



Der Markt für Kalk

Die Idee, Kalk in Kraftwerken zu nutzen und anschließend an die Zementindustrie zu verkaufen, gibt es seit den 1980er Jahren. Damals begannen deutsche Kraftwerksbetreiber, Schwefeldioxid (SO₂) mittels Kalk aus den Abgasen zu filtern. Schwefeldioxid wird unter anderem als Ursache für sauren Regen verantwortlich gemacht, der beispielsweise Wälder schädigt. Durch den flächendeckenden Einsatz von Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) werden die SO₂-Emissionen von Kraftwerken um rund 95 Prozent gesenkt. Für die SO₂-Abscheidung aus Rauchgasen setzte sich an Kraftwerken ein Verfahren mit Kalkstein durch. In REA-Anlagen reagiert Schwefeldioxid mit Kalk und Sauerstoff zu REA-Gips. Dieses Calciumsulfid ist chemisch mit Naturgips identisch. Es wird von der Zement- und Gipsindustrie vor allem zu Gipskartonplatten weiter verarbeitet. REA-Gips deckt nach Angabe des Bundesverbandes der Gipsindustrie etwa die Hälfte des Gipsbedarfes in Deutschland ab.

Beim Carbonate Looping entsteht gebrannter Kalk als Abfallprodukt. Dieser wird in Zementwerken benötigt. Bisher stellen die Fabriken ihn selber her. Dieser Prozessschritt ist ein Grund für den hohen Energiebedarf und die hohen CO₂-Emissionen der Zementindustrie. Gebrannter Kalk wird hergestellt, indem das enthaltene CO₂ unter hohem Energieaufwand aus natürlich vorkommendem Kalkstein gebrannt wird. Somit wird sich nach der kommerziellen Umsetzung von Carbonate Looping vermutlich ein Markt für den gebrannten Kalk ergeben. Dadurch würden die Emissionen und der Energieverbrauch von Zementwerken sinken.

Für die Kraftwerksbetreiber bietet der Verkauf von gebranntem Kalk die Möglichkeit, die spezifischen Ausgaben zur Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasen zu reduzieren. Dies würde die bisher prognostizierten Kosten von 15 Euro pro Tonne abgeschiedenes CO₂ mindern. Für die Marktaussichten des Carbonate Looping ist das ein wichtiges Argument. Bisher liegt der Preis pro Tonne CO₂, welcher innerhalb der Europäischen Union über einen Zertifikatsmarkt bestimmt wird, unter 5 Euro. Da die Zahl der ausgegebenen Zertifikate zukünftig geringer ist, wird der Preis voraussichtlich steigen.

Projektbeteiligte

- » **Projektkoordination:** Institut für Energiesysteme und Energietechnik (EST) der Technischen Universität Darmstadt, Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple, bernd.epple@est.tu-darmstadt.de, www.est.tu-darmstadt.de
- » **Unterstützung bei Auslegung und Betrieb der Anlage:** Fisia Babcock Environment GmbH, Gummersbach
- » **Unterstützung bei Auslegung und Betrieb der Anlage:** Alstom Carbon Capture GmbH, Wiesbaden
- » **Bereitstellung und Analyse des Kalksteins:** Rheinkalk GmbH, Wülfrath
- » **Bereitstellung der technischen Gase:** Linde AG, Pullach
- » **Bereitstellung von Steinkohle:** Grosskraftwerk Mannheim AG
- » **Beratung bei der Einbindung in Steinkohlekraftwerke:** E.ON New Build & Technology GmbH, Gelsenkirchen
- » **Beratung bei der Einbindung in Braunkohlekraftwerke, Lieferung von Braunkohle:** RWE Power AG, Essen

