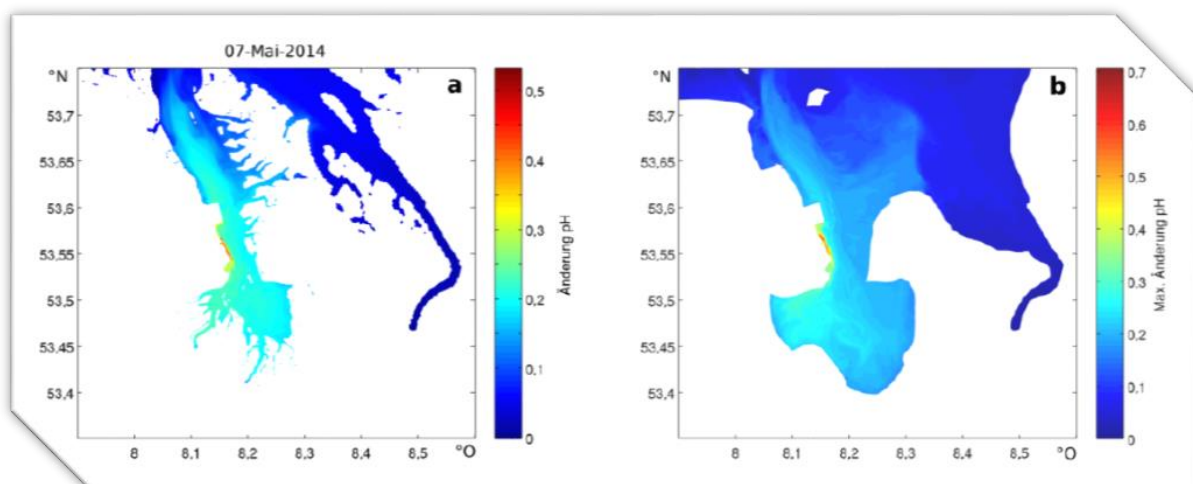
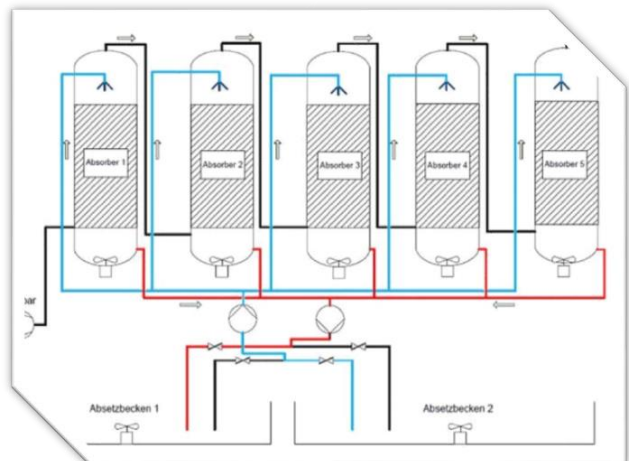


# ECO<sub>2</sub> - Entwicklung des Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens, Praxisoptimierung und ökologische Bewertung

A. Berry, J. Kirchner, F. Ohnemüller, N. Weber, E. Erich, H.-J. Brumsack



**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 18560 N  
ECO<sub>2</sub> - Entwicklung des Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens, Praxisoptimierung und  
ökologische Bewertung**

---

Forschungseinrichtung 1:

Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft  
Kalk und Mörtel e.V.  
Annastr. 67-71  
50968 Köln



Forschungseinrichtung 2:

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)  
Bliersheimerstraße 60  
47229 Duisburg



Forschungseinrichtung 3:

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg - Institut für Chemie  
und Biologie des Meeres (ICBM)  
Carl von Ossietzky Straße 9-11  
26129 Oldenburg



Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlichungen und Vervielfältigungen  
- auch auszugsweise - nur mit Genehmigung der  
Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

---

Das IGF-Vorhaben AiF 18560 N wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

