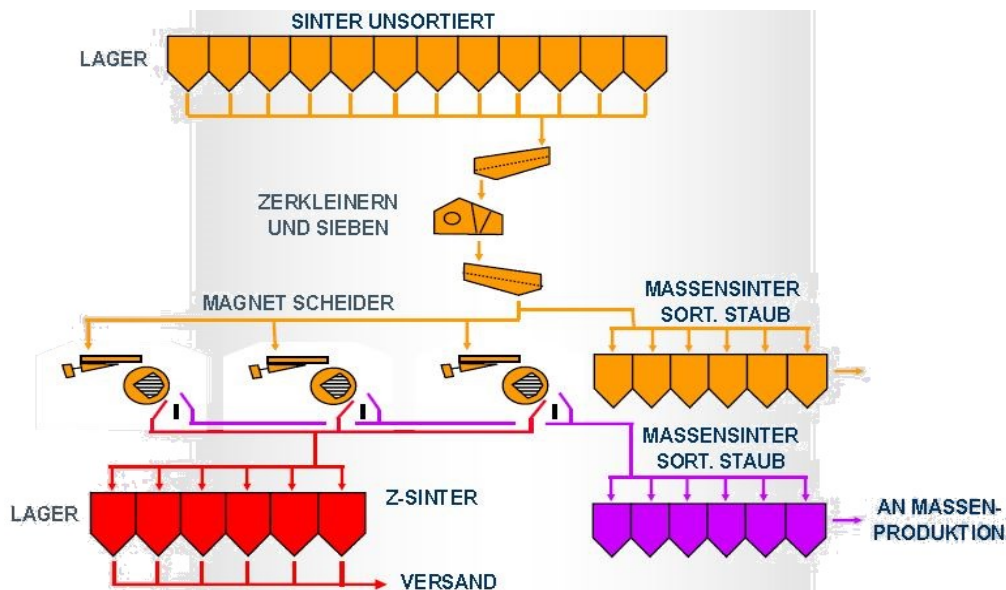


Abbildung 5-6: Sinterverarbeitung am Standort Breitenau [72]

Die im Werk produzierten Sintersorten werden einerseits als Rohstoff für die Steinproduktionen in den Schwesterwerken der RHI Magnesita und andererseits zur Weiterverarbeitung von ungeformten Massenprodukten verwendet. Die Magnesiaprodukte werden via Bahn (50.000 t/a) und Straße (250–375 t/d) transportiert. Die Bahnlinie zwischen dem Werk Breitenau und Mixnitz wird von einem Tochterunternehmen der RHI Magnesita betrieben [67, 71].

5.3 Langdrehrohrföfen am Standort Breitenau

Der Langdrehrohrföfen (DO3) am Standort Breitenau wird seit 1972 betrieben. Er besitzt eine Gesamtlänge von 100 m und einen Innen-/Außendurchmesser von 2,6/3,3m. Abbildung 5-7 zeigt eine schematische Darstellung von DO3 samt wichtiger Messstellen. Im unteren Teil der Abbildung ist das Kühlrohr visualisiert, im oberen Teil das Brennrohr mit der Rauchgaskammer.

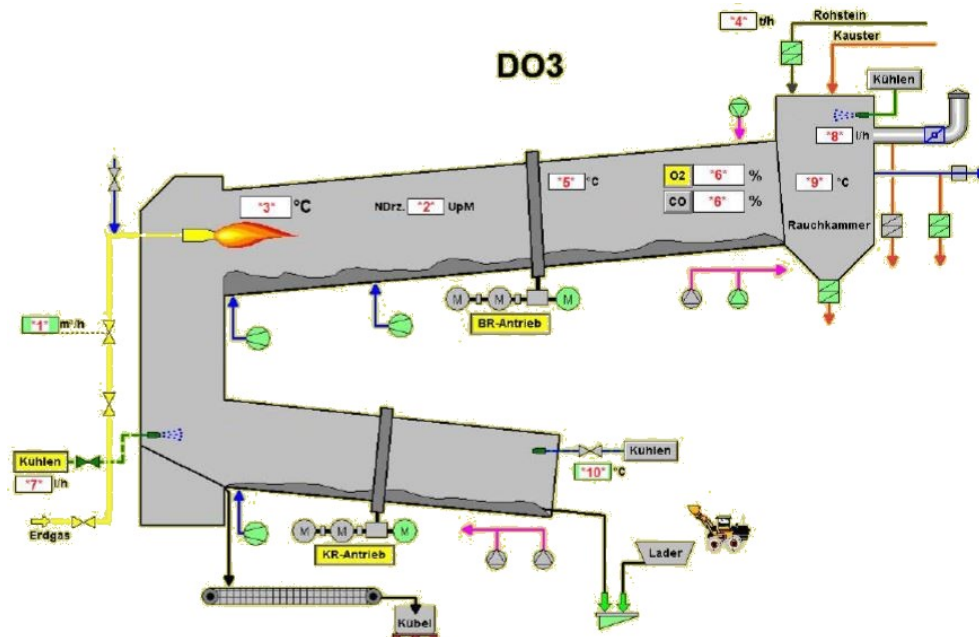


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung des Langdrehrohrföfens DO3 am Standort Breitenau [70]

In die Rauchgaskammer werden der vorgewärmte Magnesit und gegebenenfalls der Kauster über Pendelklappen und ein Rohr in den Langdrehrohrföfen eingebracht. Neben der Materialaufgabe wird in diesem Bereich der CO/O₂-Gehalt gemessen und Wasser zur Kühlung des Rauchgases dosiert. Der Ofeneinlauf ist in Abbildung 5-8 gezeigt.



Abbildung 5-8: Ofeneinlauf des Langdrehrohrföfens DO3 (Breitenau) [70]

Die Beförderung des Inputmaterials in Richtung Brennzona erfolgt durch die Drehbewegung und leichte Neigung des Ofens. Die sich im Gegenstrom bewegenden heißen Abgase erwärmen das Material. Bei etwa 300°C beginnt theoretisch die Kalzinierung des MgCO_3 , bei ca. 880°C die des im Magnesit enthaltenen CaCO_3 [70]. Die Brennzona befindet sich am Ende des Brennrohrs (2 - 30 m), wo der Magnesit bei Temperaturen um 1.800°C zu Sinter gebrannt wird. In Abbildung 5-9 ist die Erdgasbrennerlanze des Drehrohrrofens abgebildet.



Abbildung 5-9: Erdgasbrennerlanze mit feuerfester Ummantelung zur Befuerung des Langdrehrohrrofens DO3 [70]

Der notwendige Sauerstoff für die Verbrennung wird in Form von Sekundärluft, welche über das Kühlrohr vorgewärmt wird, eingebracht. Die für die Luftvorwärmung erforderliche Wärmemenge stammt vom Sinter, welcher am Ende des Brennrohrs in das 35m lange Kühlrohr fällt. Über die Länge des Kühlrohrs erwärmt sich die Sekundärluft auf ca. 600°C und die Sintertemperatur sinkt auf 200°C. Das Kühlrohr des DO3 ist in Abbildung 5-10 dargestellt.



Abbildung 5-10: Ansicht auf das Brennrrohr (oben) und Kühlrohr (unten)

Es existieren zwei Formen von Bränden: Kauster- und Schotterbrände. Bei den Kausterbränden wird als Input-Material Sand und Kauster, bei den Schotterbränden Schotter und Sand aufgegeben.

Die Menge an angesaugter Sekundärluft wird über das Saugzuggebläse durch Messung des CO/O₂-Gehaltes im Rauchgas geregelt. Die Messung erfolgt im Übergangsbereich Drehrohrföfen zu Rauchgaskammer (siehe Abbildung 5-8). Die übrigen Parameter wie Aufgabemenge, Mischungsverhältnis des Rohmaterials, Drehzahl des Ofens, etc. werden vom Ofenfahrer abhängig von der geforderten Qualität bestimmt.

Nach dem Brennrohr des Drehofens gelangt das Rauchgas in die Rauchgaskammer, wo es mittels Wasser von ca. 630°C auf etwa 500°C abgekühlt wird (siehe Abbildung 5-8). Die Verringerung der Rauchgastemperatur ist notwendig, da in der Schlauchfilteranlage (siehe Abbildung 5-12) eine Temperatur von 260°C nicht überschritten werden darf. Um die Bildung von Stickoxiden (NO_x) möglichst niedrig zu halten, wird in der Brennzone des DO3 das Erdgas unterstöchiometrisch ($\lambda < 1$) verbrannt. Dadurch resultiert eine unvollständige Verbrennung, wodurch das Abgas einen Anteil an Kohlenstoffmonoxid (CO) aufweist. Um den CO-Gehalt zu limitieren, wird eine gestufte Verbrennung durchgeführt. Auf zirka der Hälfte der Länge des Drehrohrföfens (Temperatur ~ 1.000°C) wird zusätzliche Luft über einen Satelliten-Ventilator eingebracht um das CO zu CO₂ nachzuverbrennen (siehe Abbildung 5-11).



Abbildung 5-11: Lufteinbringung für die CO-Nachverbrennung [70]

5.4 Rauchgasreinigung von DO3

In Abbildung 5-12 ist die Rauchgasreinigung für die Rauchgase des DO3 abgebildet. Die Hauptbestandteile des Rauchgases sind Staub, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf und Sauerstoff.

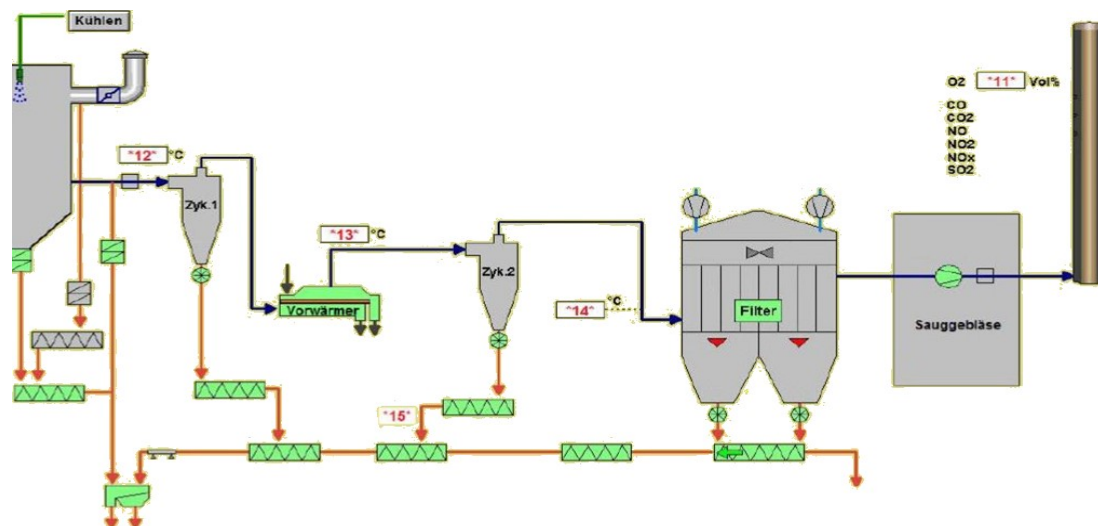


Abbildung 5-12: Schematische Darstellung der Rauchgasreinigung [70]

Das staubbeladene Rauchgas (ca. 100-150 g/Nm³) gelangt von der Rauchgaskammer in den Zyklon 1 (siehe Abbildung 5-13), welcher die erste Stufe der Rauchgasentstaubung darstellt. Zyklon 1 besitzt eine Gesamthöhe von ca. 8,9 m. Der Konus ist 3,5 m lang und der Durchmesser verengt sich von 3 m auf 0,5 m.



Abbildung 5-13: Ansicht des Zyklons 1 [70]

Nach dem Zyklon 1 gelangt das Rauchgas in den Fließbettvorwärmer (siehe Abbildung 5-14). Der Rohmagnesit wird über einen Kaskadenboden vertikal vom Rauchgas angeströmt. Durch dieses System gibt das Rauchgas einen Teil der Energie an den Rohmagnesit ab. Der Vorwärmer ist konstruktionsbedingt mit einer maximalen Abgastemperatur von 400 - 450°C limitiert. Durch die Schwingung des Fließbettvorwärmers und die leichte Neigung des Bodens wird das Material vorwärts transportiert. Der vorgewärmte Rohmagnesit gelangt anschließend in den Drehrohren.



Abbildung 5-14: Ansicht des Fließbettvorwärmers [70]

Das Rauchgas gelangt nach dem Fließbettvorwärmer in den Zyklon 2 zur weiteren Entstaubung. Der Zyklon 2 ist 7 m hoch, wobei der Konus eine Länge von 3,5 m besitzt und sich sein Durchmesser von ca. 2,5 m auf 0,5 m verengt. Dem Zyklon sind die Schlauchfilter zur Absecheidung des Feinpartikelanteils nachgeschaltet. Die Temperatur vor der Filteranlage wird laufend kontrolliert, da die zulässige Temperatur in der Schlauchfilteranlage auf 260°C limitiert ist. Im Falle einer Überschreitung der Temperatur wird eine Frischluftklappe geöffnet. Bei Kausterbränden wird zusätzlich vor der Schlauchfilteranlage trockenes Natriumbikarbonat-Pulver eingedüst um den SO_x -Anteil im Rauchgas zu senken, da sich SO_2 vom Rohstein vorwiegend in den Stäuben der Magnesiaherstellung (Kauster) anreichert. Die abgeschiedenen Stäube aus der Rauchgaskammer, Zyklon 1 und 2 und der Schlauchfilteranlage werden in Staubsilos gesammelt oder in den Ofen (bei Kausterbränden) wieder rückgeführt.

Am Ende der Rauchgasreinigung befindet sich ein Saugzuggebläse, welcher die Druckverluste des Rauchgases über die einzelnen Verfahrensschritte kompensiert. Das Rauchgas verlässt die Anlage über einen Kamin mit einer Temperatur von etwa 200°C. Am Austritt des Kamins werden die Anteile der Schadstoffe im Rauchgas (CO , CO_2 , NO , NO_2 , NO_x , SO_2) laufend gemessen.

5.5 Auswahl einer geeigneten CO_2 -Abscheidemethode

Basierend auf der Literaturrecherche im Kapitel 3 wurden die unterschiedlichen Abscheidemethoden zur Abtrennung von CO_2 evaluiert, um eine geeignete Technologie für die Rauchgase des DO3 herauszufiltern. Von den drei unterschiedlichen Abscheidewegen zur Abtrennung von CO_2 (Pre-, Oxy-, Post-Combustion-Carbon Capture, vgl. Kapitel 3.2) ist das Post-Combustion die geeignetste Verfahrensrouten. Pre-Combustion hat keine Relevanz, da nur das CO_2 aus dem Brennstoff, nicht jedoch der Anteil aus der Kalzinierung des Roherzes, aus welchem sich 2/3 der CO_2 -Emissionen ergeben [5], abgeschieden werden kann. Das Oxy-Combustion Verfahren wäre grundsätzlich möglich, jedoch erfordert jenes fundamentale Änderungen

im Verbrennungsprozess selbst. Das Post-Combustion Verfahren hat den Vorteil, dass die CO₂-Abscheidetechnologie der Rauchgasreinigung nachgeschaltet werden kann, ohne den Verbrennungsprozess zu verändern. In Tabelle 5-1 sind die unterschiedlichen CO₂-Abscheidemethode für Post-Combustion Verfahren gelistet.

Tabelle 5-1: Auswahl einer geeigneten Abscheidemethode zur Abtrennung von CO₂ aus den Rauchgasen des DO3

CO ₂ -Abscheidemethode	Post-Combustion Capture
Chemische Absorption	
Physikalische Absorption	
Adsorption	
Kryogen	
Membran	
Carbonate Looping	
Biologische CO ₂ -Fixierung	
Kondensation einer Komponente	

■ Verfahren der Wahl
■ Verfahren möglich, aber eher unwirtschaftlich
■ Verfahren in der Entwicklung
■ Verfahren nicht relevant

Die CO₂-Abscheidemethoden physikalische Absorption (siehe 3.3.1.1), Adsorption (siehe 3.3.2) und Kryogenverfahren (siehe 3.3.5) sind Verfahren, welche grundsätzlich realisierbar sind, jedoch andere Prozessbedingungen erfordern, als jene, die am DO3 auftreten. Das Rauchgas müsste hierbei unter höherem Druck, niedrigerer Temperatur, in geringeren Mengen oder mit einem CO₂-Anteil über 90% anfallen. Daher muss davon ausgegangen werden, dass jene Verfahren für die hier beschriebene Anwendung unwirtschaftlich sein werden. Membran-Verfahren (siehe 3.3.4), Carbonate Looping (siehe 3.3.3) und die biologische CO₂-Fixierung (siehe 3.3.6) sind zum heutigen Zeitpunkt im Forschungsstadium. biologische CO₂-Fixierung ist hierbei eine Technologie, für die schon zahlreiche Demonstrations- und Pilotprojekte existieren, und die im Vergleich zu den anderen beiden Verfahren den höchsten Entwicklungsgrad besitzt.

Die chemische Absorption besitzt von allen vorgestellten CO₂-Abtrennverfahren die höchste Anwendungsreife durch zahlreiche Erfahrungen aus vielfältigen Einsatzgebieten. Mit der Chemisorption können einerseits hohe Abgasmengen behandelt werden, andererseits sind keine hohen CO₂-Partialdrücke erforderlich. Die Technologie bietet zudem eine hohe Flexibilität bezüglich eines Teillastbetriebes.

Aufgrund von in der Literatur publizierten Daten und praktischen Erfahrungen kann im nun folgenden Kapitel 6 eine chemische Absorptionsanlage für den DO3 ausgelegt und die Eckdaten einer solchen Anlage (z.B. Baugröße, Energiebedarf, Investitionskosten etc.) theoretisch berechnet werden.

6 Modellierung einer chemischen Absorptionsanlage zur CO₂-Abscheidung

In diesem Kapitel wird eine chemische Absorptionsanlage zur Abscheidung von CO₂ aus den Rauchgasen des Langdrehrohrofens am Standort Breitenau modelliert. Die Anlage wird auf das Waschmittel Monoethanolamin ausgelegt. Obwohl noch keine großtechnische Umsetzung dieses Prozesses existiert, kann aufgrund der Erfahrungen aus der Prozessreinigung, wo Monoethanolamin ein häufig verwendetes Absorptionsmittel ist, das Verfahren gut charakterisiert und bewertet werden. Die Auslegung der Anlage geschieht zunächst anhand eines Basis-Szenarios mit idealisierten Annahmen und wird in einem zweiten Schritt mit einer Prozesssimulationssoftware modelliert und optimiert.

6.1 Referenzprozess mit Monoethanolamin

Monoethanolamin (MEA) gilt zurzeit als Standardabsorptionsmittel für die CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen von Kraftwerken. Es wird aus Ethylenoxid und Ammoniak hergestellt und besitzt die Summenformel (C₂H₄OH)NH₂ (siehe Abbildung 6-1). Bei Umgebungsbedingungen liegt es als farblose, hygroskopische, ölige Flüssigkeit mit ammoniakähnlichem Geruch vor. Der Reinstoff ist ätzend und darf nicht in die Kanalisation gelangen [73].

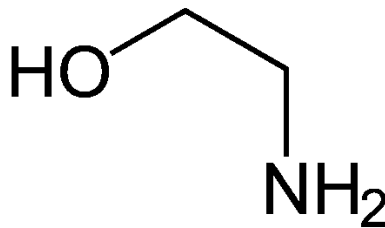


Abbildung 6-1: Strukturformel Monoethanolamin [74]

In Tabelle 6-1 sind die Stoffeigenschaften von reinem MEA dargestellt. Die Molmasse von reinem MEA beträgt 61,08 g/mol, die Dichte 1,03 kg/m³ bei 20°C. Der Schmelz- und Siedepunkt liegt bei 10°C und 172°C, der Flammpunkt bei 95°C und die Zündtemperatur ist mit 420°C angegeben. MEA ist vollständig in Wasser löslich. In einer Lösung mit der Konzentration von 20 g MEA/l besitzt es bei Standardbedingungen einen pH-Wert von 12. Der Dampfdruck beträgt 48 Pa bei 20°C [73].