Links und Literatur

- » www.kraftwerkforschung.info/post-combustion-capture
- » Ströhle J. u. a.: Carbonate looping experiments in a 1 MW_{th} pilot plant and model validation. In: Fuel. (2014) In Press, Corrected Proof, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.043>
- » Ströhle, J. u. a.: CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksabgasen mittels Kalkstein. Teilprojekt: Untersuchungen im Technikumsmaßstab. Schlussbericht. FKZ 0327771C. TU Darmstadt. EST (Hrsg.). Juli 2013, 104 S.
- » Rodríguez, N. u. a.: Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO. In: Energy Procedia. Vol. 4 (2011), p. 393 – 401, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.067>

Mehr vom BINE Informationsdienst

- » Neue Kraftwerke mit fossilen Brennstoffen. BINE-Themeninfo II/2010
- » Dieses Projektinfo gibt es auch online und in englischer Sprache unter www.bine.info im Bereich Publikationen/Projektinfos. Dort finden Sie auch weitere Literatur.

BINE Informationsdienst berichtet aus Projekten der Energieforschung in seinen Broschürenreihen und dem Newsletter. Diese erhalten Sie im kostenlosen Abonnement unter www.bine.info/abo

Impressum

Projektorganisation
Bundesministerium
für Wirtschaft und Energie (BMWi)
11019 Berlin

Projekträger Jülich
Forschungszentrum Jülich GmbH
Dr. Wolfgang Körner
52425 Jülich

Förderkennzeichen
03ET7018

ISSN
0937 - 8367

Herausgeber
FIZ Karlsruhe · Leibniz-Institut
für Informationsinfrastruktur GmbH
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Autorin
Christina Geimer

Urheberrecht
Titelbild, Abb. 1, 3: EST, TU Darmstadt
Abb. 2: Grasa, G. S. u. a.: Reactivity of
highly cycled particles of CaO in a
carbonation/calcination loop. In: Chemical
Engineering Journal. Vol. 137 (2008),
Issue 3, p. 561–567, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.017>
Abb. 4: BINE Informationsdienst
Eine Verwendung von Text und
Abbildungen aus dieser Publikation ist
nur mit Zustimmung der BINE-Redaktion
gestattet. Sprechen Sie uns an.

Kontakt · Info

Fragen zu diesem Projektinfo?
Wir helfen Ihnen weiter:

0228 92379-44
kontakt@bine.info

BINE Informationsdienst
Energieforschung für die Praxis
Ein Service von FIZ Karlsruhe

Kaiserstraße 185-197
53113 Bonn
www.bine.info

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



CO₂-Abscheidung mit Kalk

Bestehende Kraftwerke können Emissionen mit Carbonate Looping um 90 Prozent reduzieren – zu vertretbaren Kosten



Mit dem Ziel, klimaschädliche Emissionen zu vermeiden, kann CO₂ aus den Rauchgasen von Kraftwerken abgetrennt werden. Allerdings sind die entwickelten Verfahren bisher teuer. Bei der Abscheidung mit Kalk liegen die Kosten viel niedriger – bei 15 Euro pro Tonne CO₂. Die Anlagen zum Abscheiden von CO₂ aus Abgasen lassen sich an bestehenden Kraftwerken nachrüsten. An einer Technikumsanlage im Maßstab von einem Megawatt hat die Technische Universität Darmstadt das Verfahren demonstriert. Die anfallenden Feststoffe, der gebrannte Kalk, können für Zementwerke interessant werden, da sie deren Energieverbrauch senken.

Um die Emissionen von Kohlekraftwerken zu verringern, entwickeln Forscher und Industrie Verfahren zur Abscheidung von CO₂ aus den Rauchgasen. Die Verfahren haben jedoch den Nachteil hoher Wirkungsgradeinbußen von 8 bis 14 Prozentpunkten für das Kraftwerk. Dagegen liegen die Wirkungsgradeinbußen beim Carbonate Looping nur bei circa 5 Prozentpunkten.