## Inhalt

### Zusammenfassung

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung	3
2.1	Die Versauerung der Ozeane	3
2.2	CCS-Verfahren zur CO <sub>2</sub> -Abtrennung/-Minderung in technischen Prozessen	5
2.3	Carbonat-CO <sub>2</sub> -Waschverfahren analog zur natürlichen Carbonatverwitterung	9
	2.3.1 Umweltrelevante Aspekte des Carbonat-CO <sub>2</sub> -Waschverfahrens	11
	2.3.2 Ergebnisse des Vorläufervorhabens AiF 16548 N	14
2.4	Zielsetzung und Projektverlauf des Forschungsvorhabens	20
3	Laboruntersuchungen	24
3.1	Auslegung und Bau des modifizierten Schlaufenreaktors	24
3.2	Versuche zur Bestimmung der Sorptions- und Lösekinetik	24
3.3	Erzielte Ergebnisse	25
	3.3.1 Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und der Säurekapazität	26
	3.3.2 Einzelexperimente mit deionisiertem Wasser	26
	3.3.3 Einzelexperimente mit künstlichem Meerwasser	27
	3.3.4 Einzelexperimente mit unterschiedlichen Gasvolumenströmen	28
	3.3.5 Einzelexperimente mit unterschiedlicher Gas-Blasengröße	28
4	Anwendungsvalidierung mit mobilem Demonstrator	29
4.1	Planung und Konstruktion der Versuchsanlage	29
	4.1.1 Anpassung der Konstruktion an die Gegebenheiten am Versuchsstandort	31
4.2	Aufbau und technische Daten der Versuchsanlage	34
	4.2.1 Aufbau der Anlage	34
4.3	Verfahrenstechnischer Ablauf in der Anlage	37
	4.3.1 Der Strom der Waschsuspension	38
	4.3.2 Der Gasstrom	41
	4.3.3 Absorber (C01-C05)	42
4.4	Installation und Programmierung des Prozessleitsystems	43
	4.4.1 Darstellung der Benutzeroberfläche im Front Panel	44
4.5	Online-Analytik	45
4.6	Durchführung der Versuche	46
	4.6.1 Inbetriebnahme und Optimierung der Versuchsanlage	46
	4.6.2 Verzögerung der Versuchsdurchführung durch Kraftwerksstillstände	48
	4.6.3 Versuchsdurchführung	48
	4.6.4 Experimentelles	49
	4.6.5 Chemische Analyse des Waschwassers und der Kreide	52
4.7	Ergebnisse	54
	4.7.1 Praxisbetrieb der Demonstrationsanlage	54
	4.7.2 Analyse weiterer chemischer Parameter	59
	4.7.3 Stickstoffspezies	59
	4.7.4 Elementzusammensetzung des Waschwassers und der Kreide	61
4.8	Diskussion der Ergebnisse	61

4.8.1	Praxisbetrieb der Demonstrationsanlage _____	61
4.8.2	Elementzusammensetzung des Waschwassers und der Kreide _____	68
5	Modellierung Gesamtprozess _____	69
5.1	Das Carbonatsystem _____	69
5.2	Modelldefinition _____	70
5.3	Testkanal _____	71
5.3.1	Setup _____	71
5.3.2	Ergebnisse _____	72
5.3.3	Diskussion _____	73
5.4	Nordsee Modell _____	74
5.4.1	Setup _____	74
5.4.2	Validierung _____	75
5.4.3	Einleitungsszenarien _____	76
5.4.4	Ergebnisse _____	78
5.4.5	Diskussion _____	83
5.4.6	Datenquellen und Rechenzeit-Ressourcen _____	83
5.5	Ökologische Bewertung _____	84
5.6	Fazit der Modellierung _____	85
6	Verfahrenstechnische Bewertung und Kosten-Nutzen Abschätzung _____	86
6.1	Verfahrenstechnische Bewertung _____	86
6.2	Kosten-Nutzen-Abschätzung _____	87
7	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens für kmU sowie ihres innovativen Beitrags u. ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten	97
8	Darstellung des durch die Förderung erzielten Ergebnisses im Einzelnen mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele _____	100
9	Verwendung der Zuwendung _____	104
10	Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit _____	108
11	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft _____	109
11.1	Durchgeführte Transfermaßnahmen _____	109
11.2	Geplante Transfermaßnahmen _____	110
11.3	Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen _____	111
11.4	Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts _____	112
12	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis _____	113
13	Abbildungen _____	117
14	Tabellen _____	120
15	Literaturverzeichnis _____	121
16	Anhang _____	126
16.1	Anhang A: Technische Zeichnungen der Anlage _____	127
16.2	Anhang B: Programmierung des Prozessleitsystems _____	131