Tabelle 6-1: Stoffeigenschaften von Monoethanolamin, adaptiert nach [15] und [75]

Reines Monoethanolamin		
Dichte bei 20°C	1016	[kg/m ³]
Molare Masse	61	[kg/kmol]
Siedepunkt bei		
100 kPa	171	[°C]
6,7 kPa	100	[°C]
Dampfdruck bei 20°C	48	[Pa]

Verdampfungsenthalpie bei 100 kPa	826	[kJ/kg]
mittlere Lösungswärme ^{*)}	1918	[kJ/kgCO ₂]
dynamische Viskosität η bei 40°C	9,94	[mPas]
spezifische Wärmekapazität cp bei 25°C	3,9	[kJ/(kg*K)]
30 Gew.-% MEA-Lösung in Wasser		
Siedepunkt	102	[°C]
mittlere Reaktionsenthalpie bei CO ₂ -Absorption ΔH_{abs}	-82 bis -84	[kJ/molCO ₂]
dynamische Viskosität η bei 40°C	1,65	[mPas]
spezifische Wärmekapazität cp bei 25°C	3,75	[kJ/kg*K]

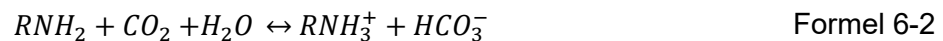
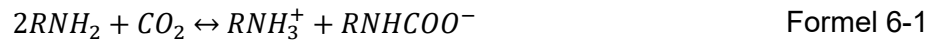
^{*)} für eine CO₂-Aufnahme von 0 bis 0,4 MolCO₂/MolAmin

Die Vorteile von MEA als Waschmittel sind die hohe Reaktivität und Absorptionskinetik, die niedrigen Lösungsmittelkosten, die Wasserlöslichkeit und die schlechte Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen. Zudem besitzt es von allen Alkanolaminen die niedrigste molare Masse (siehe Tabelle 3-4), wodurch sich die Gesamtmenge an Lösung, welche durch die Anlage zirkulieren muss, reduziert. Nachteilig genannt werden eine hohe Degradationsrate, die korrosive Wirkung, die hohen Regenerationskosten und die großen Verdampfungsverluste aufgrund des hohen Dampfdrucks von MEA. Weiters besitzt MEA eine hohe Reaktionsenthalpie mit CO₂, was jedoch nicht zur Gänze als Vor- oder Nachteil gewertet werden kann.

Je höher die Konzentration an MEA, umso weniger Absorptionsmittel muss im Kreis geführt werden und umso geringer ist der Energiebedarf für die thermische Regeneration. Der MEA-Gehalt der wässrigen Lösung wird zu einem Großteil von den Korrosionseigenschaften bestimmt. Reine Aminlösungen und reine wässrige Aminlösungen wirken grundsätzlich nicht korrosiv. Diese Eigenschaft ändert sich jedoch durch die Absorption von sauren Gaskomponenten. Korrosionsprobleme treten vor allem an den Stellen im Prozess auf, an denen die Sauer gasbelastung bzw. die Temperatur hoch ist (siehe Abbildung 6-4). Um dennoch hohe Belastungskapazitäten und somit hohe Abscheideraten zu erreichen, lässt sich die Waschmittel-Konzentration unter gleichzeitiger Verwendung von Korrosionsinhibitoren anheben. Korrosionsinhibitoren verstärken die Schaumbildung, daher ist die Zugabe weiterer Hilfsmittel notwendig. Als Referenzwaschmittel für den Einsatz in der Kraftwerkstechnik wird eine MEA-Konzentration von 30 Gew.-% (8 Mol MEA pro kg Wasser) angegeben. Die Eigenschaften einer 30 Gew.-% MEA-Lösung in Wasser sind in Tabelle 6-1 gelistet [75, 76].

6.1.1 Reaktionen bei der CO₂-Absorption

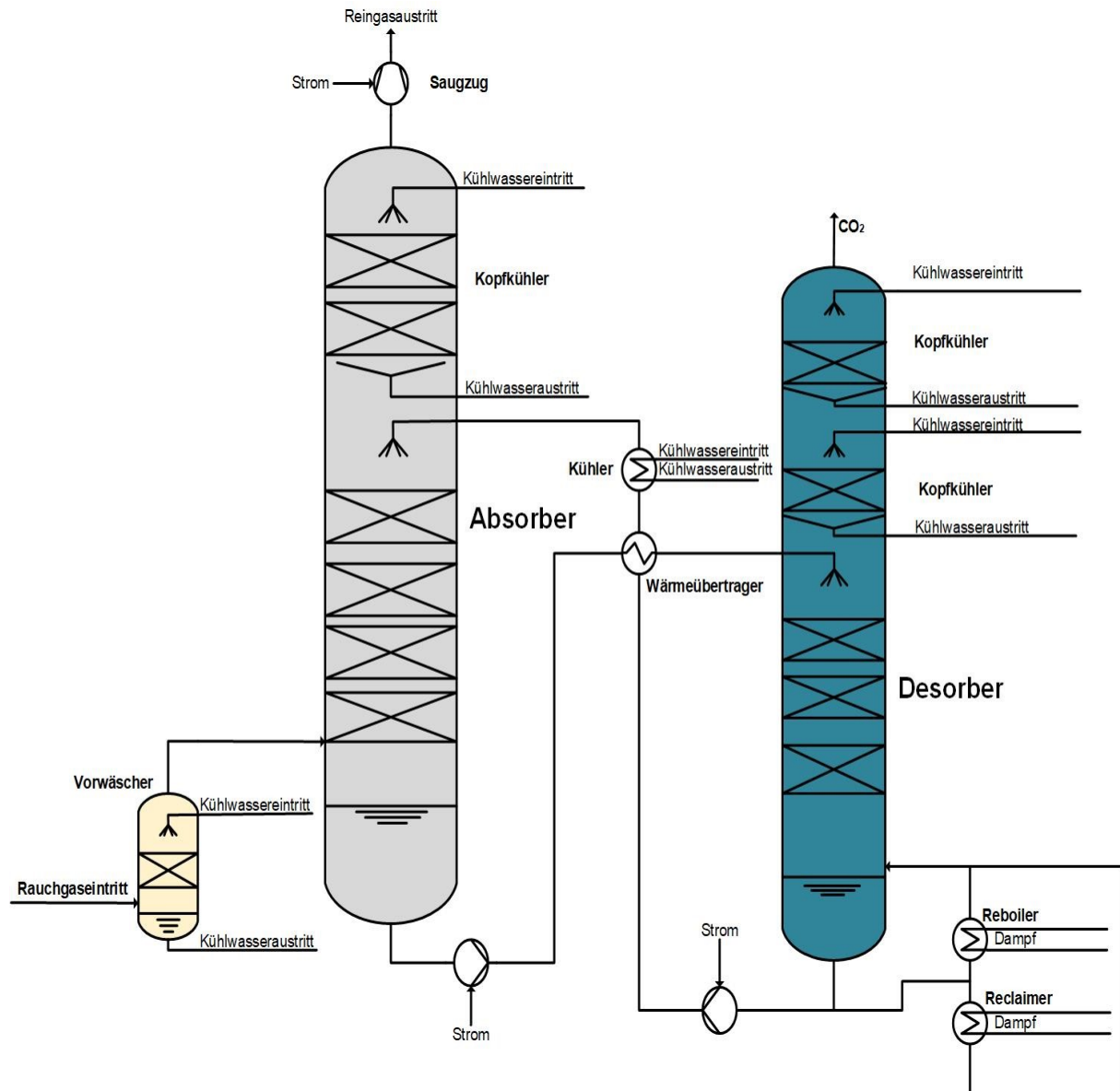
Das gasförmige CO₂ kann über die Gleichungen (Formel 6-1 und Formel 6-2) von der wässrigen MEA-Lösung im Absorber aufgenommen werden. Dabei reagiert das CO₂ in der wässrigen Phase zu Carbamat (RNHCOO⁻) und/oder zu Hydrogencarbonat (HCO₃⁻), wobei jeweils ein protoniertes MEA-Kation (RNH₃⁺) entsteht [77].



Die Reaktion nach Formel 6-1 benötigt zur chemischen Absorption von einem Mol CO₂ zwei mol MEA. Dabei fungiert ein Mol MEA zur Carbamat-Bildung und eines als Base. Demnach liegt die max. mögliche CO₂-Beladung bei der Carbamat-Bildung bei 0,5 mol CO₂/mol MEA. Über die Gleichung nach Formel 6-2 sind höhere Beladungen über die Bildung von Hydrogencarbonat möglich. Eine signifikante Hydrogencarbonat-Bildung findet erst ab höheren CO₂-Beladungen und längeren Verweilzeiten statt [77].

6.1.2 Absorber

In Abbildung 6-2 ist das Verfahrensfliessschema des Aufbaus der chemischen Absorptionsanlage für CO₂ schematisiert. Das Rauchgas muss vor dem Eintritt in den Absorber auf eine Temperatur von ca. 40°C gekühlt werden. Dies geschieht im Vorwäscher, in welchem mit zirkulierendem Wasser das Rauchgas abgekühlt wird. Weiters kann eine zusätzliche Entschwefelung in dem Vorwäscher installiert werden, um die Degradation des Absorptionsmittels zu reduzieren (siehe 6.1.4). Um die Druckverluste in der Absorptionskolonne zu überwinden, wird ein Gebläse im Rauchgaskanal vor oder nach dem Absorber geschaltet. Kommt es vor dem Absorber zum Einsatz, muss es den gesamten Rauchgasstrom auf einen leichten Überdruck verdichten. Wird das Gebläse nach der Absorptionskolonne installiert, bedarf es nur der Verdichtung des CO₂-befreiten Rauchgasstroms auf einen Druck knapp oberhalb des Umgebungsdrucks. Das Rauchgas wird im Gegenstrom zum Waschmittel geführt. Kolonneneinbauten, wie strukturierte Packungen oder regellose Füllkörperschüttungen, ermöglichen eine große Kontaktfläche zwischen Gas- und Flüssigphase. Abhängig vom Dampfdruck des Waschmittels finden sich am Kolonnenkopf des Absorbers Restmengen des Absorbens. Gesetzliche Vorgaben begrenzen die MEA-Emissionen auf eine Konzentration von 20 mg/m³ (bezogen auf trockenes Gas im Normzustand). Zur Einhaltung der Emissionsgrenzen und zur Minimierung der Waschmittelemissionen ist daher eine zusätzliche Gasreinigung erforderlich. Der austretende CO₂-arme Gasstrom aus dem Absorberkopf wird im Gegenstrom mit Waschwasser in Kontakt gebracht, welches im Kreislauf geführt wird. Am Kopf der Kolonne sind Demistereinbauten installiert. Demister bestehen aus einem Drahtgewebe und werden zur Tropfenabscheidung eingebaut, um Waschmittelverluste durch Aerosoltransport zu verhindern [7].

Abbildung 6-2: Verfahrensfliesschema für eine chemische Absorptionsanlage für CO₂

Der Temperaturverlauf des Waschmittels im Absorber ist in Abbildung 6-3 für zwei Rauchgase mit unterschiedlichem CO₂-Gehalt dargestellt. Das regenerierte Waschmittel („Lean Solvent“) vom Desorber wird mit einer Temperatur von 40°C in den Absorberkopf eingesprüht. Aufgrund der CO₂-Absorptionenthalpie erwärmt sich das Waschmittel im oberen Bereich der Kolonne auf Temperaturen von 70-80°C. Hohe Temperaturen begünstigen die Reaktionskinetik, wirken sich jedoch negativ auf die Aufnahmefähigkeit des Absorbens aus [78]. Daher ist es eventuell von Vorteil, eine Zwischenkühlung in den Absorber zu integrieren, um eine optimale Absorption zu gewährleisten. Das Rauchgas, welches im unteren Teil der Kolonne mit einer Temperatur von 40°C eintritt, kühlt das erhitzte Waschmittel wiederum ab. Das beladene Waschmittel („Rich Solvent“) im Absorbersumpf besitzt eine Temperatur von ca. $55 \pm 5^\circ\text{C}$ [7].

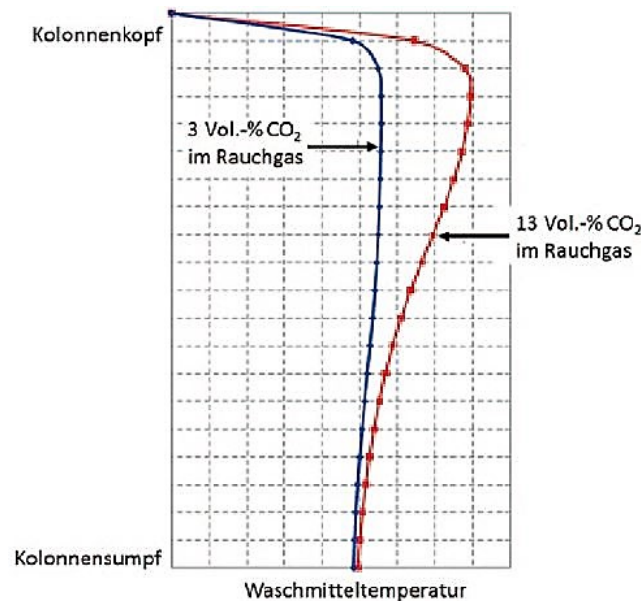


Abbildung 6-3: Absorbens-Temperaturprofile für Rauchgase mit unterschiedlichem CO₂-Gehalt [78]

6.1.3 Desorber

Die Regeneration des Waschmittels und die Gewinnung des reinen CO₂-Stroms erfolgt im Desorber durch die Aufheizung des Absorbens auf ein höheres Temperaturniveau. Das beladene Waschmittel wird zuvor in einem Wärmeübertrager mit dem heißen, regenerierten Absorbens vom Desorbersumpf erwärmt (siehe Abbildung 6-2). Hierbei wird eine geringe Grädigkeit (Temperaturdifferenz zwischen Austritt Sekundär und Eintritt Primär) angestrebt. Ein vorzeitiges Ausgasen von CO₂ im Wärmetauscher und der nachfolgenden Rohrleitung wird über ein Drosselventil am Desorbereintritt verhindert. Beim Entspannen in den Desorber wird bereits ein bestimmter Anteil an CO₂ desorbiert. Die Energiezufuhr im Desorber erfolgt durch partielles Verdampfen des Waschmittels im Reboiler (siehe Abbildung 6-2), welches aus dem Desorbersumpf entnommen wird. Durch den Verdampfungsprozess werden bereits wesentliche Mengen an CO₂ freigesetzt. Der erzeugte Dampf bzw. Stripddampf besteht aufgrund des höheren Siedepunkts von Aminen zum Großteil aus Wasser. Durch den Temperaturgradienten und die freiwerdende Energie der Wasserdampfkondensation des Stripddampfes wird der Waschmittelstrom aufgeheizt und CO₂ aus dem Absorbens desorbiert [7].

Die maximale Temperatur im Desorber ist durch die Verdampfungstemperatur der niedrig siedenden Komponente (MEA) determiniert. Hohe Temperaturen und Drücke verschieben das chemische Gleichgewicht zugunsten der Desorptionskinetik und der Regeneration des Absorbens. Die Steigerung der Temperatur ist begrenzt durch die Zersetzung des Absorbens und der Korrosion. Typische Prozessbedingungen mit wässrigen Aminlösungen sind Desorberdrücke zwischen 1–3 bar und Sumpftemperaturen von 120–135°C. Abhängig vom Dampfdruck des verwendeten Absorbens finden sich neben den Hauptbestandteilen CO₂ und Wasser auch Restkonzentrationen an Aminen im aufsteigenden Gasstrom. Zur Minimierung der Waschmittelemissionen befindet sich am Desorberkopf eine zusätzliche Waschsektion, welche mit

Waschwasser betrieben wird. Nach der Waschsektion wird der Wasseranteil aus dem CO₂-reichen Gas durch Kondensation bis auf eine geringe Restfeuchte abgetrennt. Das im Kondensator entfernte Wasser wird in den Waschmittelkreislauf zurückgeführt. Die Reinheit des CO₂-Stroms beträgt zwischen 95 und 99,99%. Bevor der CO₂-Strom dem Transport und letztlich einer Verwertungsmöglichkeit zugeführt werden kann, muss es zuvor noch auf hohen Druck verdichtet werden. [7].

Aus dem Desorbersumpf wird kontinuierlich regeneriertes Waschmittel abgezogen und in die Absorberkolonne zurückgeführt. Das Waschmittel muss zuvor gekühlt werden, um einen optimalen Stoffübergang sicherzustellen. Das regenerierte Waschmittel passiert zuerst einen Wärmeübertrager, wo es einen Teil seiner Energie an das beladene Waschmittel überträgt. In einen nachgeschalteten Oberflächenkühler wird das Waschmittel auf die gewünschte Eintrittstemperatur in den Absorber temperiert.

6.1.4 Degradation

Neben der reversiblen chemischen Absorption von CO₂ treten auch unerwünschte Reaktionen auf. Mit zunehmender Zeit verändern sich die Qualität und Eigenschaften des Waschmittels. Durch die Zersetzung des Waschmittels entstehen Degradationsprodukte, welche sich im Waschmittelkreislauf (Absorber-Desorber) anreichern. Diese Degradation führt neben der irreversiblen Veränderung von Stoffeigenschaften des Waschmittels (Viskosität, Schaumbildung), zu einem erhöhten Waschmittelverbrauch und zu Emissionen an flüchtigen Komponenten. Die gebildeten Degradationsprodukte können zudem ein potentielles Korrosionspotential gegenüber metallischen Werkstoffen darstellen. Die Degradation des Absorbens hat im Grunde zwei Ursachen, welche nachfolgend behandelt werden [77]:

- Zusammensetzung des Rauchgasstroms (O₂, SO₂, NO_x, HCl)
- Prozesseigenschaften (hohe Temperatur, CO₂-Beladung)

Der im Rauchgas befindliche Sauerstoff beeinflusst die oxidative Degradation des Absorbens. Oxidative Degradation findet vorwiegend im Absorber statt. Als Degradationsprodukte entsteht beispielsweise Ammoniak. Die oxidative Degradation wird durch die Steigerung der Temperatur und des CO₂-Partialdrucks begünstigt [79]. Gelöste Metallionen wie Eisen und Kupfer katalysieren die oxidative Degradation [80]. Andere Waschmittel wie Alkalikarbonate werden weder thermisch noch oxidativ abgebaut [7].

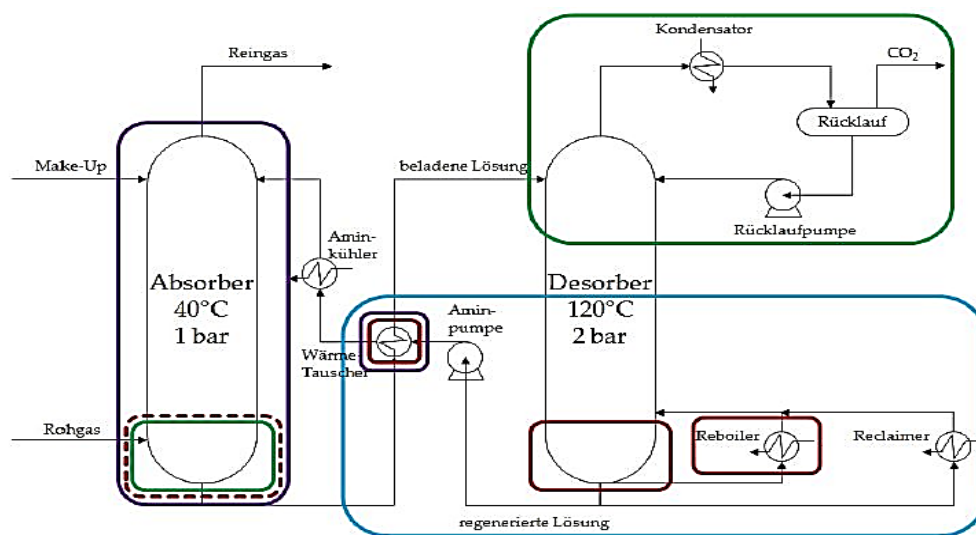
Bestandteile wie NO₂ oder SO₂ werden als saure Gaskomponenten vom Waschmittel absorbiert und reagieren irreversibel. SO₂ ist in wässriger Lösung stärker löslich als CO₂, zudem ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasser und SO₂ schneller als vergleichsweise zwischen CO₂ und einem Amin [81]. Dadurch kommt es zu einer Anreicherung von Sulfiten/Sulfaten im Waschmittel. Es wird daher empfohlen, den SO₂-Gehalt im Rauchgas auf max. 10mg SO₂/m³, bzw. auf weniger als 10 ppm zu limitieren, eventuell mit einer vorgeschalteten Rauch-

gasentschwefelungsanlage (REA) [82]. Für diese zusätzliche Rauchgaskonditionierung ist neben den Zusatzaggregaten in Folge zusätzliche elektrische Energie notwendig, um den Strombedarf der REA zu decken.