Bezogen auf die Stromgestehungskosten gibt es nach einer Prognose Einsparungen: Bei einer Rauchgaswäsche mit Monoethanolamin (MEA-Wäsche) liegen die Stromgestehungskosten bei 55 Euro pro Megawattstunde. Für das Carbonate Looping werden gut 40 Euro prognostiziert. Bei der Verbrennung von Kohle in einer reinen Sauerstoffatmosphäre (Oxyfuel) werden zwar mit ebenso geringen Stromgestehungskosten von 42 Euro gerechnet, allerdings lässt sich diese Technik nicht an bestehenden Kraftwerken nachrüsten, sondern eignet sich nur für Neubauten. Diese Zahlen beziehen sich auf ein Steinkohlekraftwerk mit 1.050 Megawatt elektrischer Leistung, einem Wirkungsgrad von 45 Prozent und einer CO₂-Abscheiderate von 80 Prozent.

Zwei Wirbelschichtanlagen begrenzen Energieverlust

Beim Carbonate Looping kann Kohlenstoffdioxid (CO_2) aus Rauchgasen fossil befeuerter Kraftwerke für eine geologische Speicherung oder eine weitere Nutzung bereitgestellt werden. Dafür wird CO_2 mittels Kalkstein zunächst gebunden und anschließend freigesetzt.

Das Rauchgas eines Kraftwerks wird wie üblich in der Rauchgasreinigungsanlage (REA) entschwefelt. Danach kommt es in einem sogenannten Karbonator (Titelbild) mit Kalk (CaO) in Kontakt. Dieser Anlagenteil ist ein zirkulierender Wirbelschichtreaktor. Das bedeutet, das Rauchgas wird durch einen Düsenboden in einen senkrecht stehenden Zylinder oder Quader geleitet, der mit Kalk gefüllt ist. Das Gas durchströmt den Kalk, lockert ihn auf und verwirbelt ihn. Dadurch wird die reaktionsfähige Oberfläche des Kalkes vergrößert.

Der Kalk reagiert mit CO_2 . Dabei wird eine große Menge Wärme frei. Diese Energie kann über Wärmetauscher zur Dampferzeugung im Kraftwerk genutzt werden. Um die ideale Reaktionstemperatur von 650 °C einzuhalten, muss der Karbonator gekühlt werden. Das gereinigte Rauchgas strömt aus dem Karbonator in einen Wärmeübertrager, worin es abgekühlt wird. Danach wird es in einem Filter entstaubt, bevor es an die Umwelt abgegeben wird.

Nach der Karbonisierung ist das CO_2 im Kalk als Feststoff (CaCO_3) gebunden. Im Fliehkraftabscheider (Zyklon) wird er vom Rauchgas getrennt. Dann wird der Feststoff in einen zweiten Wirbelschichtreaktor, den sogenannten Kalzinator (Abb. 4), geleitet.

Mit Zuführung von Wärme wird das CO_2 vom Kalk getrennt. Dieser Prozess wird als Kalkbrennen bezeichnet und ist aus Zementwerken bekannt.

In der Versuchsanlage wird Kohle mit reinem Sauerstoff (Oxyfuel-Atmosphäre) verbrannt, um die benötigte Wärme bereitzustellen. Eine Verbrennung mit Luft würde den abzuschneidenden CO_2 -Volumenstrom durch den enthaltenen Stickstoff unnötig stark verdünnen. Um reinen Sauerstoff aus der Luft zu gewinnen, ist bisher relativ viel Energie nötig. An diesem Punkt entsteht der maßgebliche Wirkungsgradverlust durch das Carbonate Looping: Bezogen auf das gesamte Kraftwerk macht dieser circa drei Prozentpunkte aus. Die für die Karbonisierung benötigte Wärme kann dagegen anschließend ausgekoppelt und zur Dampferzeugung wieder genutzt werden, da sie auf einem hohen Temperaturniveau freigesetzt wird. Die optimale Betriebstemperatur im Kalzinator liegt bei 900 bis 950 °C .