16.2.1	Regelkreise in der Prozesssteuerung _____	133
16.2.2	Einstellung der PID-Regelparameter _____	134
16.3	Anhang C: Auslegung der Messblende zur Gasstrommessung _____	138
16.3.1	Fehlerabschätzung der Gasstrommessung _____	140
16.4	Anhang D: Datenblatt der in der REA des Kraftwerks Wilhelmshaven eingesetzten Schlämmschmelze _____	143
16.5	Anhang E: Zeiträume des Kraftwerksbetriebs und der Möglichkeit zur Versuchsdurchführung _____	145
16.6	Anhang F: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas bei den durchgeführten Versuchen _____	148
16.7	Anhang G: ICP-OES Analysen _____	161
16.8	Anhang H: Spurenelemente in der Kreide _____	165

## Zusammenfassung

Das hier beschriebene Forschungsvorhaben setzt die Forschungsarbeiten zur Entwicklung des Verfahrens der Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens (im Folgenden verallgemeinernd als Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren bezeichnet) dessen Grundlagen bereits in einem Vorgängerprojekt im Rahmen der industriellen Gemeinschaftsforschung (AiF-Vorhaben-Nr. 16548) erarbeitet wurden, fort. Dabei richtet sich der Fokus der von den drei beteiligten Forschungsinstituten Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V., Köln, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., Duisburg und Institut für Chemie und Biologie des Meeres der Universität Oldenburg der weitergeführten F+E-Arbeiten auf die Praxisoptimierung und ökologische Bewertung des Verfahrens.

Zunächst fanden Laborversuche mit einem modifizierten Schlaufenreaktor im Technikum des IUTA statt. Dieser eigens angefertigte Laborversuchsstand diente zur reaktionstechnischen Bewertung der Kinetik des Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens bei unterschiedlichen Gas- und Flüssigkeitsvolumenströmen, Gasverweilzeiten sowie variierenden Waschmedien. Die bei den Schlaufenreaktorversuchen gewonnenen Kenndaten lieferten eine erste Datenbasis zur Auslegung der Carbonatwäsche-Demonstrationsanlage.

Auf dieser Grundlage erfolgten die Auslegung, Konstruktion und der Bau eines mobilen, aus kostengünstigen thermoplastischen Kunststoffen gefertigten Versuchswäschers, der im Uniper Kraftwerk in Wilhelmshaven installiert und dort unter Praxisbedingungen zur Reinigung eines Teilstroms des dort emittierten Rauchgases eingesetzt wurde. Während eines umfangreichen Untersuchungsprogramms, welches sich - aufgrund einer Vielzahl ungeplanter Kraftwerksstillstände sowie der klimatischen Verhältnisse vor Ort - auf einen Zeitraum von etwa einem Jahr erstreckte, konnte die prinzipielle Eignung der kunststoffbasierten Versuchsanlage unter Praxisbedingungen nachgewiesen werden.

Die detaillierte Auswertung der durchgeführten Versuche umfasste neben der Online-Messung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Roh- und Reingas zur Betrachtung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung auch chemische Analysen des eingesetzten Absorbens, des Meerwassers sowie des prozessierten Waschwassers. Zusammen mit den im Vorgängerprojekt gemessenen chemischen Kennwerten bildeten diese Daten die Grundlage für die Modellierung der ökologischen Auswirkungen und Effekte bei der Einleitung des bei der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche erzeugten pufferstarken Wassers in die Nordsee. Die Modellbildung erfolgte dabei durch Kombination eines klassischen Ozeanmodells mit einem Modell für das Carbonatsystem.

Beim Betrieb der Versuchsanlage stieg die Alkalinität des eingesetzten Wassers stark an, was die erfolgreiche Reaktion des CO<sub>2</sub> mit der Kreide bestätigt. Im Gegensatz hierzu konnte im prozessierten Waschwasser und der eingesetzten Kreide keine Anreicherung von Stickstoff-Spezies oder Spurenelementen in umweltrelevanten Konzentrationen festgestellt werden.

Die Analyse der ökologischen Auswirkungen ergab, dass das beim Betrieb der Demonstrationsanlage entstehende Waschwasser bei einer Einleitung in die Jade so stark verdünnt wird, dass die Carbonatchemie kaum verändert wird und keine negativen

Auswirkungen auf das Ökosystem zu erwarten sind. Ein Großteil des eingeleiteten Kohlenstoffs bleibt über den simulierten Zeitraum von einem Jahr im Meer gespeichert.