Organische Säuren, welche durch die oxidative Degradation gebildet werden, reagieren zusammen mit den bei der Absorption von NO₂ und SO₂ gebildeten Säuren, mit dem Waschmittel zu „Heat-Stable Salts“ (HSS) [13]. Diese Reaktionen sind irreversibel, das Waschmittel kann im Desorber nicht mehr regeneriert werden. Zur Vorbeugung gegen die Bildung von HSS wird in einem Reclaimer (siehe Abbildung 6-2) diskontinuierlich NaOH zudosiert. Durch die Bildung von Na-Salze wird das Amin regeneriert, das Salz muss anschließend aus dem Waschmittel entfernt werden [7].

NO₂ ist in wässriger Lösung schlechter löslich als CO₂ oder SO₂. In MEA-Proben einer CO₂-Capture Anlage konnten karzinogene Nitrosamin-Konzentrationen nachgewiesen werden [83]. Diese Verbindungen entstehen aus der Reaktion zwischen Stickoxiden und Aminen. Auch CO₂ kann mit dem Waschmittel irreversibel reagieren. Die gebildeten Carbamat-Ionen (Formel 6-1) reagieren bei erhöhten Betriebstemperaturen im Desorber mit weiteren Aminmolekülen zu längerkettigen, organischen Molekülen [13].

Thermische Degradation findet im Desorber bei hohen Temperaturen und CO₂-Beladungen statt. Durch die thermische Beeinflussung von MEA bilden sich Abbauprodukte wie Oxazolidone, Imidazolidone oder (2-Hydroxyethyl) Ethylendiamin über eine Kombination aus Cyclisierung und Dimerisierung [84]. Ergebnisse in Versuchsanlagen verdeutlichten, dass die oxidative Degradation gegenüber der thermischen Zersetzung die dominierende Form der Degradation darstellt [77].



Oxidative Degradation
 Thermische Degradation / Carbamat-Polymerisation
 Nasse Sauerogas-Korrosion
 Amin-Korrosion

Abbildung 6-4: Fließschema einer chemischen Absorption mit den Orten erhöhter Korrosion und Degradation

6.2 Modellierung der CO₂-Absorptionsanlage

In diesem Unterkapitel wird eine chemische Absorptionsanlage zur Abtrennung von CO₂ aus den Rauchgasen des DO3 mittels einer Prozesssimulationssoftware modelliert. Es wurde ein Basis-Szenario definiert, für welches folgende Annahmen getroffen wurden:

- Entfernung des CO₂-Anteil aus dem Rauchgas zu 90%
- Verwendung einer wässrigen 30 Gew.-% MEA-Lösung als Lösungsmittel
- Temperatur des Kühlwassers beim Eintritt: 10°C

Die Abscheidung von CO₂ kann auf zwei Arten in der Prozesssimulationssoftware modelliert werden: Thermodynamisches Modell und Rate-based-Modell. In dieser Arbeit wird das thermodynamische Modell zur Simulation verwendet, da der Fokus hauptsächlich in der Minimierung des Wärmebedarfs für den Reboiler beruht und die notwendigen Berechnungen der Simulation schneller konvergieren. Das thermodynamische Modell verwendet die E-NRTL-Theorie für gemischte Lösungsmittellektrolyt-Systeme. Die E-NRTL-Theorie beruht darauf, dass der Gesamtprozess im Gleichgewicht stattfindet, obwohl die Absorption von CO₂ einen Nicht-Gleichgewichtsprozess darstellt. In jeder Stufe des Absorbers stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Dampf- und Flüssigphasen ein. Das thermodynamische Modell beinhaltet die Bildung von Ionen und polaren Molekülen während Reaktionen. Ionen sind nicht flüchtig und nur in der flüssigen Phase löslich [85].

In Abbildung 6-5 ist das Verfahrensschema der CO₂-Absorptionsanlage mit der Prozesssimulationssoftware visualisiert. Der Lösungsmittelkreislauf ist nicht geschlossen um die Simulation schneller und fehlerhafter freier konvergieren zu lassen. Der Strom „LEANABS2“ besitzt die gleiche Zusammensetzung und Durchfluss wie der Strom „LEANABS“, womit der Lösungsmittelkreislauf geschlossen ist.

6.2.1 Materialstrom-Spezifikationen

Für die Simulation wurden 2 Materialströme spezifiziert: das eintretende Rauchgas des DO3 (in Abbildung 6-5 mit „RG“ bezeichnet) und das Lösungsmittel („LEANABS“). Die eintretenden Ströme sind in Tabelle 6-2 rot dargestellt. Die Zusammensetzung des Rauchgases ist in Tabelle 6-2 abgebildet. Die Daten stammen von der Massen- und Energiebilanz für den DO3 aus dem Jahre 2014 [71]. Das Rauchgas besitzt nach Austritt aus der Schlauchfilteranlage eine Temperatur von zirka 230°C und einen Druck von 1 bar. Der Massendurchfluss beträgt im feuchten Zustand 42,7 t/h. Um eine Abscheidung von 90% CO₂ im Rauchgas zu erreichen müssen 11,65 Tonnen CO₂ pro Stunde abgeschieden werden.

Tabelle 6-2: DO3 Rauchgasmenge und Zusammensetzung

Zusammensetzung	Anteil [Vol.%]	MM [g/mol]	Molenstrom [kmol/h]	Massenstrom [kg/h]
CO ₂	20,24	44,01	294,27	12950,68
CO	0,02	28,01	0,27	7,58

N ₂	61,63	28,01	895,82	25091,87
O ₂	3,81	15,99	55,34	884,94
H ₂ O	14,30	18,01	207,83	3743,07
m _{Rauchgas,feucht}	100,00		1453,53	42678,14

Die molare Zusammensetzung des Lösungsmittels ist in Tabelle 6-3 gelistet. Das Waschmittel tritt mit einer Temperatur von 40°C in den Absorber ein. Die benötigte Menge an Lösungsmittel ist abhängig von der abzuscheidenden Menge an CO₂.

Tabelle 6-3: Molare Zusammensetzung des Lösungsmittels verwendet in der Simulation

Komponente	Molanteil	Molenstrom [kmol/h]
H ₂ O	88,57%	6547,13
CO ₂	0,00%	0,00016
MEA	6,96%	515,20
HCO ₃ ⁻	0,01%	0,87
MEA ⁺	2,25%	165,67
CO ₃ ²⁻	0,03%	1,75
MEACOO ⁻	2,18%	161,26

Eine wichtige Größe für das Lösungsmittel ist die CO₂-Beladung. Sie beschreibt das Verhältnis von Komponenten welche CO₂ beinhalten zu jenen welche das Lösungsmittel (MEA) innehaben. Die CO₂-Beladung ist nach Formel 6-3 definiert.

$$\text{Loading} = \frac{\text{Komponente die CO}_2 \text{ beinhalten}}{\text{Komponenten die MEA beinhalten}} \quad \text{Formel 6-3}$$

$$\text{Loading} = \frac{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{MEACOO}^-]}{[\text{MEA}] + [\text{MEA}^+] + [\text{MEACOO}^-]}$$

Die CO₂-Beladung für das unbeladene Lösungsmittel ergibt sich wie folgt:

$$\text{Loading} = \frac{1,61 \cdot 10^{-4} + 0,868 + 1,753 + 161,26}{515,2 + 165,67 + 161,26} = 0,1946 \left[\frac{\text{molCO}_2}{\text{molMEA}} \right]$$

In Abbildung 6-5 sind die Kühlwasserströme mit blauen Pfeilen gekennzeichnet. Kühlwasser tritt in folgende Apparate ein: Vorwäscher („VW“), Kühler („COOLER“) und Kondensator („COND“) und besitzt eine Eintrittstemperatur von 10°C. Das Kühlwassersystem ist als ein offenes System ausgeführt. Mit der Farbe Grün sind die Austrittsströme aus der Absorptionsanlage gekennzeichnet. Dies ist einerseits das vom CO₂ gereinigte Rauchgas („CLEANGAS“), welches am Kopf des Absorbers austritt und der CO₂-Produktstrom („CO2PURE“). Der CO₂-Produktstrom verlässt den Kondensator und würde theoretisch im nächsten Schritt in eine Verdichterstation gelangen, um das Gas zu komprimieren.

6.2.2 Apparate-Spezifikation

In Tabelle 6-4 findet sich eine Auflistung der verwendeten Apparate in der Simulation mit deren Bezeichnungen in Abbildung 6-5 wieder. Im Folgenden wird auf die Spezifikationen der einzelnen Apparate näher eingegangen.

Tabelle 6-4: Verwendete verfahrenstechnische Apparate in der Prozesssimulationssoftware

Bezeichnung In Abbildung 6-5	Apparat
COMPRESS	Verdichter
VW	Vorwäscher
ABSORBER	Absorber
PUMP1	Pumpe „Rich“
HEATEX	Wärmetauscher „Lean/Rich“
HEATEX2	Wärmetauscher „Rich/RG“
DESORBER	Desorber
COND	Kondensator
PUMP2	Pumpe „Lean“
COOLER	Wärmetauscher

Verdichter

Um den Druckverlust im Vorwäscher und Absorber zu kompensieren wird das Rauchgas mithilfe eines Gebläses verdichtet. Der Austrittsdruck beträgt 1,2 bar.

Vorwäscher

Im Vorwäscher wird das eintretende Rauchgas im Gegenstrom mit Wasser auf eine Temperatur von 40°C abgekühlt. Die Eintrittstemperatur des Wassers wird mit 10°C festgelegt und die Austrittstemperatur mit 50°C limitiert. Die Rauchgasmenge reduziert sich im Vorwäscher, da der Großteil des Wassergehalts auskondensiert.

Absorber

Die Absorbereinheit in der Prozesssimulationssoftware besitzt weder Kondensator noch Reboiler. Die Absorbersäule ist ein mit Füllkörper gepackter Turm mit 25 Stufen, welche verwendet werden, um die Oberfläche zwischen Rauchgas und Lösungsmittel zu vergrößern. Die Anzahl der Stufen ist direkt proportional zur Absorptionsqualität. Je mehr Stufen, desto besser ist das Ergebnis der Absorption. Wenn jedoch zu viele Stufen vorhanden sind, können einzelne Stufen austrocknen. Als Füllkörper werden metallene Raschig-Ringe mit 15mm Dimension verwendet. Das Rauchgas tritt in der Mitte der Absorptionssäule, das Waschmittel am oberen Ende mit einer Temperatur von 40°C ein. Die Absorption ist ein exothermer Prozess, daher

wird sowohl die Temperatur des austretenden Gases („CLEANGAS“), als auch des Lösungsmittels erhöht („RICHABS“). Im Basis-Szenario beträgt die Temperatur des austretenden Gases 71°C, jenes des Lösungsmittels 49°C.

Pumpe

Um die Druckverluste und Höhenunterschiede zur Absorber- und Desorbereinheit zu kompensieren wird das Lösungsmittel mittels 2 Pumpen umgewälzt. Pumpe „Rich“ verdichtet das beladene Lösungsmittel nach der Absorbersäule auf einen Druck von 6 bar, um die Druckverluste in den beiden nachgeschalteten Wärmetauschern zu überwinden. Das beladene Lösungsmittel tritt in den Desorber mit einem Druck von 2 bar ein. Pumpe „Lean“ fördert das unbeladene Lösungsmittel zum Absorber um den Kreislaufprozess zu schließen. Der Druck des Lösungsmittels am Austritt von Pumpe „Lean“ beträgt 4 bar und am Eintritt zum Absorber 1,4 bar.

Wärmetauscher

Das beladene Lösungsmittel passiert 2 Wärmetauscher um den Wärmebedarf im Reboiler zu minimieren. Wärmetauscher „Lean/Rich“ führt das beladene vom Absorber und das unbeladene vom Desorber kommende Lösungsmittel im Gegenstrom. Die Grädigkeit beträgt 5 Kelvin. Dadurch wird das beladene Waschmittel auf eine Temperatur von ca. 100°C angehoben. Im Wärmetauscher „Rich/RG“ wird das beladene Lösungsmittel mit dem heißen Rauchgas von der Schlauchfilteranlage im Gegenstrom geführt, um einerseits das Lösungsmittel zusätzlich aufzuheizen und andererseits die benötigte Kühlwassermenge im Vorwäscher zur Temperierung des Rauchgases zu limitieren. Das beladene Waschmittel tritt mit einer Temperatur von 113°C in den Desorber ein.

Desorber

Die modellierte Desorbereinheit besitzt keinen Kondensator, jedoch einen Reboiler. Die Reboiler-Leistung ist direkt von der abzuscheidenden Menge an CO₂ abhängig. Analog zum Absorber ist die Desorbereinheit mit metallenen Raschig-Ringen gefüllt und besitzt in Summe 30 Stufen. Die Anzahl der Stufen in dem Desorber ist direkt proportional zu der Verweilzeit im Desorber. Der Druck im Desorber beträgt 2 bar und das beladene Waschmittel wird der Desorbersäule mittig zugeführt. Der CO₂-Strom mit Wasserdampf gemischt tritt oben aus der Kolonne aus. Das unbeladene Waschmittel gelangt mit einer Temperatur von 115°C zur Pumpe „Lean“.

Kondensator

Im Kondensator wird der CO₂-Strom vom Wasserdampf getrennt indem die Temperatur des Stroms auf 50°C mittels Kühlwasser gesenkt wird. Das austretende Kühlwasser besitzt eine Temperatur von 30°C. Das auskondensierte Wasser wird dem Desorber von oben zurückgeführt.

Kühler

Das vom Desorber kommende, unbeladene Lösungsmittel wird vor dem Eintritt in den Desorber mittels Kühlwasser auf eine Temperatur von 40°C temperiert. Das austretende Kühlwasser besitzt eine Temperatur von 30°C. Der Strom „LEANABS2“, welcher den Kühler verlässt (vergleiche Abbildung 6-5) ist gleichzeitig der Strom „LEANABS“, welcher somit den Lösungsmittelkreislauf schließt.

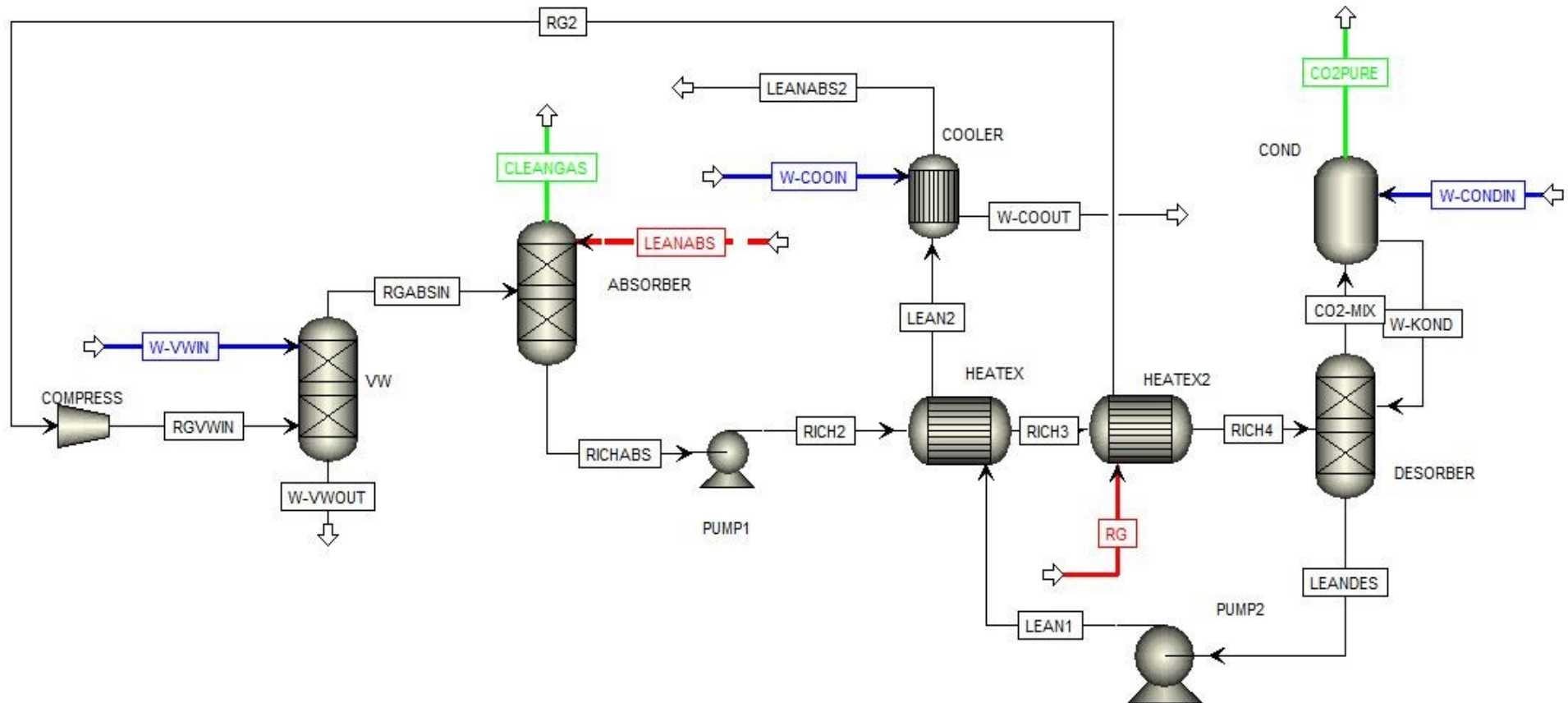
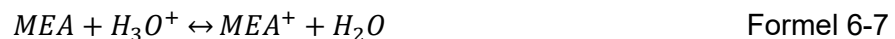
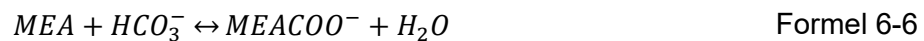


Abbildung 6-5: Fließschema zur CO₂-Abscheidung in der Prozesssimulationssoftware

6.2.3 Chemische Reaktionen

Im CO₂-Abscheidungsprozess laufen in der Elektrolytlösung verschiedene chemische Gleichgewichtsreaktionen ab:



Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erfolgt über die allgemein für alle Reaktionen geltende Gleichung Formel 6-9. Die in der Prozesssimulationssoftware verwendeten Konstanten A bis D für die Reaktionen Formel 6-4 bis Formel 6-8 sind in Tabelle 6-5 zusammengestellt. Die Konstanten sind in Molenbrüchen angegeben, K ist dimensionslos.

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) + D * T \quad \text{Formel 6-9}$$

Tabelle 6-5: Konstanten zur Berechnung der chemischen Gleichgewichte Formel 6-4 bis Formel 6-8 mithilfe von Formel 6-9 [86]

Reaktion	A	B	C	D
Formel 6-4	132,89888	-13445,9	-22,4773	0
Formel 6-5	231,46544	-12092,1	-36,7816	0
Formel 6-6	216,05043	-12431,7	-35,4819	0
Formel 6-7	-3,038325	-7008,357	0	-0,0031348
Formel 6-8	1,86999355	-3340,7888	0	0

6.2.4 Ergebnisse des Basis-Szenarios

Zur Beurteilung der Modellierung sind folgende Ergebnisse von Relevanz:

- Lösungsmittelbedarf [m^3/t_{CO_2}]
- Reboiler-Leistung [GJ/t_{CO_2}]
- Menge an Kühlwasser [m^3/t_{CO_2}]

Alle Ergebnisse werden auf eine abgeschiedene Tonne CO₂ bezogen um, unabhängig von der behandelten Rauchgasmenge, mit Resultaten aus der Literatur für analoge Projekte vergleichen zu können. Die Ergebnisse für das Basis-Szenario sind in Tabelle 6-6 gelistet.