Gebrannter Kalk eignet sich für Entschwefelung

Der Kalk wird beim Carbonate Looping prinzipiell im Kreis gefahren (Abb. 1). Allerdings muss kontinuierlich gebrannter Kalk ausgelassen und neuer hinzu geführt werden. Der Grund ist, dass der Kalk mit zunehmender Zyklenzahl von Karbonisierung und Kalzinierung immer weniger in der Lage ist, CO_2 einzubinden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit im Karbonator wird von den Wechselwirkungen der Kalkpartikel und dem CO_2 bestimmt. Zu Beginn wird CO_2 durch eine rasche, rein chemische Reaktion an der Partikeloberfläche eingebunden, indem sich eine CaCO_3 -Schicht bildet. Danach geht die Reaktion langsamer voran, da das CO_2 erst unter dieser Schicht diffundieren muss, um mit dem Kalk in Kontakt zu kommen. Nach und nach versintern die Poren des Kalkkorns. Nach vielen Zyklen reduziert sich die Reaktivität auf circa 15 bis 20 Prozent (Abb. 2). Um gute CO_2 -Abscheideraten zu ermöglichen, wird dem Prozess

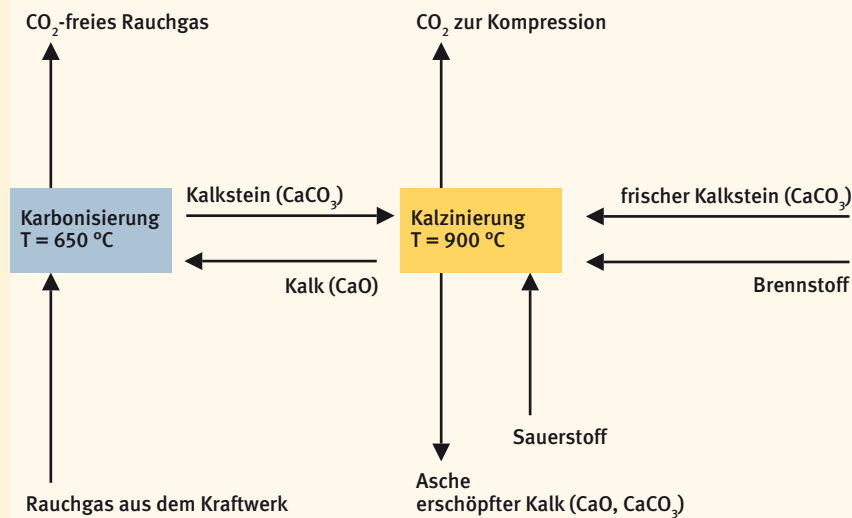


Abb. 1 Das Carbonate Looping Verfahren kann in zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren ausgeführt werden.

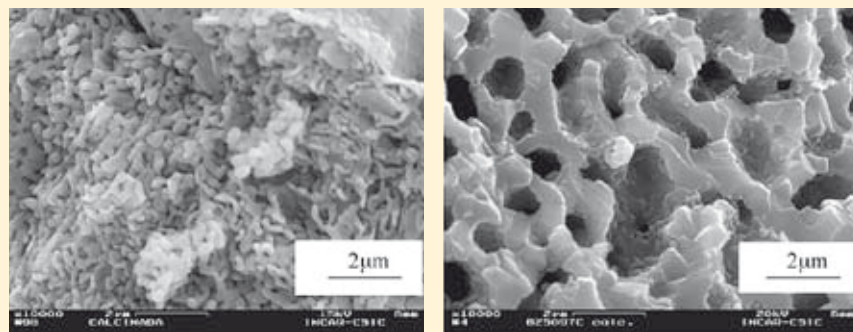


Abb. 2 Die Poren vergrößern sich nach vielen Zyklen, dadurch sinkt die Aufnahme von CO_2 und steigt die Absorption von SO_2 .

stetig ein Strom von frischem Kalkstein (CaCO_3) zugeführt, der als natürlicher Rohstoff kostengünstig verfügbar ist.