Einleitungen in Größenordnung der Demonstrationsanlage stellen somit kein Risiko für das untersuchte Ökosystem dar. Bei Hochskalierung auf den Maßstab eines gesamten Kraftwerks durchschnittlicher Größe ist allerdings von einem Anfall von Waschwasser in der Größenordnung  $> 150.000 \text{ m}^3$  Wasser pro Stunde auszugehen. Um eine zusätzliche Anreicherung einzelner Spurenelemente durch mehrfachen Einsatz des gleichen Waschwassers in der Wäscher-Anlage zu vermeiden, die ggf. zu Auswirkungen auf das Ökosystem führen könnten, sind Entnahme- und Einleitestelle des Waschwassers dann so zu gestalten, dass eine Vermischung von frischem und bereits prozessiertem Waschwasser vermieden wird, da sonst ggf. mit negativen Auswirkungen (lokale pH-Wert Verringerung) und Veränderungen mit unbekanntem Folgen (DIC- bzw. ALK-Erhöhung) zu rechnen ist. Positive Auswirkungen (pH-Wert Anhebung), begleitet mit noch zu untersuchenden Folgen durch die DIC- bzw. ALK-Erhöhung, können bei z.B. teilweiser Entgasung des Waschwassers erzielt werden.

Basierend auf den Untersuchungsergebnissen des Praxisbetriebs im Kraftwerk Wilhelmshaven erfolgten abschließend die Quantifizierung und Bewertung des neuen Carbonat- $\text{CO}_2$ -Waschverfahrens nach technischen und wirtschaftlichen Kriterien.

Als Vorteile, die die  $\text{CO}_2$ -Carbonatwäschen gegenüber CCS-Verfahren aufweisen, wurden dabei die im Gegensatz zu aminbasierten Verfahren umwelttechnisch unbedenklichen Inhaltsstoffe des Waschmediums sowie der einfache und energetisch günstige Verfahrensablauf der Carbonatwäsche herausgestellt. Im Gegensatz zu den CCS Verfahren, bei denen das vom Waschmedium im Absorber aufgenommene Kohlendioxid unter Zufuhr großer Mengen an Wärmeenergie im Desorber wieder abgetrennt wird, verbleibt das  $\text{CO}_2$  nach der Carbonatwäsche im Waschmedium und wird zurück ins Meer geleitet. Für die Wäsche sind daher nur Meerwasser, Kalksteinmehl bzw. Kreide und Pumpenenergie erforderlich. Auch die Energie zur Verpressung des  $\text{CO}_2$  in den Untergrund entfällt. Als mögliches Hemmnis des neuen Verfahrens wurde der verhältnismäßig große Wasserbedarf identifiziert, der bei Standorten ohne Zugang zu entsprechenden Wasserressourcen erhöhte Investitionskosten bedingen kann.

Der formale Vergleich zwischen einer MEA-basierten Aminwäsche als technisch ausgereiftestem Bestandteil eines Konzeptes auf der Basis der CCS-Technologie und dem Carbonat- $\text{CO}_2$ -Waschverfahren (jeweils im Maßstab zur Behandlung von  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$  Rauchgas) führte zu einem beachtlichen Kostenvorteil der Carbonat- $\text{CO}_2$ -Wäsche gegenüber dem MEA-basierten Aminverfahren. Aufgrund niedriger Betriebskosten des Carbonat- $\text{CO}_2$ -Waschverfahrens ist davon auszugehen, dass der Kostenvorteil gegenüber der aminbasierten Wäsche beim Hochskalieren auf die Anlagengröße ausgeführter Kraftwerke noch deutlich ausgeprägter wird.

# 1 Einleitung

Die Verlangsamung des Klimawandels ist eine der wichtigsten Aufgaben und Herausforderungen der heutigen Zeit. Dabei kommt der Reduzierung der Treibhausgasemissionen, allen voran dem Ausstoß an Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), eine außerordentliche Bedeutung zu. So wurde durch die Einführung eines Emissionsrechtehandels in der EU mit einem jährlich verminderten Emissionsbudget ein Anreiz zur Reduzierung der  $\text{CO}_2$ -Emissionen geschaffen. Dazu wurden in der Vergangenheit bereits verschiedene Technologien zur Abtrennung von  $\text{CO}_2$  aus dem Rauchgas von Verbrennungsprozessen in Versuchs- und Pilotanlagen erforscht und getestet. Allen diesen, *Post Combustion* genannten, Verfahren ist gemeinsam, dass sie in der Regel umweltkritische Stoffe zur Abscheidung einsetzen, zum Teil neue Emissionen produzieren und als Bestandteil des CCS-Konzeptes (*Carbon Capture and Storage*) die problematische Lagerung des abgetrennten  $\text{CO}_2$  in Untergrundspeichern verfolgen (Abb. 1).