Tabelle 6-6: Ergebnisse des Basis-Szenario

Abgeschiedene Menge an CO ₂	11,66	[t _{CO2} /h]
Beladung des unbeladenen Lösungsmittel	0,195	[mol _{CO2} /mol _{MEA}]
Beladung des beladenen Lösungsmittel	0,508	[mol _{CO2} /mol _{MEA}]
Lösungsmittelbedarf	14,68	[m ³ /t _{CO2}]
Energiebedarf Reboiler	3,84	[GJ/t _{CO2}]
Kühlwasserbedarf	26,47	[m ³ /t _{CO2}]
Vorwäscher	3,81	[m ³ /t _{CO2}]
Kühler	9,28	[m ³ /t _{CO2}]
Kondensator	13,39	[m ³ /t _{CO2}]

Die Beladung des beladenen Lösungsmittels beträgt 0,508 mol_{CO2}/mol_{MEA}. Das Waschmittel wird zu 61% regeneriert auf eine Beladung von 0,195 mol_{CO2}/mol_{MEA}. Die Regeneration ist in Formel 6-10 definiert. Der Rauchgasstrom besitzt einen CO₂-Gehalt von 12,95 t_{CO2}/h. Im Basis-Szenario wird der CO₂-Anteil zu 90% abgeschieden, daher ergibt sich insgesamt eine abzuscheidende Menge von 11,66 t_{CO2}/h. Um diese Menge abzuscheiden sind 14,68 m³, oder ca. 15 Tonnen an Lösungsmittel pro abgeschiedene Tonne CO₂ notwendig. Das Verhältnis von Lösungsmittel- zu Rauchgasmenge beträgt 5,08. Zur Regeneration des Lösungsmittels benötigt der Reboiler eine thermische Energiemenge von 3,84 GJ/t_{CO2}. Der Kühlwasserbedarf beträgt 26,47 m³/t_{CO2}, davon entfällt der größte Anteil an den Kondensator mit 13,39 m³/t_{CO2}.

$$\begin{aligned}
 \text{Regeneration} &= \frac{\text{Beladung des unbeladenen Lösungsmittels}}{\text{Beladung des beladenen Lösungsmittels}} = \frac{0,195}{0,508} && \text{Formel 6-10} \\
 &= 61[\%]
 \end{aligned}$$

In Tabelle 6-7 ist die Zusammensetzung des gereinigten Abgases dargestellt. Mengenmäßig dominiert der Stickstoffanteil im Abgas mit 64,83%, gefolgt vom Wasseranteil mit 28,97% und einen Sauerstoffanteil von knapp 4%. Der Kohlenstoffdioxid-Anteil reduzierte sich von ursprünglichen 20,24% (siehe Tabelle 6-2) auf einen Molanteil von 2,18%. Der MEA-Gehalt im Abgas beträgt 0,02%. Bei einer gesamten, trockenen Abgasmenge von 37530,09 m³/h, entspricht der MEA-Anteil bei einer Menge von 16,87 kg/h, 428,94 mg/m³ und überschreitet somit den vorgegebenen Grenzwert von 20 mg/m³ deutlich. Es ist daher nach der Absorbersäule die Integration einer Gegenwaschanlage erforderlich um den MEA-Gehalt im gereinigten Abgas unterhalb des Grenzwertes zu reduzieren.

Tabelle 6-7: Zusammensetzung des gereinigten Abgases, „CLEANGAS“

Komponente	Molanteil	Molenstrom [kmol/h]
H ₂ O	28,97%	398,35
CO ₂	2,18%	29,99
CO	0,02%	0,27

N ₂	64,83%	891,36
O ₂	3,98%	54,65
MEA	0,02%	0,28

In Tabelle 6-8 ist die Zusammensetzung des CO₂-Produktgases angeführt. Den mengenmäßig größten Anteil macht CO₂ mit 92,73% aus, gefolgt von einem Wasseranteil in Höhe von 6,30%. Dieser Wasseranteil kann durch weitere Abkühlung des Produktgases auskondensiert werden um eine höhere Reinheit an CO₂ im Produktgas zu erreichen. Neben CO₂ und H₂O sind auch geringere Anteile von Stickstoff und Sauerstoff vorhanden, welche, abhängig von der Verwendung des Produktgases, eventuell abgeschieden werden müssen.

Tabelle 6-8: Zusammensetzung des CO₂-Produktgases, „CO₂PURE“

Komponente	Molanteil	Molenstrom [kmol/h]
H ₂ O	6,30%	17,97
CO ₂	92,73%	264,47
CO	0,00%	0,00
N ₂	0,84%	2,40
O ₂	0,13%	0,37
MEA	0,00%	0

6.2.5 Vergleich der Ergebnisse

Zur Überprüfung der Resultate auf Plausibilität wird als Referenz die Arbeit von Abu-Zhara et al. [87] herangezogen, in welcher eine gleichartige Anlage für ein Kohlekraftwerk mit dem gleichen Simulationsprogramm ausgelegt wurde. Die Vorgaben für das Basis-Szenario sind ident mit jener in dieser Arbeit. Es wird eine CO₂-Abscheidung von 90% mit einer 30 Gew.-% MEA-Lösung in Wasser vorgegeben. Das behandelte Abgas in der Referenz hat einen CO₂-Gehalt von 13,30 Vol.-% und somit einer geringeren als jener in dieser Arbeit (20,24%, vergleiche Tabelle 6-2). In der Arbeit von Abu-Zhara wird eine Abgasmenge von 616 kg/s behandelt. Zum Vergleich, die Rauchgasmenge des DO3 beträgt 11,86 kg/s, daher ist die gesamte Abgasmenge um einen Faktor >50 höher als jene in dieser Arbeit. Die Ergebnisse der Arbeit von Abu-Zhara sind in Tabelle 6-9 abgebildet.

Tabelle 6-9: Vergleich der Ergebnisse der Arbeit von Abu-Zhara et al mit jener des Basis-Szenarios [87]

	Basis-Szenario	Referenz Abu-Zhara	Einheit
Beladung des unbeladenen Waschmittels	0,195	0,242	[mol _{CO2} /mol _{MEA}]
Beladung des beladenen Waschmittels	0,508	0,484	[mol _{CO2} /mol _{MEA}]
Waschmittelbedarf	14,68	20,00	[m ³ /t _{CO2}]
Energiebedarf Reboiler	3,84	3,89	[GJ/t _{CO2}]
Kühlwasserbedarf	26,47	92,50	[m ³ /t _{CO2}]
Vorwäscher	3,81	9,00	[m ³ /t _{CO2}]

Kühler	9,28	42,00	[m ³ /t _{CO2}]
Kondensator	13,39	41,50	[m ³ /t _{CO2}]

Die Beladungen der Lösungsmittel unterscheiden sich in den beiden Arbeiten. In der Arbeit von Abu-Zhara wird das Lösungsmittel zu 50% regeneriert, im Basis-Szenario jedoch zu einem Anteil von 61%. Eine niedrigere Regeneration des Waschmittels ermöglicht grundsätzlich einen geringeren Energiebedarf für den Reboiler bei gleichzeitiger Steigerung der Waschmittelmenge. Der Energiebedarf für den Reboiler ist beinahe ident zu jenen in der Referenz mit 3,89 GJ/t_{CO2}. Die Plausibilität jenes Werts wird ebenso durch den CO₂-Abscheideprozess von Flour Econamine FGTM gestützt, welcher einen thermischen Energiebedarf von 4,2 GJ/t_{CO2} erfordert [88].

Die erforderliche Menge an Lösungsmittel ist für die Referenz mit 20 m³/t_{CO2} angegeben und weicht somit vom Basis-Szenario um über 5 m³/t_{CO2} ab. Die Ursache hierfür liegt einerseits in der abweichenden Regeneration des Lösungsmittels. Andererseits wird in der Arbeit von Abu-Zhara die Absorber- und Desorberkolonne mit einem geschwindigkeitsbasierenden Modell (Rate-based-Modell) und nicht, wie im Basis-Szenario angewendet, mit einem thermodynamischen Modell simuliert. Bei dem geschwindigkeitsbasierten Modell folgt die Absorption von CO₂ einer bestimmten Kinetik, welche abhängig von Temperatur und Zusammensetzung ist. Ein Gleichgewichtszustand wird auf den einzelnen theoretischen Stufen nie erreicht, was im Grunde den Absorptionsprozess realitätsnäher widerspiegelt.

In der Arbeit von Abu-Zhara ist die Menge an benötigten Kühlwasser mit einer Gesamtmenge von 92,50 m³/t_{CO2} um einem Faktor von 3-4 höher als in jener des Basis-Szenarios. Analog zu dem Basis-Szenario wird die größte Kühlleistung im Kondensator und Kühler benötigt. Die Abweichung basiert auf mehreren Gründen: Es wird eine höhere Waschmittelmenge im Kreislauf geführt was in Folge zu einem höheren Kühlbedarf im Kühler führt. Des Weiteren ist in der Referenz nicht definiert, mit welcher Temperatur das Kühlwasser aus den Kühlaggregaten ein-, oder austritt oder die Temperatur auf welches das Produktgas im Kondensator abgekühlt wird. Als letzte Ursache kann genannt werden, dass das Kühlwassersystem als geschlossen ausgeführt wurde im Gegensatz zu dem offenen System des Basis-Szenarios. Dadurch ist in Bezug auf die Kühlwassermenge keine exakte Vergleichbarkeit der beiden Arbeiten gegeben. Die Arbeit von Abu-Zhara gibt Kühlwassermengen für eine Gegenwaschanlage (der Absorberreinheit nachgeschaltet) und für die Kühlung einer CO₂-Verdichterstation mit 0,2 m³/t_{CO2} und 13,16 m³/t_{CO2} an.

Zusätzlich zur Modellierung wurde die CO₂-Abscheideanlage rechnerisch ausgelegt. Die rechnerische Auslegung basiert auf idealen Vorgängen und berücksichtigt beispielsweise keine chemischen Gleichgewichte oder Ineffizienzen. Die Rechnungen im Detail sind Anhang A zu entnehmen. In Tabelle 6-10 werden die Ergebnisse der rechnerischen Auslegung mit jener des Basis-Szenarios gegenübergestellt.

Tabelle 6-10: Vergleich der Ergebnisse der rechnerischen Auslegung mit jener des Basis-Szenarios

	Basis-Szenario	Rechnerische Auslegung	Einheit
Beladung des unbeladenen Waschmittels	0,195	0,195	[mol _{CO2} /mol _{MEA}]
Beladung des beladenen Waschmittels	0,508	0,508	[mol _{CO2} /mol _{MEA}]
Lösungsmittelbedarf	14,68	2,80	[m ³ /t _{CO2}]
Energiebedarf Reboiler	3,84	4,01	[GJ/t _{CO2}]
Kühlwasserbedarf	26,47	11,30	[m ³ /t _{CO2}]
Vorwäscher	3,81	1,73	[m ³ /t _{CO2}]
Kühler	9,28	4,49	[m ³ /t _{CO2}]
Kondensator	13,39	4,41	[m ³ /t _{CO2}]

Der Energiebedarf im Reboiler ist mit 4,01 GJ/t_{CO2} in einem ähnlichen Bereich zu dem Basis-Szenario und der Arbeit von Abu-Zhara. Der Lösungsmittelbedarf ist mit einer Menge von 2,80 m³/t_{CO2} signifikant niedriger als jener des Basis-Szenarios. Die Ursache hierfür liegt darin, dass in der rechnerischen Auslegung keine chemischen Reaktionen berücksichtigt werden und die Waschmittelmenge ausschließlich von den Beladungen der Gas- und Flüssigphase abhängig ist. Der Kühlwasserbedarf ist mit einer Gesamtmenge von 11,30 m³/t_{CO2} um mehr als die Hälfte niedriger als das modellierte Ergebnis, was auf die geringere Lösungsmittelmenge rückzuführen ist. Alle 3 Auslegungen bestätigen, dass Kondensator und Kühler den größten Bedarf an Kühlwasser besitzen.

6.2.6 Dimensionierung der Kolonnen

Die chemische Absorptionsanlage wird der Rauchgasreinigung des DO3 nachgeschaltet und vor dem Kamin integriert (siehe Abbildung 6-6).

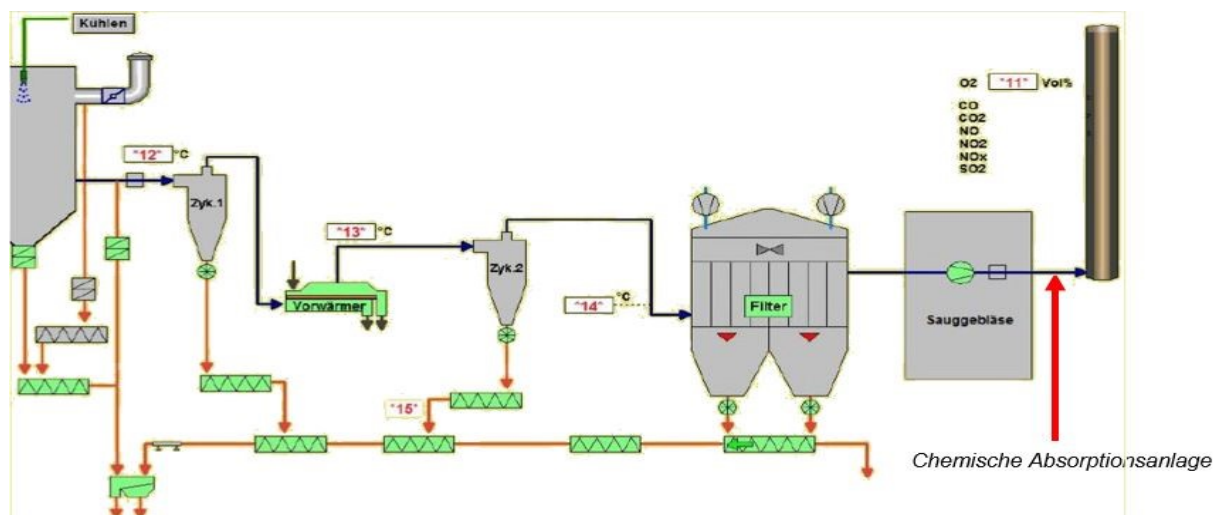


Abbildung 6-6: Position der chemischen Absorptionsanlage in der Rauchgasreinigung des DO3

Die verfügbare Fläche zur Aufstellung der Anlage ist limitiert. Eigene Abmessungen haben ergeben, dass eine Fläche in der Größe von 130m² zur Verfügung steht. Die Fläche wird von

der nördlichen Seite von einem Bach, von der südlichen Seite durch einen steilen Hang mit Wald und von der östlichen Seite durch Staubsilos begrenzt. Auf jener Fläche müssen folgende Aggregate untergebracht werden: Absorber-/ Desorberkolonne, vier Wärmetauscher (Kondensator, Kühler, Wärmetauscher „Lean/Rich“ + „Rich/RG“), zwei Pumpen („Lean“ + „Rich“), ein Verdichter und ein Vorwäscher. Unter anderem ist auch ein Lagerungsbehälter für das Lösungsmittel, eine Verdichter-Station und Lagerungsmöglichkeiten für das Produktgas und eine Pufferfläche für eventuell weitere Aggregate (z.B. Kühlwasserpumpen) zu berücksichtigen. In diesem Unterkapitel werden die Dimensionen der Absorber- und Desorberkolonne anhand der Ergebnisse des Basis-Szenarios kalkuliert.

Füllkörperschüttungen werden mit dem Konzept der Übertragungseinheiten berechnet. Die Höhe der gesamten Schüttung ergibt sich durch das Produkt der Anzahl der Übertragungseinheiten (NTU) mit der Höhe einer Übertragungseinheit (HTU). Über das Modellierungsprogramm wurden die idealen NTU-Werte für die beiden Kolonnen bestimmt. Die Absorbersäule besitzt 25, die Desorberkolonne 30 Einheiten. Der HTU-Wert lässt sich nach Formel 6-11 bestimmen, die Höhe der Schüttung nach Formel 6-12.

$$HTU = \frac{\dot{G}}{\alpha_{FK} * A_0 * k_{CO_2,g}} \quad \text{Formel 6-11}$$

$$h_{Schüttung} = HTU * NTU \quad \text{Formel 6-12}$$

\dot{G} ... gasförmiger Volumenstrom in der Kolonne [m³/h]

α_{FK} ... spezifische Austauschfläche der Füllkörper [m²/m³]

A_0 ... Grundfläche der Kolonne [m²]

$k_{CO_2,g}$... gaseitiger Stoffdurchgangskoeffizient [m/s]

Die Grundfläche der Kolonne wird nach Formel 6-13 bestimmt. Die Durchmesser der Kolonnen werden von dem Modellierungsprogramm vorgegeben:

$$A_0 = \frac{d^2 * \pi}{4} \quad \text{Formel 6-13}$$

Für die Absorberkolonne ergibt sich hierfür bei einem Durchmesser von 3,98 m folgende Grundfläche:

$$A_0 = \frac{3,98^2 * \pi}{4} = 12,43 \text{ [m}^2\text{]}$$

Als Füllkörper werden in beiden Kolonnen metallene Raschig-Ringe mit 15 mm Dimension verwendet, mit einer spezifischen Austauschfläche von 566 m²/m³. Der gaseitige Stoffdurchgangskoeffizient wurde aus der Literatur entnommen und beträgt 0,0056 m/s [76]. Die Höhe einer Übertragungseinheit berechnet sich wie folgt:

$$HTU = \frac{34924,15}{566 * 12,43 * 0,0056} = 0,246 [m]$$

Die Höhe einer Übertragungseinheit der Absorberkolonne beträgt somit rund 25 cm. Bei einer Gesamtstufenzahl von 25 ergibt sich folgende Schütthöhe:

$$h_{Schüttung} = 0,246 * 25 = 6,14 [m]$$

Für die Desorbersäule ergibt sich bei einer Fläche von 5,99 m² und einem Volumenstrom von 13394,95 m³/h ein HTU-Wert von 0,195 m. Die Höhe der Schüttung beträgt bei 30 Übertragungseinheiten demnach 5,86 m. Die Absorber-/Desorberkolonne sind in Abbildung 6-7 als grüner und violetter Zylinder visualisiert. Die verfügbare Fläche zur Erstellung der chemischen Absorptionsanlage ist links unten in der Abbildung als grau hervorgehobene Fläche dargestellt. Rechts in der Abbildung sind die einzelnen, vorgeschalteten Aggregate der Rauchgasreinigung des DO3 abgebildet.

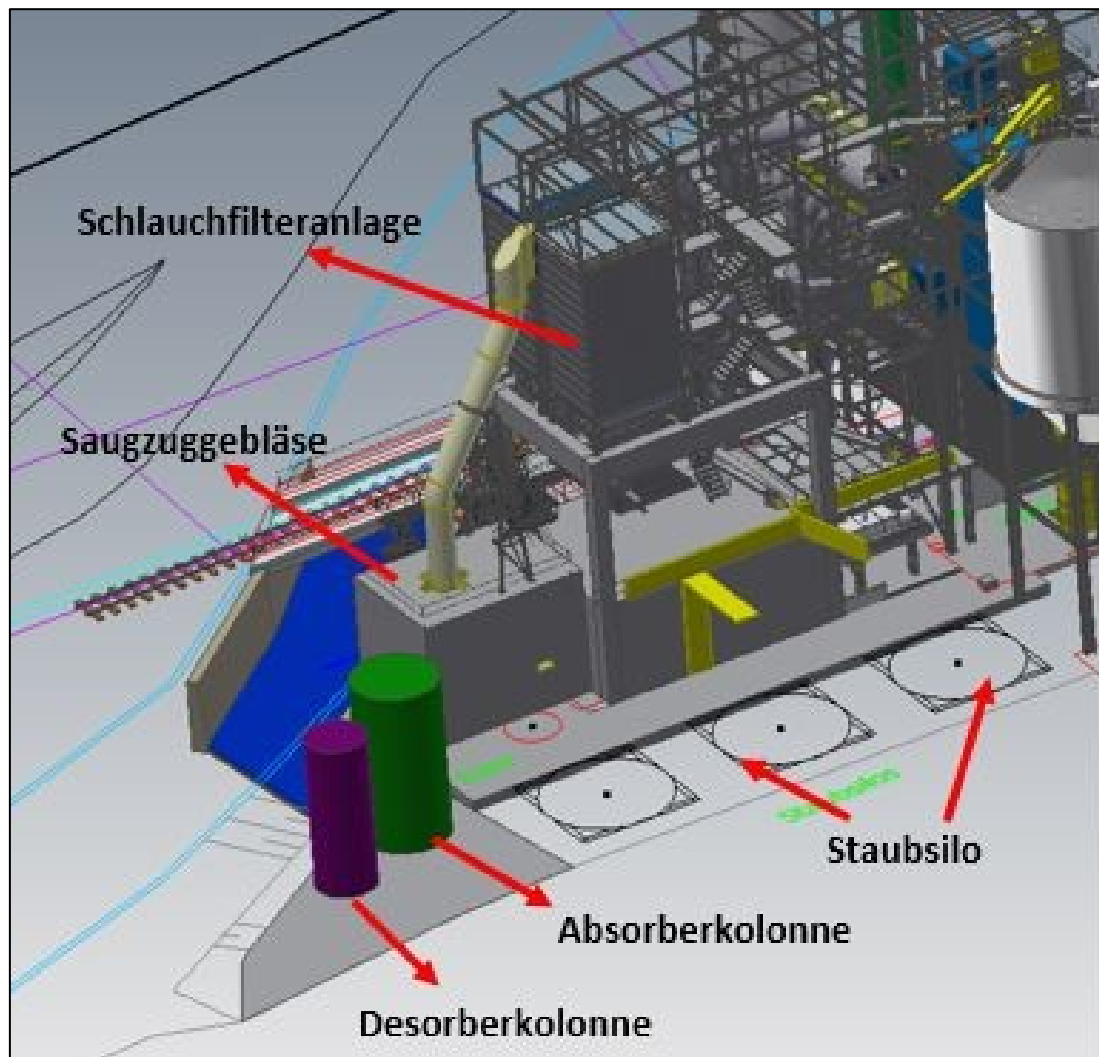


Abbildung 6-7: Visualisierung der Absorber-/Desorberkolonne auf der verfügbaren Fläche der RHI Magnesita am Standort Breitenau

7 Ökonomische Perspektive

Anhand der Ergebnisse des Basis-Szenarios aus Kapitel 6 werden die Kosten zur Errichtung und Betrieb einer chemischen Absorptionsanlage für den Langdrehrohrföfen am Standort Breitenau kalkuliert. Die hierbei ermittelten Werte sollen als grobe Orientierungswerte dienen, widerspiegeln jedoch nicht die genauen Kosten für eine chemische Absorptionsanlage, da jene vom Anlagenbauer abhängig sind. Das Ergebnis sind die Kosten je abgeschiedene Tonne CO₂. Für die ökonomische Abschätzung der Kosten wurden folgende Annahmen getroffen (siehe Tabelle 7-1).