Im Kalzinator wird der Kalkstein zu Kalk (CaO) gebrannt. Der Bedarf an frischem Kalk wird durch die Reaktion des Stoffes mit Schwefeldioxid (SO_2) erhöht. Dadurch entsteht Gips (CaSO_4). Diese Reaktion ist bei den vorherrschenden Temperaturen irreversibel.

SO_2 und CO_2 reagieren nicht unabhängig voneinander mit Kalk, sondern beeinflussen gegenseitig die Fähigkeit, das andere einzubinden. Schwefeldioxid senkt die Einbindung von Kohlenstoffdioxid, während durch die wechselweise Kalzinierung und Karbonisierung die SO_2 -Aufnahme gesteigert wird. Somit kann der gebrannte Kalk nach dem Carbonate Looping noch zur Entschwefelung genutzt werden. Die an Kraftwerken installierte Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) wird üblicherweise mit Kalk betrieben.

Prinzipiell gibt es auch die Möglichkeit, den nach vielen Zyklen deaktivierten gebrannten Kalk wieder zu regenerieren, um ihn erneut dem Carbonate Looping zuzuführen. Dafür muss der gebrannte Kalk mit Wasserdampf behandelt

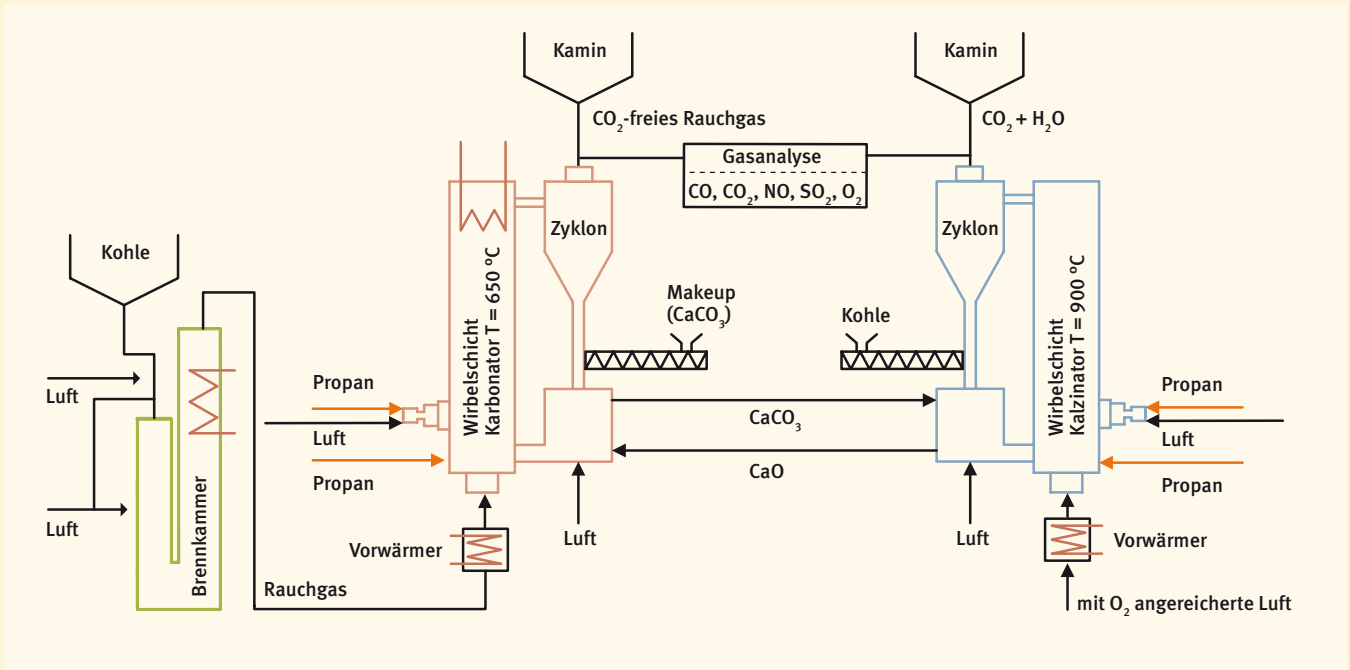


Abb. 3 So sieht der vereinfachte Aufbau der 1-Megawatt-Versuchsanlage an der Technischen Universität Darmstadt aus.