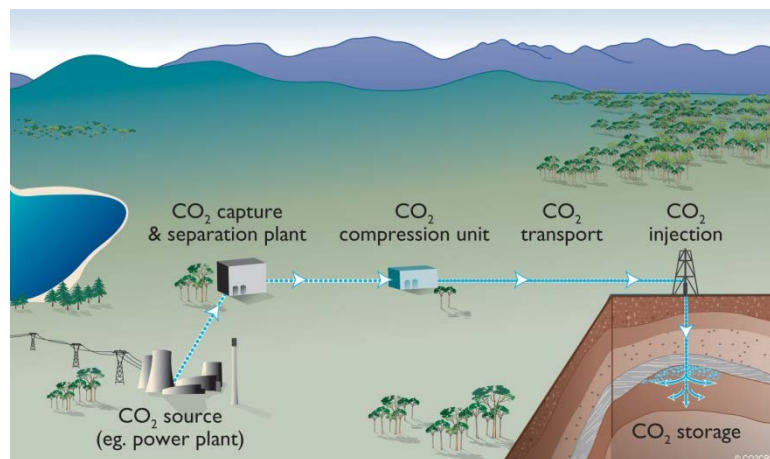


Abb. 1: Generelles CCS-Konzept (Quelle: [www.co2crc.com.au](http://www.co2crc.com.au))

Dieser Ansatz ist unter dem Gesichtspunkt der angestrebten Ziele der Nachhaltigkeit und der Schließung von Stoffkreisläufen, die u. a. im Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) explizit gefordert werden, nicht sinnvoll. Es fehlen außerdem detaillierte Kenntnisse zur Machbarkeit und Sicherheit der geologischen Speicherung von  $\text{CO}_2$  über lange Lagerzeiträume. Im Juni 2012 wurde ein Gesetz zur Erprobung der  $\text{CO}_2$ -Speicherung im Untergrund gebilligt, die betroffenen Bundesländer haben aber bereits angekündigt, diese auf ihrem Landesgebiet verhindern zu wollen, so dass das CCS-Konzept faktisch als in Deutschland nicht durchführbar angesehen werden muss.

Das Verfahren der Carbonat- $\text{CO}_2$ -Wäsche, dessen Grundlagen von den Antragstellen im AiF-Vorhaben-Nr. 16548 erarbeitet wurde, verfolgt einen ganzheitlichen Ansatz, der eine Chance auf eine breite gesellschaftspolitische Akzeptanz bietet. Das  $\text{CO}_2$  wird in dem Verfahren durch die Verwendung von Kalksteinmehl bzw. Kreide in wasserlösliches Calciumhydrogencarbonat (sog. Carbonathärte) überführt. Dazu werden  $\text{CO}_2$ -haltige Abgase, wie in der Rauchgasentschwefelung, einer Nassabscheidung mittels Kalksteinmehl- oder Kreidesuspension unterzogen. Anstelle von Calciumsulfat bildet sich, analog zur natürlichen Verwitterung des Kalksteins, Calciumhydrogencarbonat. Dieses ist

natürlicher Bestandteil limnischer und mariner Gewässersysteme und bindet  $\text{CO}_2$  in wässriger Lösung in einem stabilen Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ein.

Im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren entfällt die Verwendung umweltschädlicher Stoffe und die problematische Endlagerung des abgetrennten  $\text{CO}_2$ , da das entstehende Calciumhydrogencarbonat in wässriger Lösung in die aquatische Umwelt abgegeben werden kann und damit zur Pufferung limnischer und letztendlich mariner Gewässer beiträgt. Dazu muss die Unbedenklichkeit der Einleitung der Hydrogencarbonatlösung in Gewässer durch Analyse der festen und gelösten Komponenten und Modellierung ihrer möglichen ökologischen Auswirkungen auf die aquatische Flora und Fauna nachgewiesen werden.

Die generelle Eignung des Verfahrenskonzeptes der Carbonat- $\text{CO}_2$ -Wäsche wurde bereits im AiF-Vorhaben-Nr. 16548 „Rückführung von anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Emissionen in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf mittels Kalkprodukten“ nachgewiesen. In dem hier beschriebenen Folgevorhaben sollte das Verfahren mit einer, in diesem Projekt konzipierten, mobilen Demonstrationsanlage zur Erlangung der Wirtschaftlichkeit optimiert und der Nachweis der positiven ökologischen Effekte erbracht werden. Dazu muss die Effektivität des Carbonat- $\text{CO}_2$ -Waschverfahrens soweit verbessert werden, dass sie in der getesteten Größenordnung in der Praxis eingesetzt werden kann und damit auch die Basis für ein Scale-up in den großtechnischen Maßstab bildet.