Tabelle 7-1: Annahmen für die ökonomische Perspektive

Projektzeitraum	20	[a]
Konstruktionszeitraum	3	[a]
Instandhaltungskosten	4	[% der Inv.-Kosten]
Verfügbarkeit	7740	[h/a]
MEA-Preis	1000	[€/t _{MEA}]
Kühlwasser-Preis	0,2	[€/m ³]
Strompreis	0,12	[€/kWh]
MEA-Degeneration	1,5	[kg/t _{CO2}]
Jährliche Abscheidung	102103	[t _{CO2} /a]
Energiebedarf Regeneration	3,84	[GJ/t _{CO2}]
Preis Erdgas	0,04	[€/kWh]

7.1 Apparatkosten

Der erste Schritt zur Abschätzung der Investitionskosten besteht in der Kalkulation der Apparatkosten. Die Kosten für Wärmetauscher, Pumpen und Verdichter wurden über die Netzseite des Ingenieurbüros „Matches“ berechnet [89]. Hierfür sind die charakteristischen Werte der Apparate vonnöten, welche über das Modellierungsprogramm gegeben werden. Die Wärmetauscher (Wärmetauscher „Lean/Rich“ + „Rich/RG“, Kühler, Kondensator) werden als Rohrbündelüberträger und die Pumpen („Lean“ + „Rich“) als Kreiselpumpen angenommen. Als Material wird Kohlenstoffstahl verwendet. Die Kosten wurden in der Einheit \$ kalkuliert und auf € umgerechnet (1\$ sind 0,88€, Stand 16.08.2018).

Die Kosten für die beiden Kolonnen, Absorber und Desorber, wurden über deren Materialkosten bestimmt. Dafür musste in einem ersten Schritt das Volumen der Kolonnen bestimmt werden. Die Dimensionen sind in Unterkapitel 6.2.6 gegeben. Die Kolonnen werden als geschlossene Hohlzylinder mit einer Wanddicken von 10 cm angenommen. Das Volumen für den Hohlzylinder bestimmt sich nach Formel 7-1, jenes von Boden und Decke jeweils nach Formel 7-2. Zusätzlich zum Volumen des Hohlzylinders wird eine Toleranz (T) einkalkuliert, welche den Sumpf am Boden und eine Gegenwaschanlage am oberen Ende der Kolonne berücksichtigt.

Die Toleranz wird mit einem Aufschlag von 25% der Schütthöhe angenommen. Das Gesamtvolumen der Kolonne ergibt sich durch die Summe der jeweiligen Volumina (siehe Formel 7-3).

$$V_{\text{Hohlzylinder}} = \frac{(D^2 - d^2) * \pi}{4} * h_{\text{Schüttung}} * T \quad \text{Formel 7-1}$$

$$V_{\text{Boden}} = V_{\text{Decke}} = \frac{D^2 * \pi}{4} * w_D \quad \text{Formel 7-2}$$

$$V_{\text{ges}} = V_{\text{Hohlzylinder}} + V_{\text{Boden}} + V_{\text{Decke}} \quad \text{Formel 7-3}$$

D ... Außendurchmesser

d ... Innendurchmesser

w_D ... Wanddicke

h ... Höhe

T ... Toleranz

Für die Absorberkolonne ergeben sich somit folgende Volumina:

$$V_{\text{Hohlzylinder,Abs}} = \frac{(3,98^2 - 3,78^2) * \pi}{4} * 6,14 * 1,25 = 9,35 \text{ [m}^3\text{]}$$

$$V_{\text{Boden,Abs}} = V_{\text{Decke,Abs}} = \frac{3,98^2 * \pi}{4} * 0,1 = 1,24 \text{ [m}^3\text{]}$$

$$V_{\text{ges,Abs}} = 9,35 + 1,24 + 1,24 = 11,84 \text{ [m}^3\text{]}$$

Als Material für die beiden Kolonnen wird Edelstahl (1.4401) angenommen. Das Gesamtvolumen wird anschließend über die Dichte von Stahl (ρ_{Stahl}) auf das Gesamtgewicht der Kolonne umgerechnet (siehe Formel 7-4).

$$m_{\text{ges}} = \rho_{\text{Stahl}} * V_{\text{ges}} \quad \text{Formel 7-4}$$

Für die Absorberkolonne ergibt sich somit ein Gesamtgewicht von:

$$m_{\text{ges,Abs}} = 7900 * 11,84 = 93526 \text{ [kg]} = 93,526 \text{ [t]}$$

Der Stahlpreis beträgt 3500 € pro Tonne [90]. Dadurch kann der Preis für die leere Kolonne berechnet werden. Um die verschiedenen Einbauten in der Kolonne zu berücksichtigen (Füllkörper, Stufenböden, ...) wird ein nochmaliger Aufschlag von 50% dazugegeben. Die Kosten einer Kolonne ergeben sich nach Formel 7-5.

$$k = m_{\text{ges}} * \frac{\text{Preis}}{t_{\text{Stahl}}} * E \quad \text{Formel 7-5}$$

Somit ergibt sich für die Absorbersäule ein Gesamtpreis von:

$$k_{Abs} = 93,526 * 3500 * 1,5 = 491.011 \text{ [€]}$$

Für die Desorbersäule ergibt sich bei einem Gesamtvolumen von 7,33 m³ Kosten in Höhe von 303.498 €. In Tabelle 7-2 sind die geschätzten Kosten für die jeweiligen Apparate gelistet. Es ergeben sich Apparatekosten in der Höhe von rund 2,2 Mio. €. Die teuerste Apparatur hierbei ist mit 22% die Absorbersäule, die Kosten für Desorberkolonne, Vorwäscher und Verdichter liegen in einen ähnlichen Bereich von rund 14% an den Gesamtkosten.

Tabelle 7-2: Apparatekosten

Art der Ausrüstung	Kosten [€]
Vorwäscher	282.661
Wärmetauscher "Lean/Rich"	149.718
Wärmetauscher "Rich/RG"	124.936
Pumpe "Rich"	82.777
Pumpe "Lean"	82.777
Verdichter	305.702
Kondensator	82.435
Kühler	55.911
Absorber	491.011
Desorber	303.948
Reboiler	270.010
Summe	2.231.876

Es muss angemerkt werden, dass es sich hierbei nicht um alle notwendigen Aggregate der Absorptionsanlage handelt, sondern nur um diejenigen welche in der Simulation von Unterkapitel 6.2 berücksichtigt wurden. Neben den angeführten Aggregaten sind beispielsweise noch ein Lagerungsbehälter für das Lösungsmittel, Pumpen zur Förderung des Kühlwassers oder eine Gegenwaschanlage für den Absorber vonnöten. Zudem bedarf es eine aufwendige Verdichtung, Kühlung und eventuell eine Abscheidung von Nebenkomponenten des Produktgases, wodurch weitere Kosten entstehen würden.

7.2 Investitionskosten

Der Investitionsaufwand zur Errichtung der chemischen Absorptionsanlage setzt sich aus folgenden Positionen zusammen [91]:

- Ausrüstung
- Rohrleitungen und Armaturen
- Mess- und Regeltechnik
- Elektrotechnische Einrichtungen
- Stahlkonstruktionen
- Bau inkl. Bauaufsicht
- Montage inkl. Montageüberwachung
- Ersatzteile

- Personaleinschulung und Inbetriebnahme
- Lizenz und Engineering
- Abwicklung, Baustelle, Abnahme

Um diese Investitionsaufwendungen abschätzen zu können wird die Vorkalkulation mittels Zuschlagsfaktoren angewandt. Voraussetzung für diese Kalkulationsform sind die Daten über Kosten der installierten Apparate und Maschinen. Es wird differenziert zwischen Lang- und Chilton-Faktoren:

7.2.1 Lang-Faktoren

Aus Kostenanalysen zahlreicher gebauter Anlagen wurden Zuschlagsfaktoren ermittelt, welche es erlauben, ausgehend von den Kosten der Apparate und Maschinen, die Investitionskosten von Prozessanlagen innerhalb der Anlagengrenzen zu bestimmen. Diese Zuschlagsfaktoren sind abhängig von der Art der Anlage. Die Lang-Faktoren unterscheiden folgende 3 Typen, je nach dem Aggregatzustand von Rohstoff und Produkt [91]:

- Fest (Faktor 3,1)
- Fest-Flüssig (Faktor 3,63)
- Flüssig-Flüssig (4,74)

Die Kosten der Grundausrüstung werden mit 100% angenommen. Abhängig vom Typ der Anlage ergeben sich die Gesamtkosten der Prozessanlage durch Multiplikation mit einem Faktor. Im Falle der chemischen Absorption liegt ein flüssig-flüssig System vor. Daher müssen die Kosten der Grundausrüstung mit einem Faktor von 4,74 multipliziert werden um zu den Gesamtkosten zu gelangen. Mit den kalkulierten Apparatkosten aus dem Unterkapitel 7.1 würden die Investitionskosten folgenden Betrag annehmen:

$$\text{Investitionskosten} = 4,74 * \text{Apparatkosten} = 4,74 * 2.231.876 = 10.579.094 \text{ [€]}$$

7.2.2 Chilton-Faktoren

Die Kalkulation anhand der Lang-Faktoren ist eine grobe Vorkalkulation und es wurden durch Chilton weitere Kalkulationsgrundlagen geschaffen, die im Prinzip auf den Lang-Faktoren beruhen. Hierbei werden individuelle Zuschläge zu den Kosten der Grundausrüstungen gegeben. In Tabelle 7-3 sind die Investitionskosten der Absorptionsanlage anhand von Chilton-Faktoren gerechnet. Auf der Position 1 werden die kalkulierten Apparatkosten von Unterkapitel 7.1 eingesetzt. Es ergeben sich Gesamt-Investitionskosten von rund 11 Mio. €.

Tabelle 7-3: Kalkulation der Investitionskosten anhand von Chilton-Faktoren

Position	Faktor	Benutzer %-Anteil	Kosten [€]
1. Apparatkosten			2.231.876
2. Apparate installiert	115 % von Pos.1	115	2.566.658

3. Rohrleitungen <i>Anlagentyp: flüssig</i>	10-30 % von Pos.2	30	769.997
4. Instrumentierung <i>Umfang automat. Steuerungen: weitgehend</i>	10-15% von Pos.2	15	384.999
5. Gebäude und Baukonstruktion <i>Anlagentyp: Freianlage & Gebäude</i>	20-60% von Pos.2	40	1.026.663
6. Versorgungs- und Servicebetrieb <i>Umfang: geringe Ergänzungen</i>	0-5% von Pos.2	2,5	64.166
7. Anschlussleitungen <i>durchschnittlicher Umfang: mittel</i>	5-15% von Pos.2	10	256.666
8. Summe der technischen Einrichtungen	Summe Pos.2-7		5.069.149
9. Engineering und Bau <i>Schwierigkeitsgrad: normal</i>	20-35% von Pos.8	30	1.520.745
10. Beträge für Unvorhergesehenes <i>Anlagentyp: mögliche Änderungen</i>	20-30% von Pos.8	25	1.267.287
11. Größenfaktor <i>Größe: groß</i>	0-5% von Pos.8	5	253.457
Anlageninvestition			8.110.639
	%-Anteil der Anlageninvestition	Benutzer %-Anteil	Kosten [Mio. €]
Anlageninvestition	100	100	8.110.639
IBN-Kosten + MEA-Kosten	8-10	10	811.064
Working Investment	12-28	25	2.027.660
Gesamt-Investitionskosten			10.949.363

7.3 Betriebskosten

Die Betriebskosten umfassen zwei Hauptkategorien:

- Die Produktionskosten, welche sich aus Betrieb, Wartung, Erdgas, Kühlwasser, Chemikalien, Personal und lokalen Steuern zusammensetzen. Jene Kosten sind teilweise abhängig von der jährlich abgeschiedenen Menge CO₂.
- Die allgemeinen Ausgaben, einschließlich der Kosten für Forschung und Entwicklung, Verwaltung und Vertrieb.

In

Tabelle 7-4 sind die jährlichen Betriebskosten für die Absorptionsanlage kalkuliert. Es ergeben sich jährliche Betriebskosten in Höhe von rund 6,7 Mio. €. Davon entfallen allein 65% der Kosten für Erdgas, welches für die thermische Energiebereitstellung im Reboiler genutzt wird. In den ersten Betriebsjahren sind zudem zusätzliche Betriebskosten zu erwarten, beispielsweise durch den Betrieb einer Pilotanlage, durch Schulungen oder durch eventuelle Ineffizienzen der Anlage.

Tabelle 7-4: Jährliche Betriebskosten

Position	Faktor	Benutzer %-Anteil	Kosten [€]
Produktionskosten (PK)			6.322.549
Fixkosten			192.835
Steuer	1-4% Anl.Inv.	2	128.557
Versicherung	0,5-1% Anl.Inv.	1	64.278
Direkte Betriebskosten			5.766.466
Erdgas	0,04 €/kWh		4.358.295
Strom	0,12 €/kWh		35.692
Kühlwasser	0,2 €/m ³		540.514
MEA-Makeup	1,5 kg/ tCO ₂		153.155
Instandhaltung (M)	1-10% Anl.Inv.	4	257.113
Betriebslabor (OL)	2 Jobs per Schicht	45 €/h	348.300
Personal	15% M	15	38.567
Labor-Gebühren	10-20% OL	10	34.830
Indirekte Betriebskosten	50-70% (M+OL)	60	363.248
Gemeinkosten			399.985
Administrative Kosten	15-20% OL	15	52.245
Vertrieb und Vermarktung	2-20% PK	0,5	31.613
R&D - Kosten	2-15% PK	5	316.127
Betriebskosten			6.722.534

7.4 Kosten pro abgeschiedener Tonne CO₂

Die Kosten je abgeschiedener Tonne CO₂ können nach Formel 7-6 berechnet werden:

$$P = \frac{\text{Betriebskosten} + \text{jährliche Abschreibung}}{\text{jährlich abgeschiedene Menge an CO}_2} \quad \text{Formel 7-6}$$

Die jährliche Abschreibung ergibt sich hierbei aus den Investitionskosten dividiert durch die Abschreibungsdauer, bzw. den Projektzeitraum (siehe Tabelle 7-1). Es ergibt sich eine jährliche Abschreibung von:

$$\text{jährliche Abschreibung} = \frac{\text{Investitionskosten nach Chilton}}{\text{Abschreibungsdauer}} = \frac{10.949.363}{20} = 547.468 \text{ [€]}$$

Somit ergeben sich folgende Kosten pro abgeschiedener Tonne CO₂:

$$P = \frac{6.722.534 + 547.468}{102.103} = 71 \left[\frac{\text{€}}{t_{CO_2}} \right]$$

In der Literatur werden für die Zementindustrie mittels chemischer Absorption (vergleiche Unterkapitel 3.4.1) CO₂-Vermeidungskosten in einen Bereich von 50–100 €/t_{CO₂} (ohne Transport und Speicherung) angegeben. Dies kann als Referenzwert herangezogen werden, da die Prozessgase der Zementindustrie mit jener der Feuerfestproduktion vergleichbar sind. In Abbildung 7-1 werden die Hauptkostenfaktoren mit deren Anteil an den CO₂-Kosten pro Tonne abgebildet.

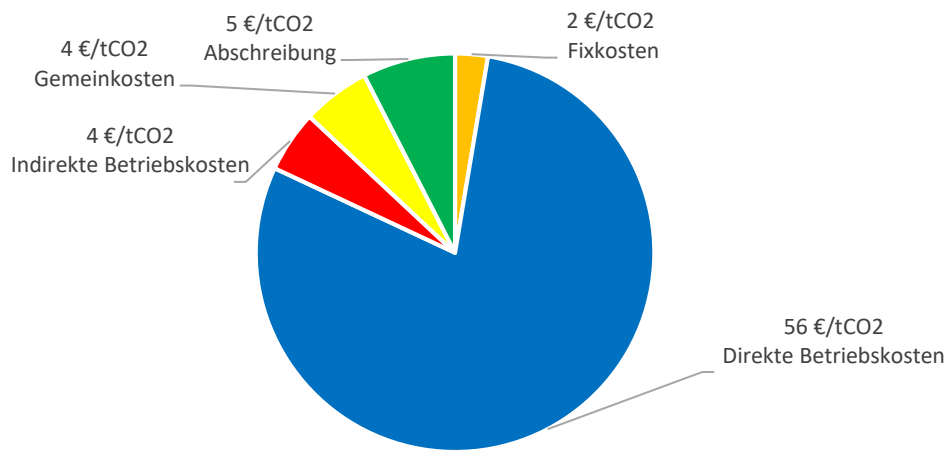


Abbildung 7-1: Zusammensetzung der Kosten pro abgeschiedene Tonne CO₂

Der größte Kostenfaktor entsteht durch die direkten Betriebskosten mit einem Anteil von 56 €/t_{CO₂}. Die anderen Kostenfaktoren finden sich in einen ähnlichen Bereich von 2- 5 €/t_{CO₂} wieder. In Abbildung 7-2 werden die direkten Betriebskosten im Detail betrachtet.

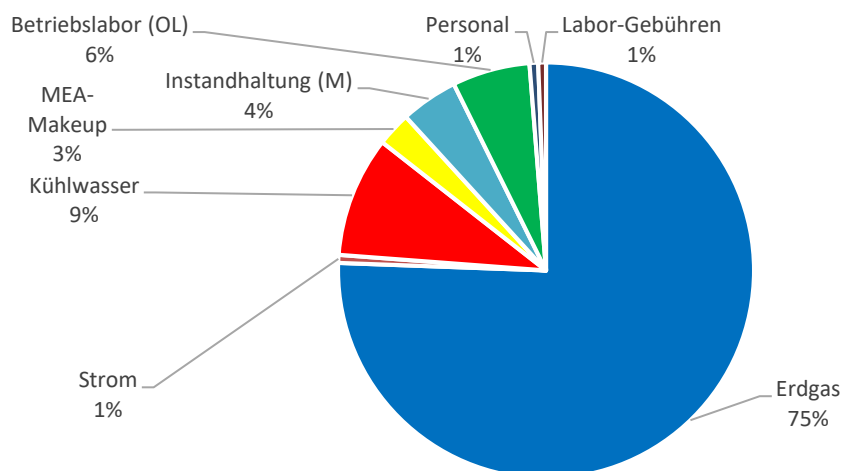


Abbildung 7-2: Direkte Betriebskosten im Detail

75% der direkten Betriebskosten sind alleine abhängig von Erdgaspreis. Somit werden die Kosten pro abgeschiedener Tonne CO₂ zu 60% von der thermischen Energiebereitstellung bestimmt. In Abbildung 7-3 ist der Einfluss des Erdgaspreises auf die Kosten pro abgeschiedene Tonne CO₂ visualisiert. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Vermeidungskosten vom Erdgaspreis. Bei einem Preis von 0,02 €/kWh würden die Abscheidekosten einen Wert von rund 49 €/t_{CO2} erreichen, bei einer Steigerung des Erdgaspreises auf 0,07 €/kWh jedoch einen Wert von über 100 €/t_{CO2} annehmen.