Abb. 4 Im Kalzinator werden CO_2 und Kalk wieder getrennt.

werden. Durch die Bildung von Kalziumhydroxid vergrößert sich die Porenoberfläche, sodass die Reaktivität wieder erhöht wird. Nach der Abscheidung im Kalzinator liegt ein reiner CO_2 -Gasstrom vor. Dieser muss, wie nach allen bekannten Abscheideverfahren, für den Transport komprimiert werden. Dies ist nach der Verwendung von reinem Sauerstoff für die Verbrennung im Kalzinator der zweite Punkt, welcher signifikant den Wirkungsgrad des gesamten Kraftwerksprozesses mindert. Für eine Komprimierung auf einen Druck von 100 bar bei einer Temperatur von 30 °C ist je nach Verfahren mit einem Wirkungsgradverlust von 2,5 bis 4 Prozentpunkten zu rechnen. Somit wird insgesamt durch die Installation des Carbonate Looping an einem Kraftwerk der Wirkungsgrad um 5 bis 7 Prozentpunkte gesenkt. Verglichen mit anderen Abscheideverfahren ist dies ein guter Wert. Mit einer 1-Megawatt-Versuchsanlage an der Technischen Universität Darmstadt wurde das Verfahren von Ingenieuren in den vergangenen Jahren erforscht. Dabei erreichten sie CO_2 -Einbinderaten von über 80 Prozent im Karbonator. Da das bei der Verbrennung mit Kohle im Kalzinator frei werdende

CO_2 zu 100 Prozent abgeschieden wird, entspricht dies einer Gesamtabscheidung von mehr als 90 Prozent.

Simulationsmodell Aspen plus weiterentwickelt

Neben der Versuchsanlage hat das Projektkonsortium auch ein Prozessmodell mit der Software Aspen Plus weiterentwickelt. Die Programmierer ergänzten die fehlende Komponente der zirkulierenden Wirbelschicht durch einen Fluidized-Bed-Reactor-Code. Sie passten das Programm auf das Design der gebauten Anlage an und validierten es mit den Versuchsergebnissen. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung der berechneten CO_2 -Absorptionsrate mit den Versuchsergebnissen erzielt. In der nächsten Projektphase soll das Prozessmodell noch umfassender validiert und optimiert werden. Außerdem ist geplant, 3D-Modelle für die Wirbelschichtreaktoren zu entwickeln. Zur Validierung dieser Modelle sollen unter anderem Profilmessungen in den Reaktoren herangezogen werden.

Carbonate Looping im flexiblen Betrieb testen

Seit Anfang 2014 wird die 1-Megawatt-Anlage an der Technischen Universität Darmstadt auf Basis der bisherigen Erkenntnisse optimiert. In den kommenden Jahren fahren die Ingenieure Versuchsreihen, um das Verhalten bei vielen Lastwechseln zu testen. Damit wollen sie Erkenntnisse gewinnen, um die Technik optimal für den flexiblen Kraftwerksbetrieb auszulegen. Der Hintergrund ist, dass Kohlekraftwerke zukünftig immer häufigere und schnellere Lastwechseln fahren, um die fluktuierende Einspeisung von erneuerbaren Energien auszugleichen. Damit variieren auch der Abgasstrom und die Anforderungen an die beiden Wirbelschichtreaktoren einer Carbonate Looping Anlage. Des Weiteren wird neben Steinkohle nun auch Braunkohle als Brennstoff eingesetzt. Der nächste Schritt ist dann der Bau und Betrieb einer Pilotanlage mit 20 Megawatt thermischer Leistung.