Im AiF-Vorhaben-Nr. 16548 zur Prüfung der Realisierbarkeit einer technischen Nachbildung des Kalkstein-Verwitterungskreislaufs konnte mittels Technikumswäscher die generelle Eignung einer Carbonat- $\text{CO}_2$ -Wäsche belegt werden. Es wurde aufgezeigt, dass aufgrund des chemischen Gleichgewichts die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in der als Waschmittel verwendeten Kalksteinmehlsuspension auf ca. 1 g/l (abhängig von der Temperatur der Suspension) begrenzt ist. Um in der Praxis wirtschaftlich sinnvolle Abreinigungsraten erreichen zu können, muss das Waschverfahren daher technisch an die besonderen Anforderungen dieses Waschmittels angepasst werden. Der Forschungsbedarf bestand vor allem in Bezug auf die Verfahrensführung. Die Versuche im AiF-Vorhaben-Nr. 16548 wurden mit einer bereits existierenden, lediglich für die Versuche adaptierten, mobilen Wäscheranlage durchgeführt. Für die praktische Anwendbarkeit des Verfahrens sind optimierte Abscheideraten aber von wesentlicher Bedeutung. In dem hier vorgestellten Vorhaben sollte - unter Berücksichtigung der speziellen Reaktionskinetik zwischen  $\text{CO}_2$  und Kalksteinmehlsuspension - die Verfahrenstechnik so an den Reaktionsverlauf angepasst werden, dass höhere und damit wirtschaftliche Abscheideraten über die Optimierung der Waschmittelführung erreicht werden können.

Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen war die Ermittlung des Einflusses der durch Abgaswäsche hergestellten Calciumhydrogencarbonat-Lösung auf natürliche Gewässersysteme bei der Einleitung, um die zu erwartenden ökologischen Auswirkungen zu verifizieren. Neben gewässerchemischen Analysen sollten vordringlich Modellierungen der Einflussfaktoren sowohl im limnischen als auch im marinen Milieu durchgeführt werden. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der Stabilität der Calciumhydrogencarbonat-Lösung nach dem Einleiten in die verschiedenen Oberflächenwässer.

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung

### 2.1 Die Versauerung der Ozeane

Die Ozeane stellen das wichtigste Aufnahmesystem für das Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) in der Atmosphäre dar. Sie nehmen jährlich rund 2 Gt Kohlenstoff - und damit ca. 30 % der anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen - auf. Insgesamt sind in den Ozeanen etwa 38.000 Gt Kohlenstoff gespeichert, dies entspricht 152.000 Gt CO<sub>2</sub> und ist das 50-fache des in der Atmosphäre vorhandenen CO<sub>2</sub>. [1, 2].

Der ansteigende CO<sub>2</sub>-Gehalt der Atmosphäre aus der Verbrennung fossiler Energieträger führt zu einem erhöhten CO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Atmosphäre und im Zuge der Gleichgewichtseinstellungen der offenen Teilsysteme des Kohlenstoffkreislaufes zu einer vermehrten Kohlendioxidaufnahme der Ozeane. Die Reaktion im Meerwasser läuft nach der folgenden Gleichung ab:



Der natürliche pH-Wert des Meereswassers liegt momentan bei etwa 8,2 und ist somit leicht basisch. Die Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration (H<sup>+</sup>) durch vermehrte Lösung des atmosphärischen CO<sub>2</sub> im Meerwasser führt zu einer Absenkung des pH-Wertes und einer zunehmenden ‚Versauerung‘ der Ozeane mit vielfältigen Auswirkungen auf das marine Milieu. Dieser Prozess begann mit der industriellen Revolution und der kontinuierlichen Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks in der Atmosphäre. Die Angaben in der Literatur variieren von 8,16 bis 8,25 für vorindustrielle und 8,05 bis 8,14 für heutige pH-Werte des Meerwassers [4, 5]. Die Differenzen resultieren aus unterschiedlichen Berechnungsverfahren mit verschiedenen Skalengrundlagen. Allen Angaben ist aber gemeinsam, dass sie eine Differenz von 0,11 pH-Einheiten zwischen vorindustrieller und heutiger Zeit aufweisen, was eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration um fast 30 % in diesem Zeitraum bedeutet [6]. Damit werden die natürlichen Gewässersysteme zunehmend kalkaggressiver. Es erfolgt eine Verschiebung des natürlichen Kalk-Kohlensäure- Gleichgewichtes von kalkneutral zu kalklösend.