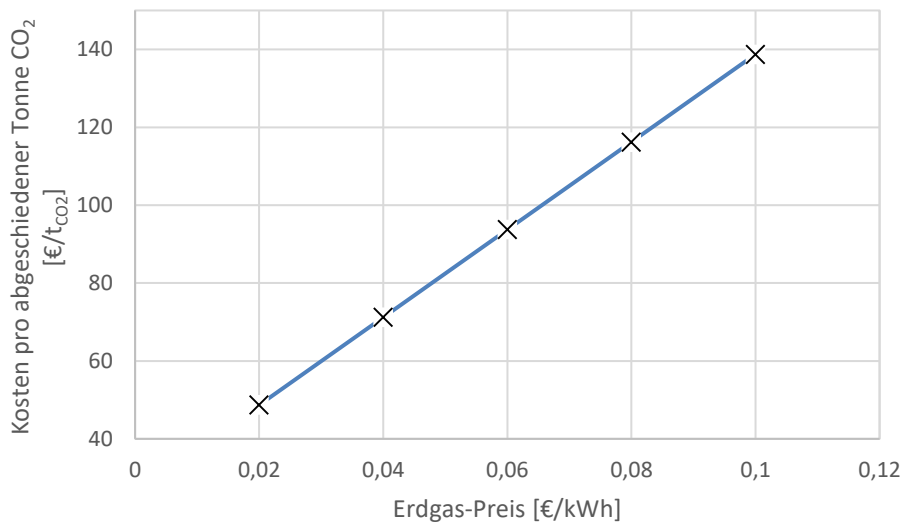


Abbildung 7-3: Sensitivitätsanalyse – Einfluss des Erdgaspreises auf die Kosten pro abgeschiedene Tonne CO₂

7.5 Optionale Annahmen

In diesem Unterkapitel werden unterschiedliche Annahmen getroffen bzw. alternative Szenarien definiert und deren Auswirkungen auf die Modellierung und Kosten der chemischen Absorptionsanlage dargestellt.

7.5.1 Veränderte Energiekosten und Projektzeitraum

In einem Alternativ-Szenario wurden zum Basis-Szenario unterschiedliche Annahmen für die chemische Absorptionsanlage getroffen (siehe Tabelle 7-5). Dabei wurde der Erdgas- und Strompreis mit 0,02 €/kWh und 0,06 €/kWh (ursprünglich 0,04 und 0,12 €/kWh) und die Amortisationsdauer mit 7 Jahren (urspr. 20 Jahre) angenommen. Die veränderten Annahmen zum Basis-Szenario sind in nachfolgender Tabelle fett markiert.

Tabelle 7-5: Annahmen für das Alternativ-Szenario „Veränderte Energiekosten und Projektzeitraum“

Projektzeitraum	7	[a]
Konstruktionszeitraum	3	[a]
Instandhaltungskosten	4	[% der Inv.-Kosten]
Verfügbarkeit	7740	[h/a]
MEA-Preis	1000	€/t

Kühlwasser-Preis	0,20	[€/m ³]
Strompreis	0,06	[€/kWh]
MEA-Degeneration	1,50	[kg/tCO ₂]
Jährliche Abscheidung	102103	[tCO ₂ /a]
Energiebedarf Regeneration	3,84	[GJ/tCO ₂]
Preis Erdgas	0,02	[€/kWh]

Es ergeben sich Abscheidekosten in Höhe von 58€/tCO₂. Größter Kostenträger ist analog zum Basis-Szenario wiederum Erdgas für die Energiebereitstellung mit einem Anteil von 60% (35€/tCO₂). Der zweitgrößte Faktor ist die Abschreibung mit 15€/tCO₂ (~26%). In Abbildung 7-4 werden die Hauptkostenfaktoren und deren Anteil an den CO₂-Kosten pro Tonne abgebildet.

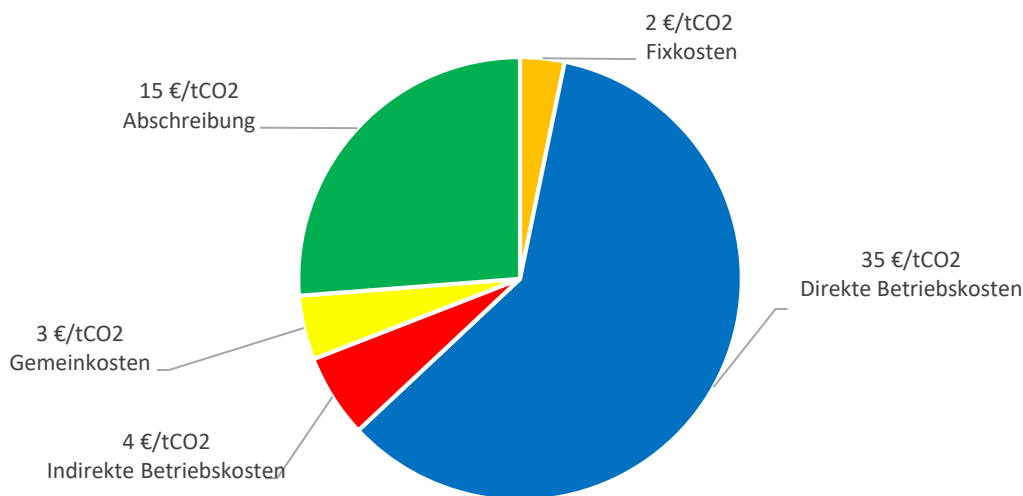


Abbildung 7-4: Kostenstruktur pro Tonne CO₂ für das Alternativ-Szenario „Veränderte Energiekosten und Projektzeitraum“

7.5.2 Energierückgewinnung aus Rauchgas

Um den thermischen Energiebedarf im Reboiler zu reduzieren, könnte theoretisch der Energiegehalt des austretenden Rauchgases aus dem Langdrehrohrföfen genutzt werden. Nach dem Brennröhr des Drehföfens gelangt das Rauchgas in die Rauchgaskammer, wo es im normalen Prozessverlauf mittels Kühlwasser von ca. 630°C auf etwa 420°C abgekühlt wird. Dies entspricht einer gesamten Energiemenge von 11,15 GJ/h, welche stündlich mittels Kühlwasser abgeführt werden muss. Wird jene Leistung stattdessen zur Bereitstellung des thermischen Energieverbrauchs im Reboiler über einen Wärmetauscher genutzt, so könnten bei einem erforderlichen Bedarf von 44,78 GJ/h theoretisch ca. 25% eingespart werden. Damit würde sich ein neuer Energiebedarf von 2,88 GJ/tCO₂ ergeben und infolge Abscheidekosten von einer Tonne CO₂ für das Basis-Szenario zu 60 €/tCO₂ und für das Alternativ-Szenario zu 53 €/tCO₂. Hierfür sind jedoch bauliche Eingriffe in den existierenden Prozess vonnöten, welche zusätzliche Kosten verursachen würde. Zudem sind das Design und der Betrieb eines Heißgaswärmetauschers für die staubbeladenen Abgase aus dem Drehrohrföfen äußerst schwierig.

7.5.3 Einbindung des aus der Energiebereitstellung entstehenden CO₂

Im Basis-Szenario werden 3,84 GJ/t_{CO₂}, bzw. 44,78 GJ/h zur Energiebereitstellung benötigt. Als Energiequelle wird Erdgas (95% CH₄, 5% H₂) angenommen, welches mit Luft verbrannt wird. Um die erforderlichen Energiemenge zur Verfügung stellen zu können, wird eine Gesamtmenge an Erdgas von 815,84 kg/h benötigt. Es wird angenommen, dass die komplette Energiemenge aus der Verbrennung an den Reboiler abgegeben wird. Die Rauchgase aus der Energiebereitstellung werden anschließend mit den Rauchgasen aus dem Langdrehrohrföfen gemischt. Somit verändert sich die Zusammensetzung des Rauchgases, welches in der CO₂-Abscheidungsanlage behandelt wird. Die Menge und Zusammensetzung des Rauchgases aus der Erdgas-Verbrennung und aus dem Langdrehrohrföfen und die der Mischung der Rauchgase („Mix“) ist in Tabelle 7-6 visualisiert.

Tabelle 7-6: Menge und Zusammensetzung der Rauchgase

	Erdgas-RG	Rauchgas	Mix-RG
H ₂ O [Vol.-%]	10%	14%	12%
CO ₂ [Vol.-%]	5%	20%	14%
CO [Vol.-%]	0%	0%	0%
N ₂ [Vol.-%]	75%	62%	67%
O ₂ [Vol.-%]	10%	4%	7%
Massenstrom [kg/h]	29666	43568	73235

Der Massenstrom im Mix-RG erhöht sich von ursprünglichen 43568 kg/h auf eine Gesamtmenge von 73235 kg/h, was insgesamt einer Steigerung von 68 % entspricht. Die CO₂-Menge im Rauchgas steigert sich um 17,2% von 12950,68 kg/h zu 15174,14 kg/h. Um diese erhöhte CO₂-Menge in der chemischen Absorptionsanlage zu 90% abscheiden zu können ist ein erhöhter Lösungsmittelbedarf von 201,42 m³/h (gegenüber ursprünglich 171,10 m³/h; Steigerung 17,7%) erforderlich. Aufgrund der höheren Lösungsmittelmenge ist ein erhöhter Energiebedarf von 52,09 GJ/h (Steigerung 14%) vonnöten. Der Kühlwasserbedarf für die unterschiedlichen Kühlaggregate vermehrt sich von 308,51 m³/h auf 389,62 m³/h (Steigerung 26,6%).

Durch die erhöhte Rauchgasmenge sind die Apparaturen der chemischen Absorptionsanlage dementsprechend größer zu dimensionieren. Dafür wurden folgende Annahmen getroffen. Aufgrund der erhöhten Lösungsmittelmenge werden die Anlagenkosten (siehe Tabelle 7-2) mit einem zusätzlichen Aufschlag von 15% angenommen. Um den erhöhten Kühlwasser- und Energiebedarf (für Reboiler und Pumpen) zu kompensieren werden die Betriebskosten (siehe

Tabelle 7-4) mit einem zusätzlichen Faktor von 14% angenommen. Es ergeben sich dadurch neuerliche Abscheidekosten in Höhe von 82 €/t_{CO₂}.

7.5.4 Erhöhte CO₂-Konzentration im Rauchgas

Es wird angenommen, dass die Verbrennung im Langdrehrohrföfen mit einem erhöhten Sauerstoffanteil erfolgt und dass sich somit der Stickstoffmenge im Rauchgas zu 50% reduziert.

Die CO₂-Konzentration im Abgas steigert sich von ursprünglichen 20,24% (siehe Tabelle 6-2) zu 29,26% (siehe Tabelle 7-7).

Tabelle 7-7: Zusammensetzung des Rauchgases mit verminderten Stickstoffanteil

Zusammensetzung	Anteil [Vol.%]	Molenstrom [kmol/h]
CO ₂	29,26	294,27
CO	0,03	0,27
N ₂	44,54	447,91
O ₂	5,50	55,34
H ₂ O	20,67	207,83
m _{Rauchgas,feucht}	100,00	1005,62

Die spezifischen Werte zur Abscheidung einer Tonne CO₂ des Basis-Szenarios bleiben konstant. Durch die Verminderung des Rauchgasstromes verändern sich die Dimensionen der Apparaturen der chemischen Absorptionsanlage. Der Durchmesser der Absorber-/Desorberkolonne vermindert sich von ursprünglichen 3,98m und 2,76m zu 3,49m und 2,46m. Durch Berücksichtigung des reduzierten Rauchgasstromes und bei angenommener unveränderter, theoretischer Stufenanzahl ergeben sich Schütthöhen für Absorber-/Desorbersäule zu 7,47m und 6,98m. Dadurch ergibt sich eine Reduktion der Stahlmenge aufgrund der geringeren Baugröße der Kolonnen und somit in Folge geringere Anlagenkosten und Abschreibung. Es resultieren Abschreibungskosten in Höhe von 519.509 € und somit in Folge Abscheidekosten für eine Tonne CO₂ zu 70 €/t_{CO2}.

7.5.5 Nachverbrennung von MEA im Reingas

Im Reingas befindet sich ein MEA-Anteil von 0,02%, bzw. eine Menge von 428,94 mg/m³ (bezogen auf den trockenen Abgasstrom). Der vorgegebene Grenzwert von 20 mg/m³ wird somit deutlich überschritten. Es ist daher nach der Absorbersäule die Integration einer Gegenwaschanlage erforderlich, um den MEA-Gehalt im gereinigten Abgas unterhalb des Grenzwertes zu reduzieren. In der Auslegung von Abu-Zhara wird ein spezifischer Kühlwasserbedarf für eine Gegenwaschanlage mit 0,02 m³/t_{CO2} angegeben [87]. Die Kosten einer Gegenwaschanlage wurden in der Modellierung und ökonomischen Bewertung des Basis-Szenarios nicht berücksichtigt.

Alternativ könnte das Reingas als Sekundärluft im Langdrehrohrofen genutzt werden um den MEA-Anteil in jenem Gas zu verbrennen (Flammpunkt zwischen 55 und 100 °C, Zündtemperatur 410 °C [74]). Somit würde sich die Notwendigkeit einer Gegenwaschanlage und einem damit einhergehenden, zusätzlichen Bedarf an Kühlwasser erübrigen. Die Kosten könnten somit theoretisch reduziert werden, jedoch ist zu beachten, dass eine Rückführung die Zusammensetzung der Sekundärluft verändern würde. Im Besonderen würde sich der Sauerstoffanteil zur Verbrennung des Erdgases vermindern, da das Reingas einen O₂-Anteil von 3,98% besitzt (siehe Tabelle 6-7).

7.6 Fazit

Für die Realisierung einer chemischen Absorptionsanlage für den Langdrehrohrofen am Standort Breitenau sind zwei Faktoren von essentieller Bedeutung:

- Preise für die Emissionszertifikate nach dem europäischen Emissionshandelsystem
- Verwendung des Produktgases CO₂

Ein Emissionszertifikat ist ein Zertifikat, welches zur Emission von einer Tonne Kohlenstoffdioxidäquivalent in einer bestimmten Handelsperiode berechtigt. Das Ziel des europäischen Emissionshandelsystems ist die Schaffung eines Systems für den Handel mit Treibhausgasemissionszertifikaten, um auf kosteneffiziente und wirtschaftlich effiziente Weise Treibhausgasemissionen zu verringern [92]. Die Preise für Emissionszertifikate liegen zurzeit in einer Höhe von 20,05 €/t_{CO₂} (Stand 24.08.2018 [93]). Eine Voraussetzung um eine chemische Absorptionsanlage wirtschaftlich betreiben zu können ist, dass die Kosten der CO₂-Abscheidung, für das Basis-Szenario mit 71 €/t_{CO₂} angegeben, unterhalb den Kosten für die ansonsten benötigten Emissionszertifikaten liegen. Es ist jedoch juristisch zu klären, ob eine Abscheidung des CO₂ aus den Prozessgasen äquivalent ist zur Vermeidung von CO₂ gemäß dem Emissionhandelsgesetzes und somit der Erwerb von Emissionszertifikate dementsprechend minimiert werden kann.

Das Produktgas CO₂ aus der Absorptionsanlage kann in physikalischen, chemischen und biologischen Anwendungsverfahren (siehe Kapitel 4) genutzt werden. Abgesehen von den biologischen Nutzungspfaden ist für den Großteil der Anwendungsmöglichkeiten eine zusätzliche Aufkonzentration des CO₂-Anteils im Produktgas und somit eine Abscheidung von Nebenkomponenten (Sauerstoff, Stickstoff, Wasser) vonnöten. Nach der Absorptionsanlage ist eine Verdichter-Station essentiell um das CO₂ in den flüssigen Zustand zu überführen und somit leichter transportierfähig zu machen. Die Installation einer Verdichter-Station erhöht die Investitionskosten um 20-25% (vgl. [94]). Der Marktpreis für reines CO₂ liegt zwischen 10 und 80 €/t [7]. Die Preisspanne rührt von den unterschiedlichen Transportsystemen her. Die niedrigen Preise sind nur bei Transport via Pipeline oder Schiff zu realisieren und bedürfen einer großen Abnahmemenge. Am Standort Breitenau ist theoretisch der Transport via Bahn, LKW oder auch Pipeline realisierbar, wobei letzteres die größten Investitions- und Instandhaltungskosten hervorrufen würde. Das Produktgas CO₂ könnte aufgrund der hohen Kosten für Abscheidung und Transport nur im oberen Preissegment angeboten werden können, jedoch wäre im Vorhinein eine Marktstudie unerlässlich wie hoch der Bedarf an CO₂ ist und in welchen Mengen er gebraucht wird.

8 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Auslegung einer Anlage zur gezielten Abtrennung von CO₂ aus den Rauchgasen der Feuerfestproduktion am Standort der RHI Magnesita in Breitenau. Der Fokus hierbei richtete sich auf die Prozessgase des Langdrehrohrofens. In einem ersten Schritt wurde eine umfassende Literaturrecherche über den Stand der Technik zur Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasen erhoben, mit dem Ziel, eine geeignete Abscheidetechnologie für die Prozessgase des Langdrehrohrofens zu eruieren. Zudem wurden unterschiedliche chemische, physikalische und biologische Anwendungsmöglichkeiten zur Verwertung von CO₂ evaluiert. Basierend auf dieser Literaturrecherche ist die chemische Absorption (Wäsche) in einer Post-Combustion-Verfahrensrouten die geeignetste Technologie, da diese sich vorteilhaft in den bestehenden Prozess integrieren lässt und zudem eine hohe Anwendungsreife aufgrund zahlreicher Erfahrungen aus vielfältigen Einsatzgebieten besitzt. Die Auslegung der chemischen Absorptionsanlage erfolgte mithilfe einer Prozesssimulationssoftware, ergänzend wurde eine rechnerische Auslegung mit idealisierten Annahmen vorgenommen, um Einzelergebnisse der Simulation auf Plausibilität zu überprüfen.

Das Prozessgas aus dem Langdrehrohrföfen besitzt einen CO₂-Anteil von 20,24 Vol.-% bei einer gesamten Rauchgasmenge von rund 43 Tonnen Abgas pro Stunde. Als Vorgabe für die Simulation soll der CO₂-Gehalt im Abgas um 90% reduziert werden, als Lösungsmittel wurde eine 30Gew.-% MEA-Lösung in Wasser sowie eine Eintrittstemperatur des Kühlwassers von 10°C angenommen. Über die Prozesssimulationssoftware wurden folgende Ergebnisse erzielt: das Lösungsmittel tritt mit einer Beladung von 0,508 mol_{CO₂}/mol_{MEA} in den Desorber ein und wird dort zu 61% regeneriert. Dabei wird das Fünffache an Lösungsmittel (MEA) im Vergleich zur Prozessgasmenge benötigt, um die vorgegebene Menge an CO₂ zu absorbieren. Der Waschmittelbedarf pro Tonne CO₂ beträgt 14,63 m³/t_{CO₂}. Zur Abscheidung einer Tonne CO₂ im Desorber ist ein gesamter thermischer Energieaufwand von 3,84 GJ/t_{CO₂} notwendig. Dieser Wert wird durch die Literatur und die rechnerische Auslegung mit idealisierten Annahmen bestätigt. Für die Kühlung in der chemischen Absorptionsanlage ist Kühlwasser im Ausmaß von 26,47 m³/t_{CO₂} erforderlich, welches vor allem zur Abkühlung des Lösungsmittels und des Produktstroms CO₂ benötigt wird. Die Absorber-/Desorbersäule werden als Füllkörperkolonnen (Raschig-Ringe) angenommen und besitzen einen Durchmesser von 3,98 m/ 2,76 m bei einer Schütthöhe von 6,14 m/ 5,86 m.

Die Kosten der gesamten Anlage (Absorber-Desorberkolonne, Pumpen, Wärmetauscher, Vorwäscher und Verdichter), exklusive der Apparatur zum Verdichten des Produktgases, wurden mit einem Wert von 2,23 Mio. € abgeschätzt. Auf Basis von Chilton-Faktoren wurden die Investitionskosten der Gesamtanlage kalkuliert und belaufen sich auf rund 11 Mio. €. Die jährlichen Betriebskosten liegen um die 6,7 Mio. €, wobei etwa 75% dieser Kosten auf Erdgas entfallen, welches zur thermischen Energiebereitstellung verwendet wird. Bei einer angenommenen Abschreibungsdauer von 20 Jahren ergeben sich rechnerisch Gesamtkosten in Höhe von 71 € für die Abscheidung einer Tonne CO₂. In der Literatur werden für die Zementindustrie

Abscheidekosten in einem Bereich von 50–100 €/t_{CO2} (ohne Transport und Speicherung) angegeben. Dies kann als Referenzwert herangezogen werden, da die Prozessgase der Zementindustrie mit jener der Feuerfestproduktion vergleichbar sind.

In einem Alternativ-Szenario wurden für eine Abreibungsdauer von 7 Jahren und einem Erdgaspreis von 0,02€/kWh Abscheidekosten in Höhe von 58 €/t_{CO2} kalkuliert. Um den thermischen Energiebedarf im Reboiler zu reduzieren, könnte der Energiegehalt des austretenden Rauchgases aus dem Langdrehrohrföfen genutzt werden. Dadurch würde sich ein neuer Energiebedarf von 2,88 GJ/t_{CO2} ergeben und infolge Abscheidekosten von einer Tonne CO₂ für das Basis-Szenario zu 60 €/t_{CO2} und für das Alternativ-Szenario zu 53 €/t_{CO2}.

Die Reduzierung des Stickstoffanteils im Rauchgas um 50% vermindert die Durchmesser der Absorber-/Desorbersäule zu 3,49m und 2,46m bei einer Schütthöhe von 7,47m und 6,98m. Durch die Reduktion der Baugröße der Kolonnen ergeben sich in Folge geringere Anlagenkosten. Die Vermeidungskosten für eine Tonne CO₂ belaufen sich auf 70 €/t_{CO2}.

Durch die Einbindung der entstehenden Rauchgase aus der Energiebereitstellung (für den Reboiler) in der Rauchgasreinigung ergibt sich eine Steigerung des zu behandelnden Rauchgases zu 68%. Die CO₂-Menge im Abgas steigert sich um 17,2% und erfordert eine größere Dimensionierung der einzelnen Aggregate der chemischen Absorptionsanlage, bei gleichzeitig höheren Betriebskosten. Es ergeben sich dadurch geschätzte Abscheidekosten in Höhe von 82 €/t_{CO2}.

9 Verzeichnisse

9.1 Literatur

- [1] IEA - International Energy Agency. Key World Energy Statistics 2017
- [2] Bundesgesetz über das Verbot der geologischen Speicherung von Kohlenstoffdioxid u.a. – beschlossene Neuerungen
- [3] Umweltbundesamt. Klimaschutzbericht 2016 2016
- [4] RHI Magnesita. RHI and Magnesita to combine to create a leading refractory company. Im Internet: <https://www.presseportal.de/pm/53808/3448539>
- [5] European Commission. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide
- [6] CO2 ppm gehalt. Im Internet: <http://wetter-observer.de/der-co-gehalt-in-der-atmosphaere/>
- [7] Manfred Fishedick, Klaus Görner, Margit Thomeczek. CO2: Abtrennung, Speicherung, Nutzung. Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie. Springer Vieweg; (2015)
- [8] Frank Wisotzky. Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung: Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen. Springer Verlag
- [9] Leonie Ebner. CO2 Extraction from flue gases for carbon capture and sequestration: Technical and economical Aspects. Montanuniversität Leoben; 2008
- [10] Institut für Arbeitsschutz der deutschen gesetzliche Unfallversicherung. GESTIS-Stoffdatenbank. Im Internet: <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [11] Span R, Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. Phys Chem Ref Data (1996): 1509–1596
- [12] Bazzanella A, Krämer D, Hrsg. Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz - chemische Prozesse und stoffliche Nutzung. Ergebnisse der BMBF-Fördermaßnahme. 2017. Aufl. Frankfurt am Main: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.; 2017
- [13] Kohl A NR. Gas purification. 5. Aufl. Houston: Gulf Professional Publishing; (1997)
- [14] Bucklin RW SRL. Comparison of physical solvents used for gas processing. Energy Progress (1984)
- [15] Dipl.-Ing. Andrea Ohle. CO2-Abtrennung aus Gasströmen durch Absorption in Poly(methylglykol)amin. Universität Dresden; 2009
- [16] Arthur B. Kohl, Richard B. Nielsen. Gas Purification. 5. Aufl. Gulf Publishing Company; (1977)
- [17] Kennard ML. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at Elevated Temperatures and Pressures. Journal of Chemical and Engineering Data: S. 309 - 312
- [18] Isaacs, E. E.: Otto, F. D., Mather AE. Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in an Aqueous Diisopropanolamine Solution. Journal of Chemical and Engineering Data 1977: S. 71 - 73
- [19] Yi F, Zou H, Chu G et al. Modeling and experimental studies on absorption of CO2 by Benfield solution in rotating packed bed. Chemical Engineering Journal 2009; 145: 377–384. doi:10.1016/j.cej.2008.08.004
- [20] David Wappel. Ionische Flüssigkeiten als Absorptionsmittel für die CO2-Abtrennung aus Rauchgasen; (2010)

- [21] Maximilian Haider. CO₂-Quellen zur biologischen Methanisierung in Erdgasspeichern. Montanuniversität Leoben; (2018)
- [22] Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie. *Druckwechseladsorption*. Im Internet: <http://www.biogas-netzeinspeisung.at/technische-planung/aufbereitung/methananreicherung/druckwechseladsorption-mit-kohlenstoffmolekularsieb.html>
- [23] Bhatia SK PDD. Effect of the product layer on the kinetic of the CO₂-lime Reaction (1983)
- [24] *Romeo LM et al*, ed. Process optimization in post-combustion CO₂-capture by means of re-powering and reversible carbonation/calcination cycle; (2006)
- [25] Prof. Dr. R.N. Lichtenthaler. Membrantrennverfahren - Phasengleichgewichte und thermodynamische Exzessgrößen
- [26] *Hendriks CA et al*, ed. Efficient Capture for Coal Power Plants: CO₂ transport - the missing link for CCS.; (2011)
- [27] International Energy Agency. CO₂ pipeline Infrastructure: An analysis of global challenges and opportunities (2010)
- [28] Linde Group. CO₂-Sequestration. Im Internet: http://www.the-linde-group.com/de/corporate_responsibility/engineering_division/co2_sequestration_
- [29] The Greengrok. Building an 'Underground Highway' for Carbon Dioxide. Im Internet: http://petrolog.typepad.com/climate_change/2009/09/us-power-plant-emissions-and-co2-pipelines.html
- [30] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Strukturell-ökonomisch-ökologischer Vergleich regenerativer Energietechnologien (RE) mit Carbon Capture and Storage (CCS); (2007)
- [31] ASCO. CO₂ Storage with ASCO. Im Internet: <http://www.directindustry.com/prod/asco-carbon-dioxide/product-38377-1636862.html>
- [32] European Cement Research Academy. ECRA CCS Project – Report on Phase III.; 2012
- [33] Hoinig V et al. Success with CCS? World Cem (2011): 57–62
- [34] VDZ gGmbH. Kohlendioxid-Abtrennung in Drehofenanlagen der Zementindustrie durch nachträgliche, absorptive Gaswäsche und deren Auswirkungen auf den Klinkerbrennprozess. 2012
- [35] Markus Lehner, Robert Tichler, Horst Steinmüller, Markus Koppe. Power-to-Gas: Technology and Business Models; (2014)
- [36] o.Univ.-Prof. Dr. mont. W.L.Kepplinger. Chemische Technologien - Harnstoff 2011: 48–51
- [37] Fromm D, Lützw D. Moderne Verfahren der Großchemie; (1979)
- [38] P. A. Soyka, L. F. Soyka. Absorption of salicylic acid. Journal of the American Medical Association 1980; 244: 660–661
- [39] Arnold F. Holleman, Egon Wiberg. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter de Gruyter; 1995
- [40] Christian Santner. Power-to-Gas. Methanisierung mit Gasaufbereitung zur Einspeisung ins Erdgasnetz. Montanuniversität Leoben; (2015)
- [41] Lehner M, Ellersdorfer M, Treimer R et al. Carbon Capture and Utilization (CCU) – Verfahrenswege und deren Bewertung. Berg Huettenmaenn Monatsh 2012; 157: 63–69. doi:10.1007/s00501-012-0056-1
- [42] Tarascon JM AM. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries 2001: 359–367
- [43] Christoph Niederseer. An analysis of carbon capture and utilisation options in the Austrian industry; (2013)

- [44] Westrich H et al, Hrsg. Geologic sequestration of CO₂ in a depleted oil reservoir: a field demonstration.; (2002)
- [45] Wickstrom LH et al. Geologic Assessment of the Burger Power Plant and Surrounding Vicinity for Potential Injection of Carbon Dioxide. Im Internet: <http://www.dnr.state.oh.us/Portals/10/pdf/BurgerReport.pdf>.
- [46] Parsons Brinckerhoff. Accelerating the uptake of CCS: industrial use of captured carbon dioxide.; (2011)
- [47] NATEX GesmbH. Hochdruck-Extraktionsanlage. Im Internet: <https://www.natex.at/co2-technology/supercritical-fluid-extraction/>
- [48] Howdle SM et al. Carbon dioxide as a sustainable industrial solvent to replace organic solvents (Chap. 15) (2012): S 503–528
- [49] Danfoss. Kältemittel - CO₂. Im Internet: <http://refrigerationandairconditioning.danfoss.de/refrigerants/co2/#/>
- [50] TD Deutsche Klimakompressor GmbH. Kältemittelkreislauf. Im Internet: <http://tddk.de/produkt/kaeltemittelkreislauf/>
- [51] Kilzer A et al. Neue Entwicklungen bei Reinigungs- und Trennprozessen mit über- und nahekritischen Fluiden. Chem Ing Tech (2011)
- [52] Van der Kraan M. Process and equipment development for textile dyeing in supercritical carbon dioxide. Univ. Delft; (2005)
- [53] Hugh Johnson SB. Der große Johnson. Die Enzyklopädie der Weine, Weinbaugebiete und Weinerzeuger der Welt. Gräfe und Unzer GmbH; (2009)
- [54] A. Fangmeier, H.-J. Jäger. Wirkungen erhöhter CO₂-Konzentrationen. Institut für Pflanzenökologie der Justus-Liebig-Universität Gießen
- [55] S. C. Wong. Elevated atmospheric partial pressure of CO₂ and plant growth. Oecologia. 1979: 68–74
- [56] Bradshaw J et al. CO₂ storage capacity estimation: issues and development of standards. Int J Greenh Gas Control 2007: 62–68
- [57] Carbon Recycling International. CRI. Im Internet: <http://www.carbonrecycling.is>
- [58] Global CCS Institute, Parsons Brinckerhoff. Accelerating the uptake of CCS: industrial use of captured carbon dioxide.; 2011
- [59] Global CCS Institute. Weyburn-Midale. Im Internet: <https://hub.globalccsinstitute.com/publications/assessment-capture-and-storage-potential-co2-co-produced-natural-gas-south-east-asia/24-veyburn-midale>; Stand: 29.04.2018
- [60] Haumont M. Biotechnology of algae biomass production: a review of systems for outdoor mass culture. Appl Phycol (1993): 593–604
- [61] Microbioengineering. RW22-RW101. Im Internet: <https://microbioengineering.com/rw22-101/>; Stand: 29.04.2018
- [62] Chisti Y. Biodiesel from microalgae. Biotechnol 2007: 294–306
- [63] Ecke M. Mikroalgenproduktion im industriellen Maßstab. Hamburg; 2008
- [64] ecoduna. Ecoduna-Unternehmen. Im Internet: <https://www.ecoduna.com/unternehmen.html>
- [65] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie. Endergiedaten bzw. BP Statistical Review of World Energy 2012. Im Internet: <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten/>
- [66] Storck WJ et al. ACS, facts & figures for the chemical industry. Chem Eng News (2000)
- [67] Umweltbundesamt. Stand der Technik zur Kalk-, Gips- und Magnesiaherstellung 2007

- [68] GESTIS-Stoffdatenbank. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Im Internet: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0); Stand: 08.05.2018
- [69] Petra Wernhardt. Untersuchungen an einer Abgasreinigungsanlage in der Sintermagnesiaherstellung; 2009
- [70] Patrick Schreibmaier. Darstellung der energetischen Potentiale und Optimierungsmöglichkeiten an einem Langdrehrohrföfen zur Sintermagnesiaherstellung. Montanuniversität Leoben; 2015
- [71] Markus Koeffler. Erstbesprechung Diplomarbeit Standort Breitenau. Interview von Christian Santner, 11.04.2018
- [72] Werk Breitenau. Standortpräsentation
- [73] Nikolas Trofaier. Planung, Aufbau und Inbetriebnahme eines Sprühwäschers zur Kohlendioxid-Abscheidung. Montanuniversität Leoben; 2010
- [74] Wikipedia. Monoethanolamin. Im Internet: https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Ethanolamin_-_Ethanolamine.svg
- [75] Dipl.-Ing. David Wappel. Ionische Flüssigkeiten als Absorptionsmittel für die CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen. Montanuniversität Leoben; 2010
- [76] Dipl.-Ing. Jasmin Kemper. Kinetik und Stoffübertragung bei der reaktiven CO₂-Absorption/Desorption in speziellen Amin-Blends. Bochum; 2012
- [77] Dipl.-Ing. Alexander Rieder. CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen mit wässriger MEA-Lösung - Waschmitteldegradation und Aufbereitungsverfahren. Universität Stuttgart; 2016
- [78] Reddy S et al. Fluor's econamine FG PlusSM technology for CO₂ capture at coal-fired power plants. Baltimore, USA.; 2008
- [79] Bello A IRO. Comprehensive study of the kinetics of the oxidative degradation of CO₂ loaded and concentrated aqueous monoethanolamine (MEA) with and without sodium metavanadate during CO₂ absorption from flue gases. *Ind Eng Chem* (2006): 2569–2579
- [80] Goff GS RGT. Monoethanolamine degradation: O₂ mass transfer effects under CO₂ capture conditions. *Ind Eng Chem Res* 43 (2004): 6400–6408
- [81] Eigen M et al. Die Geschwindigkeit der Hydratation von SO₂ in wässriger Lösung. *Phys Chem*: 130–136
- [82] Moser P et al. Versuchsergebnisse aus der Post Combustion Capture Pilotanlage in Niederaußem.; 2010
- [83] Strazisar BR et al. Degradation pathways for monoethanolamine in a CO₂ capture facility. *Energy Fuels* (2003): 1034–1039
- [84] Davis J RGT. Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions. *Energy Procedia* 2009: 327–333
- [85] Vipul Gupta. Modelling of CO₂ capture using Aspen Plus for EDF power plant, Krakow, Poland. Tecnico Lisboa; 2016
- [86] Alexander Otto. Chemische Absorption von CO₂ aus fossil befeuerten Kraftwerken mittels Monoethanolamin. Universität zu Köln; 2011
- [87] Mohammad R.M, Abu-Zahra, Le'on H.J. Schneiders et al. CO₂ capture from power plants Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *Science Direct* 2006
- [88] Chapel, D., Ernst, J., Mariz, C. Recovery of CO₂ from flue gases. *Chem. Eng.*; 1999
- [89] Matches. Equipcost. Im Internet: <https://www.matche.com/equipcost/PumpPositive.html>

- [90] MetalMiners. Stainless Steel Price. Im Internet: <https://agmetalmminer.com/metal-prices/stainless-steel/>
- [91] Univ.Prof. Dr.-Ing. Markus Lehner. Anlagentechnik Skriptum. Montanuniversität Leoben; 2015
- [92] Ellersdorfer, Hofer, Drosig, Furtlehner, Neuwirth. Next Generation Crude Production. Montanuniversität Leoben
- [93] finanzen.at. CO2 European Emission Allowancespreis. Im Internet: <https://www.finanzen.at/rohstoffe/co2-emissionsrechte>
- [94] Mohammad R.M, Abu-Zahra, John P.M. Niederer et al. CO2 capture from power plants Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine. Science Direct 2007
- [95] Wikipedia. Verdampfungsenthalpie Wasser. Im Internet: <https://de.wikipedia.org/wiki/Verdampfungsw%C3%A4rme>

9.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
a	Jahr
etc.	et cetera
v.a.	vor allem
z.Z.	zur Zeit
°C	Grad Celsius
K	Kelvin
a	Jahr
abh.	abhängig
J	Joule
V	Volumen
t	Zeit
T	Temperatur
c	Konzentration
Pa	Pascal
ml	Milliliter
cm ³	Kubikzentimeter
m ³	Kubikmeter
g	Gramm
R	Ideale Gaskonstante
m	Masse
w	Wasseranteil
y	Gasphasenanteil
l	Liter
sec	Sekunden
%	Prozent
vol%	Volumsprozent
Gew.-%	Gewichtsprozent
min	Minuten
ρ	Dichte
Δ	Differenz
Σ	Summe
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CH ₄	Methan
NH ₃	Ammoniak
H ₂ O	Wasser
SO ₂	Schwefeldioxid
H, H ₂	Wasserstoff

N, N ₂	Stickstoff
O	Sauerstoff
S	Schwefel
C	Kohlenstoff
R	Rest
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
ha	Hektar
ppm	Parts per million
n	Stoffmenge, Anzahl
rpm	Umdrehungen pro Minute
CCS	Carbon Capture and Storage
CCR	Carbon Capture and Reuse
GWP	Global Warming Potential

9.3 Tabellen

Tabelle 3-1: Charakteristische Parameter von Kohlendioxid adaptiert nach [11].....	8
Tabelle 3-2: Zuordnung der Abscheidemethoden zu den Abscheideverfahren, adaptiert nach [7].....	15
Tabelle 3-3: Vergleich von Waschmitteln für physikalische Gaswäschen, adaptiert nach [7]	19
Tabelle 3-4: Ausgewählte Stoffdaten für Alkanolamine, adaptiert nach [15].....	23
Tabelle 4-1: Speichermechanismen und ihre Wirkungsweise [56].....	49
Tabelle 4-2: Vergleich zwischen offenen und geschlossenen Kultivierungssystemen für die Algenzüchtung [43].....	52
Tabelle 5-1: Auswahl einer geeigneten Abscheidemethode zur Abtrennung von CO ₂ aus den Rauchgasen des DO3.....	67
Tabelle 6-1: Stoffeigenschaften von Monoethanolamin, adaptiert nach [15] und [75].....	68
Tabelle 6-2: DO3 Rauchgasmenge und Zusammensetzung.....	75
Tabelle 6-3: Molare Zusammensetzung des Lösungsmittels verwendet in der Simulation....	76
Tabelle 6-4: Verwendete verfahrenstechnische Apparate in der Prozesssimulationssoftware.....	77
Tabelle 6-5: Konstanten zur Berechnung der chemischen Gleichgewichte Formel 6-4 bis Formel 6-8 mithilfe von Formel 6-9 [86].....	80
Tabelle 6-6: Ergebnisse des Basis-Szenario.....	81
Tabelle 6-7: Zusammensetzung des gereinigten Abgases, „CLEANGAS“.....	81
Tabelle 6-8: Zusammensetzung des CO ₂ -Produktgases, „CO2PURE“.....	82
Tabelle 6-9: Vergleich der Ergebnisse der Arbeit von Abu-Zhara et al mit jener des Basis-Szenarios [87].....	82
Tabelle 6-10: Vergleich der Ergebnisse der rechnerischen Auslegung mit jener des Basis-Szenarios.....	84
Tabelle 7-1: Annahmen für die ökonomische Perspektive.....	87
Tabelle 7-2: Apparatelkosten.....	89
Tabelle 7-3: Kalkulation der Investitionskosten anhand von Chilton-Faktoren.....	90
Tabelle 7-4: Jährliche Betriebskosten.....	92
Tabelle 7-5: Annahmen für das Alternativ-Szenario „Veränderte Energiekosten und Projektzeitraum“.....	94
Tabelle 7-6: Menge und Zusammensetzung der Rauchgase.....	96

Tabelle 7-7: Zusammensetzung des Rauchgases mit verminderten Stickstoffanteil	97
Tabelle 0-1: Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Rauchgaskomponenten	I
Tabelle 0-2: Bestimmung der Dichte der Waschmittellösung	III

9.4 Abbildungen

Abbildung 1-1: Hauptschritte der CCS-bzw. der CCU-Prozesskette	4
Abbildung 3-1: Löslichkeit von CO ₂ in reinem Wasser [9]	7
Abbildung 3-2: p, T-Diagramm von reinem Kohlendioxid [7]	8
Abbildung 3-3: Abweichung zwischen den für reines CO ₂ und für CO ₂ /N ₂ -Gemische berechneten Dichten [7]	9
Abbildung 3-4: Ausbildung des Zweiphasengebiets mit zunehmendem Stickstoffanteil in CO ₂ - Gemischen [7]	10
Abbildung 3-5: Mögliche Verfahrensweisen zur CO ₂ -Abtrennung im Verbrennungsprozess [12]	11
Abbildung 3-6: Prozessschema der Vergasung mit anschließender CO ₂ -Abtrennung	12
Abbildung 3-7: Vereinfachtes Schema des Oxy-Combustion-Verfahrens [12]	12
Abbildung 3-8: Vereinfachtes Schema des Post-Combustion-Verfahrens zur CO ₂ - Abscheidung	13
Abbildung 3-9: Verfahren mit zugehörigen Reaktionsmedien, Ad- und Absorbentien [12]	14
Abbildung 3-10: Allgemeines Verfahrensschema der CO ₂ -Wäsche; blaue Linie (=Waschmittel), rote Linie (beladenes Waschmittel mit CO ₂)	16
Abbildung 3-11: Strukturformeln verschiedener Alkanolamine [16]	22
Abbildung 3-12: Vereinfachtes Grundfließbild einer PSA-Anlage, adaptiert nach [22]	27
Abbildung 3-13: Carbonate Looping mit sauerstoffgefeuerten Kalzinatoren, adaptiert nach [7]	29
Abbildung 3-14: Carbonate Looping mit extern geheiztem Kalzinators, adaptiert nach [7]	29
Abbildung 3-15: Gastrennung mittels Membrantechnologie [25]	30
Abbildung 3-16: Vereinfachtes Grundfließbild eines Kryogen-Verfahrens zur Abscheidung von CO ₂ , adaptiert nach [21]	32
Abbildung 3-17: Verfahrensschema Mikroalgen zur CO ₂ -Nutzung mittels Photosynthese, adaptiert nach [7]	33
Abbildung 3-18: Verfahrensschema Bakterien und Archaeen zur Umwandlung von CO ₂	34
Abbildung 3-19: CO ₂ -Pipelines in den Vereinigten Staaten [29]	35
Abbildung 3-20: CO ₂ -Straßentankwagen der Firma [31]	36
Abbildung 3-21: CO ₂ -Abscheidung in einer Oxyfuel-Zementofenanlage [33]	37
Abbildung 3-22: Visualisierung einer Post-Combustion-Anlage in einem Zementwerk [33]	38