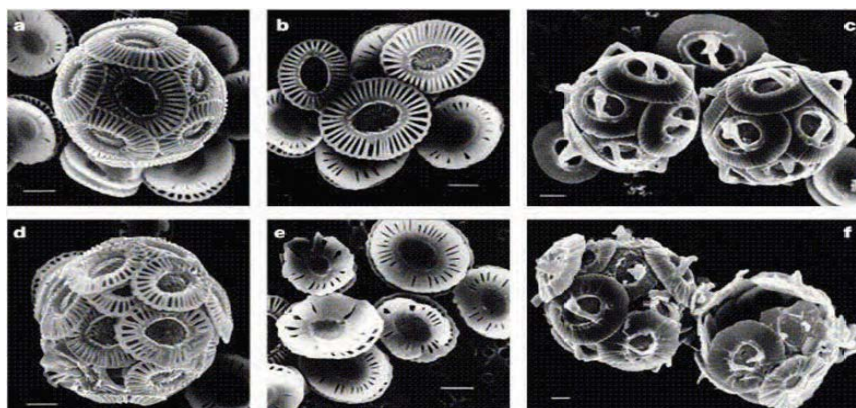
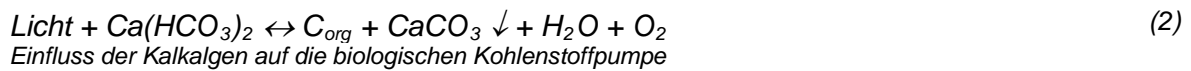


Abb. 2: Kalkalgen aus der Ordnung der Coccolithophoriden:  
 a, b, d, e: *Emiliana huxleyi*, c, f: *Gephyrocapsa oceanica*  
 oben: unter heutigen Bedingungen mit intakter Kalkhülle- unten: Deformation der Kalkschuppen durch erhöhten CO<sub>2</sub>-Gehalt im Wasser [3]

Die Absenkung des Meerwasser-pH-Wertes hemmt das Wachstum kalkbildender Organismen, wie z. B. die Coccolithophoriden (Abb. 2), bzw. schädigt deren „Kalkschale“ und verlangsamt die Wirksamkeit der biologischen Kohlenstoffpumpe im Meerwasser (Gleichung (2)). Kalkalgen leisten in den Weltmeeren den größten planetaren Beitrag zur Photosynthese. So erfolgen im Nordatlantik z. B. 80 bis 90 % der Primärproduktion über Kalkalgen. Im ungestörten System wirkt die Kalkkomponente als Ballast, durch das CO<sub>2</sub> in Form von organischem Material in tieferen Wasserschichten bzw. auf den Meeresgrund sedimentiert (Abb. 3). Als Resultat eines geringeren Kohlenstofftransports kann sich der oxidative mikrobielle Abbau organischen Materials vom Meeresgrund in höhere Wasserschichten verlagern und führt dort zur Sauerstoff-Verarmung bis hin zu anoxischen und damit toxischen Milieubedingungen für Meeresorganismen. Ebenso wird die chemische Pufferkapazität des Wassers reduziert [7].



Ebenso behindert die pH-Wert Absenkung durch die Beeinträchtigung der Calcifizierung das Wachstum von Korallen und wirtschaftlich bedeutenden Nahrungsmitteln wie Miesmuschel und Pazifische Auster. [6, 3]