Abbildung 4-1: Prozessschema für die Harnstoffsynthese [37].....	41
Abbildung 4-2: Künstliche Herstellung von Salizylsäure über Kolbe-Schmidt-Reaktion [38] ..	41
Abbildung 4-3: Prozessschema von Power-to-Gas, adaptiert nach [35]	42
Abbildung 4-4: Herstellung chemischer Massenprodukte über Synthesegas [41].....	44
Abbildung 4-5: Synthese von zyklischen Carbonaten aus Epoxiden und CO ₂ [7]	44
Abbildung 4-6: Fließbild einer Hochdruck-Extraktionsanlage [47]	46
Abbildung 4-7: Funktionsweise und Aufbau einer Klimaanlage [50].....	47
Abbildung 4-8: Anteile der Speichermechanismen mit fortschreitender Zeitdauer nach einer Injektion [7].....	50
Abbildung 4-9: Weyburn-Midale-CO ₂ -Projekt [59].....	51
Abbildung 4-10: „Raceaway ponds“ mit Schaufelräder zur Durchmischung [61]	52
Abbildung 4-11: Anteile der CO ₂ -Nutzung in verschiedenen Anwendungsfelder, adaptiert nach [7]	54
Abbildung 5-1: Weltweite Produktion von Magnesiumoxid-Modifikationen im Jahre 2003 [5]56	
Abbildung 5-2: Sektorspezifischer, weltweiter Verbrauch von Magnesia im Jahre 2003 [5] ..	57
Abbildung 5-3: Verfahren zur Magnesiaherstellung, adaptiert nach [67]	58
Abbildung 5-4: Flussdiagramm der Magnesiaproduktion am Standort Breitenau [72]	59
Abbildung 5-5: Prozessschema Langdrehrohrföfen [67]	61
Abbildung 5-6: Sinterverarbeitung am Standort Breitenau [72]	61
Abbildung 5-7: Schematische Darstellung des Langdrehrohrföfens DO3 am Standort Breitenau [70].....	62
Abbildung 5-8: Ofeneinlauf des Langdrehrohrföfens DO3 (Breitenau) [70]	62
Abbildung 5-9: Erdgasbrennerlanze mit feuerfester Ummantelung zur Beföuerung des Langdrehrohrföfens DO3 [70].....	63
Abbildung 5-10: Ansicht auf das Brennröhr (oben) und Köhlröhr (unten).....	63
Abbildung 5-11: Lufteinbringung für die CO-Nachverbrennung [70].....	64
Abbildung 5-12: Schematische Darstellung der Rauchgasreinigung [70].....	65
Abbildung 5-13: Ansicht des Zyklons 1 [70].....	65
Abbildung 5-14: Ansicht des Fließbettvorwärmers [70].....	66
Abbildung 6-1: Strukturformel Monoethanolamin [74]	68
Abbildung 6-2: Verfahrensflißschema für eine chemische Absorptionsanlage für CO ₂	71

Abbildung 6-3: Absorbens-Temperaturprofile für Rauchgase mit unterschiedlichem CO ₂ -Gehalt [78]	72
Abbildung 6-4: Fließschema einer chemischen Absorption mit den Orten erhöhter Korrosion und Degradation.....	74
Abbildung 6-5: Fließschema zur CO ₂ -Abscheidung in der Prozesssimulationssoftware	79
Abbildung 6-6: Position der chemischen Absorptionsanlage in der Rauchgasreinigung des DO3	84
Abbildung 6-7: Visualisierung der Absorber-/Desorberkolonne auf der verfügbaren Fläche der RHI Magnesita am Standort Breitenau	86
Abbildung 7-1: Zusammensetzung der Kosten pro abgeschiedene Tonne CO ₂	93
Abbildung 7-2: Direkte Betriebskosten im Detail	93
Abbildung 7-3: Sensitivitätsanalyse – Einfluss des Erdgaspreises auf die Kosten pro abgeschiedene Tonne CO ₂	94
Abbildung 7-4: Kostenstruktur pro Tonne CO ₂ für das Alternativ-Szenario „Veränderte Energiekosten und Projektzeitraum“	95

Anhang A: Rechnerische Auslegung (ideal)

Abkühlung des Rauchgases

Das Rauchgas aus der Schlauchfilteranlage passiert einen Wärmetauscher, in welchem es einen Teil seiner Energie auf das beladene Waschmittel abgibt und auf eine Temperatur von 120°C abgekühlt wird. Nachfolgend kommt das Rauchgas vor Eintritt in die Absorptionskolonne in den Vorwäscher, wo es im Gegenstrom mit Kühlwasser auf eine Temperatur von 40°C temperiert wird. Die abzuführende Wärmeenergie (\dot{Q}_K) im Vorwäscher berechnet sich gemäß Formel 0-1.

$$\dot{Q}_K = \dot{G} * c_{p,RG} * (T_{RG} - T_{g,e}) \quad \text{Formel 0-1}$$

\dot{G} ... Rauchgasstrom [kg/s]

$c_{p,RG}$... spez. Wärmekapazität Rauchgas [J/K*kg]

T_{RG} ... Temperatur des Rauchgases nach dem Wärmetauscher (2)

$T_{g,e}$... Temperatur des Rauchgases am Absorbereintritt

Die spez. Wärmekapazität ($c_{p,RG}$) des Rauchgases setzt sich aus den spez. Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten des Rauchgases zusammen:

$$c_{p,RG} = \sum c_{p,i} * w_i \quad \text{Formel 0-2}$$

$c_{p,i}$... spez. Wärmekapazität der jeweiligen Rauchgaskomponente

w_i ... Gew.-% Anteil der jeweiligen Rauchgaskomponente

Die jeweilige spezifische Wärmekapazität ($c_{p,i}$) der Rauchgaskomponenten kann über folgende Beziehung bestimmt werden:

$$c_{p,i} = a + b * \left(\frac{T}{1000}\right) + c * \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + d * \left(\frac{T}{1000}\right)^3 \quad \text{Formel 0-3}$$

Es wurde die spezifische Wärmekapazität für die Ein- und Austrittstemperatur des Rauchgases in den Vorwäscher nach Formel 0-3 berechnet und anschließend der Mittelwert gebildet (siehe Tabelle 0-1).

Tabelle 0-1: Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Rauchgaskomponenten

Stoff	MM [g/mol]	a	b	c	d	Cp [J/mol*K] (120°C)	Cp [kJ/kg*K] (120°C)	Cp [J/mol*K] (40°C)	Cp [kJ/kg*K] (40°C)	Mittelwert Cp [kJ/kg*K]
CO ₂	44,01	21,57	63,74	-40,53	9,68	29,19	0,66	24,06	0,55	0,60
CO	28,01	27,63	5,02	0,00	0,00	28,28	1,01	27,83	0,99	1,00

N ₂	28,01	28,30	2,54	0,54	0,00	28,64	1,02	28,40	1,01	1,02
O ₂	15,99	27,96	4,18	-0,17	0,00	28,50	1,78	28,13	1,76	1,77
H ₂ O	18,01	30,38	9,62	1,19	0,00	31,65	1,76	30,77	1,71	1,73

Aus den bestimmten Mittelwerten wird die spezifische Wärmekapazität nach Formel 0-2 ermittelt.

$$c_{p,RG} = 0,97 \left[\frac{kJ}{kg * K} \right]$$

Für das Rauchgas von DO3 ergibt sich somit eine notwendige Kühlleistung von:

$$\dot{Q}_K = 11,86 * 0,97 * (120 - 40) = 918,70 [kW]$$

Um diese Kühlleistung zu erbringen wird Wasser mit einer Eingangstemperatur von 10°C und einer maximalen Ausgangstemperatur von 50°C angenommen. Es ergibt sich ein Kühlwasserbedarf von:

$$\dot{m}_{Wasser, Vorwäscher} = \frac{\dot{Q}_K}{c_{p,W} * (T_{W,a} - T_{W,e})} = \frac{918,70}{4,19 * (50 - 10)} = 5,48 \left[\frac{kg}{s} \right]$$

Die Menge wird anschließend auf den Volumenstrom bezogen und durch die abgeschiedene Menge an CO₂ dividiert, um den Kühlwasserbedarf pro Tonne CO₂ zu bestimmen. Es wird pro Sekunde eine CO₂-Menge von 0,0032 Tonnen abgeschieden.

$$\dot{V}_{Wasser, Vorwäscher} = \frac{\dot{m}_{Wasser, Vorwäscher}}{\rho_{Wasser, 25^\circ C} * \dot{m}_{CO_2}} = \frac{5,48}{980 * 0,0032} = 1,73 \left[\frac{m^3}{t_{CO_2}} \right]$$

Absorption- und Desorptionsprozess

Zur Auslegung der Absorption/Desorptions-Kolonnen werden Molbeladungen verwendet. Die Molbeladung des eintretenden Rauchgases ergibt sich nach Formel 0-4.

$$Y_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{G} - n_{CO_2}} \quad \text{Formel 0-4}$$

Y_{CO_2} ... Beladung des Rauchgases [molCO₂/molMEA]

\dot{n}_{CO_2} ... CO₂-Molenstrom [kmol/h]

Für das eintretende Rauchgas ergibt sich eine Beladung von:

$$Y_{CO_2, e} = \frac{\dot{n}_{CO_2, e}}{\dot{G} - n_{CO_2, e}} = \frac{294,27}{1453,53 - 294,27} = 0,254 \left[\frac{molCO_2}{molMEA} \right]$$

Unter der Annahme dass der CO₂-Anteil des Rauchgases um 90% vermindert wird ergibt sich die austretende Molbeladung des Rauchgases:

$$\dot{n}_{CO_2,a} = \dot{n}_{CO_2,e} * (1 - 0,9) = 29,427 \left[\frac{kmol}{h} \right]$$

$$Y_{CO_2,a} = 0,025 \left[\frac{molCO_2}{molMEA} \right]$$

Die Beziehung zwischen Waschmittel- und Rauchgasstrom ist abhängig von den jeweiligen Beladungen der flüssigen-/ gasförmigen Phase und ist nach Formel 0-5 definiert:

$$L * (X_{CO_2,a} - X_{CO_2,e}) = \dot{G} * (Y_{CO_2,e} - Y_{CO_2,a}) \quad \text{Formel 0-5}$$

L ... Waschmittelstrom [kmol/h]

X_{CO₂,a} ... Beladung des beladenen Lösungsmittels [molCO₂/molMEA]

X_{CO₂,e} ... Beladung des unbeladenen Lösungsmittels [molCO₂/molMEA]

Der gesuchte Waschmittelstrom ergibt sich durch folgende Umstellung der Gleichung:

$$\dot{L} = \dot{G} * \frac{Y_{CO_2,e} - Y_{CO_2,a}}{X_{CO_2,a} - X_{CO_2,e}}$$

Als Molbeladung des beladenen Waschmittels werden die errechneten Beladungen mit dem Simulationsprogramm verwendet (vergleiche Unterkapitel 6.2). Somit ergibt sich für das beladene Lösungsmittel eine Beladung von 0,508 molCO₂/molMEA und für das unbeladene Waschmittel eine Beladung von 0,195 molCO₂/molMEA. Der benötigte Waschmittelstrom ergibt sich somit zu:

$$\dot{L} = 1453,53 * \frac{0,254 - 0,025}{0,508 - 0,195} = 1058,11 \left[\frac{kmol}{h} \right] = 9,093 \left[\frac{kg}{s} \right]$$

Die Waschmittelmenge wird anschließend in einen Volumenstrom umgerechnet und auf die abgeschiedene CO₂-Menge bezogen. Die Dichte des Lösungsmittels wird nach Formel 0-6 berechnet und ist in Tabelle 0-2 kalkuliert.

$$\rho_{ges} = \sum \rho_i * w_i \quad \text{Formel 0-6}$$

Tabelle 0-2: Bestimmung der Dichte der Waschmittellösung

Waschmittel	Anteil [Gew.-%]	MM[g/mol]	Dichte [kg/m ³]
Wasser	70	18,01	998 (20°C)
MEA	30	61,08	1012 (20°C)
Gesamt	100	30,931	1003,2

$$\dot{L} = \frac{9,093}{1003,2 * 0,0032} = 2,8 \left[\frac{m^3}{t_{CO_2}} \right]$$

Für den Desorber sind aufgrund der Absorber-Berechnungen sowohl die Eingangs- und Ausgangskonzentration ($X_{e,Des}$; $X_{a,Des}$) als auch der Absorptionsmittelstrom L bekannt. Da es sich um einen kontinuierlichen Kreisprozess handelt bleibt der Waschmittelstrom über den Prozess konstant. Für die Beladungen des Lösungsmittels gilt folgender Zusammenhang:

$$X_{e,Des} = X_{a,Abs}$$

$$X_{a,Des} = X_{e,Abs}$$

$$D * (Y_{D,a} - Y_{D,e}) = L * (X_{e,Des} - X_{a,Des})$$

Es wird angenommen, dass der Strippdampf mit CO_2 nicht vorbeladen ist, und somit $Y_{D,a}$ gleich Null ist. Als Dampfmenge D wird der gesamte Wassergehalt im Waschmittelstrom L angenommen. Da das Waschmittel zu 70 Gew.-% aus Wasser besteht, wird jener Anteil angenommen. Die Ausgangsbeladung des Dampfstroms ergibt sich durch Umstellung der Gleichung.

$$D = L * 0,7$$

$$Y_{D,a} = L * \frac{X_{e,Des} - X_{a,Des}}{D} + Y_{D,e} = 1058,11 * \frac{(0,508 - 0,195)}{1058,11 * 0,7} + 0 = 0,448 \left[\frac{molCO_2}{molMEA} \right]$$

Energiebedarf zur Regeneration

Die gesamte benötigte Leistung im Desorber setzt sich aus drei Einzelkomponenten zusammen:

- Erwärmung des Absorptionsmittels auf Desorber-Temperatur

$$P_{Erw} = \dot{m}_L * \rho_{ges} * c_{p,ges} * (T_{Des} - T_{Des,in})$$

- Bereitstellung des Strippdampfs – Verdampfung des Wassers

$$P_{Verd} = D * \Delta H_{Verd} \quad \text{Formel 0-7}$$

- Überwindung der Reaktionsenthalpie zur CO_2 -Austreibung aus dem Waschmittel

$$P_{H,Abs} = D * (Y_{a,Des} - Y_{e,Des}) * \Delta H_{Abs} \quad \text{Formel 0-8}$$

ΔH_{Verd} ... Verdampfungsenthalpie [kJ/mol]

ΔH_{Abs} ... Reaktionsenthalpie [kJ/mol]

Die benötigte Gesamtleistung ergibt sich aus der Summe der Einzelbeträge:

$$P_{ges} = P_{Erw} + P_{Verd} + P_{H,Abs} \quad \text{Formel 0-9}$$

Der beladene Lösungsmittelstrom wird über die Wärmetauscher auf eine Temperatur von 113°C erhitzt und wird im Reboiler auf eine Temperatur von 120°C temperiert. Die spezifische Wärmekapazität wurde für eine 30%ige MEA Lösung aus der Literatur entnommen [76]. Zur Erwärmung des Lösungsmittels auf die gewünschte Temperatur ist folgender Energiebedarf notwendig:

$$P_{Erw} = 9,09 * 1003,2 * 3,75 * (120 - 113) = 238,69 [kW]$$

Die Menge an Strippdampf wird als reiner Dampfstrom angenommen, es wird jedoch angenommen dass nur 80% effektiv verdampfen. Die Verdampfungsenthalpie wird mit 40,66 kJ/mol angenommen [95].

$$P_{Verd} = \frac{740,82 * 0,8}{3,6} * 40,66 = 6693,21 [kW]$$

Die Reaktionsenthalpie wird mit 82 kJ/kmol angenommen [75]. Es ist folgende Energie notwendig um die Bindungsenergie zu überwinden und somit das CO₂ aus dem Lösungsmittel auszutreiben:

$$P_{H,Abs} = \frac{740,82 * 0,8}{3,6} * (0,448 - 0) * 82 = 6051,00 [kW]$$

Es ergibt sich somit im Reboiler ein gesamter Energiebedarf:

$$P_{ges} = 238,69 + 6693,21 + 6051 = 12982,89 [kW]$$

Der benötigte Energiebedarf zur Abtrennung von einer Tonne CO₂ ergibt sich wie folgt:

$$Q_{CO_2} = \frac{P_{ges}}{\dot{m}_{CO_2}} = \frac{12982,89}{10^6} * \frac{1}{0,0032} = 4,01 \left[\frac{GJ}{t_{CO_2}} \right]$$

Kondensator

Der Dampfstrom aus dem Desorber wird auf eine Temperatur von 50°C abgekühlt um den Wasseranteil zu kondensieren und somit einen reinen CO₂-Strom zu gewinnen. Die Berechnung der Kühlleistung erfolgt nach Formel 0-1, als Wärmekapazität wird jene von reinen Wasserdampf angenommen (2,01 kJ/kg*K). Der zu kühlende Massenstrom im Kondensator ist das Produkt aus Dampfstrom und CO₂-Strom.

$$\dot{m}_{D+CO_2} = D * 0,8 + \dot{m}_{CO_2} = 6,37 * 0,8 + 3,23 = 8,33 \left[\frac{kg}{s} \right]$$

$$Q_{Kond} = 8,33 * 2,01 * (120 - 50) = 1174,32 [kW]$$

Das Kühlwasser gelangt in den Kondensator mit einer Temperatur von 10°C und verlässt jenen mit einer maximalen Temperatur von 30°C.

$$\dot{m}_{Wasser,Kond} = \frac{1174,32}{4,18 * (30 - 10)} = 14,01 \left[\frac{kg}{s} \right]$$

Der Massenstrom wird wiederum auf den Volumenstrom umgerechnet und auf die abgeschiedene Menge CO₂ bezogen.

$$\dot{V}_{Wasser,Kond} = \frac{\dot{m}_{Wasser,Kond}}{\rho_{Wasser,25^\circ C} * \dot{m}_{CO_2}} = \frac{14,01}{980 * 0,0032} = 4,41 \left[\frac{m^3}{t_{CO_2}} \right]$$

Kühler

Der Waschmittelstrom aus dem Wärmetauscher passiert im nächsten Schritt einen Wärmetauscher, wo die Waschflüssigkeit durch Waschwasser auf die Absorber-Eintrittstemperatur von 40°C gekühlt wird. Die Eintrittstemperatur des Waschmittelstroms beträgt 75°C. Das Kühlwasser tritt mit einer Temperatur von 10°C in den Wärmetauscher ein und verlässt jenen mit 30°C. Die benötigte Menge an Wasser ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\dot{m}_{Wasser,Kühler} = \frac{\dot{L} * c_{p,L} * (T_{a,WT} - T_{e,Abs})}{c_{p,W} * (T_{W,e} - T_{W,a})} = \frac{9,09 * 3,75 * (75 - 40)}{4,18 * (30 - 10)} = 13,23 \left[\frac{kg}{s} \right]$$

Bezogen auf die abzuscheidende Menge an CO₂ ergibt sich folgender Kühlwasserbedarf pro Tonne CO₂:

$$\dot{V}_{Wasser,Kühler} = \frac{\dot{m}_{Wasser,Kühler}}{\rho_{Wasser,25^\circ C} * \dot{m}_{CO_2}} = \frac{14,23}{980 * 0,0032} = 4,49 \left[\frac{m^3}{t_{CO_2}} \right]$$