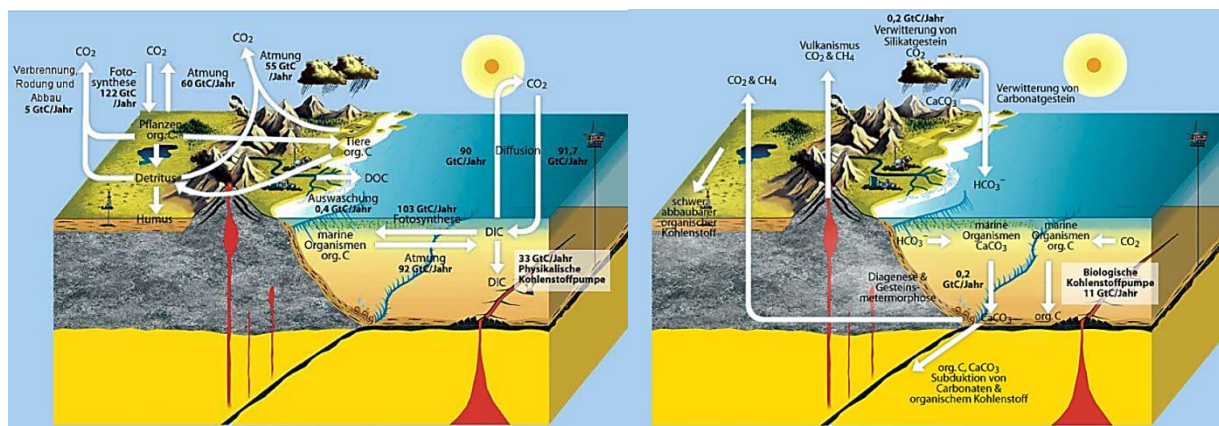


Abb. 3: Kurzfristiger (links) und langfristiger Kohlenstoffkreislauf (rechts) [1]

Calciumhydrogencarbonat (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ist der „Schutzfaktor“ aller natürlichen limnischen und marinen Gewässer gegen Versauerung. Diese Komponente wird dem Ozean in gelöster Form über natürliche Verwitterungsprozesse in ausreichendem Maße zugeführt. Langfristig führt die erhöhte CO<sub>2</sub>-Zufuhr z. B. über Vulkanismus in der Regel zu vermehrter Bildung von Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in der Hydrosphäre. Umgekehrt werden Calcium-(Ca<sup>2+</sup>) und Hydrogencarbonationen (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) von marinen Organismen zur Kalkabscheidung genutzt, wobei CO<sub>2</sub> zum einen ins Kalkskelett eingebunden wird und zum anderen von der Biologie zu C<sub>org</sub> + O<sub>2</sub> umgewandelt wird. Dieser Rückkopplungsprozess findet aber in Zeiträumen von mehreren tausend Jahren statt, so dass eine technische Überführung von gasförmigem CO<sub>2</sub> in gelöstes Hydrogencarbonat (gemäß Gleichung (1)) innerhalb kurzer Zeiträume unter Aspekten des Klimawandels sinnvoll ist. Durch die Erhöhung der Hydrogencarbonatkonzentration, kann verstärktes Algenwachstum auftreten, was zu einer erhöhten Fixierung der Nährstoffe Stickstoff und Phosphor in den Organismen und schließlich im Sediment führen kann. Entsprechende

Selbstreinigungsprozesse finden auch in  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -haltigen limnischen Seen statt, wodurch ein nährstoffarmes Milieu erzeugt wird (Oligotrophie).

Dass die zunehmende Meeresversauerung speziell die Population von kalkbildenden Organismen beeinträchtigt, wird im IPCC-Bericht 2013 [8] ausdrücklich festgestellt. Im Folgenden ein Auszug aus der Zusammenfassung des Fünften Sachstandsberichtes des IPCC; Teilbericht 1 (Wissenschaftliche Grundlagen):

„Ozeanerwärmung: In allen Szenarien wird sich die Erwärmung der Ozeane über Jahrhunderte fortsetzen, selbst wenn die Treibhausgasemissionen konstant bleiben oder gesenkt werden. Die Erwärmung wird von der Wasseroberfläche in den tiefen Ozean vordringen und die ozeanische Zirkulation beeinflussen.

Ozeanversauerung: Die Ozeane werden auch weiterhin  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre aufnehmen, was eine zunehmende Versauerung des Meerwassers bewirkt. Dies behindert die Bildung von Kalkschalen vieler Meereslebewesen und beeinträchtigt die Lebenswelt in den Ozeanen.“

Die Einleitung der sich bildenden  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung aus der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung mit Kalksteinmehl- bzw. Kreidesuspension kann, analog zum natürlichen Verwitterungskreislauf, der Versauerung von marinen Gewässern entgegenwirken. Die genaueren Auswirkungen wurden im Rahmen des hier beschriebenen F&E-Vorhabens untersucht und bewertet.

## 2.2 CCS-Verfahren zur $\text{CO}_2$ -Abtrennung/-Minderung in technischen Prozessen

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die bisher in der Literatur diskutierten und z. T. auch im Forschungsstadium oder im Praxistest befindlichen Methoden zur Abtrennung oder Minderung von  $\text{CO}_2$ -Emissionen aus Rauchgasen gegeben werden. Unter dem Kürzel CCS-Verfahren werden im Allgemeinen die Technologien und Verfahren zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Rauchgasen und die Lagerung des  $\text{CO}_2$  zusammengefasst.

- Oxyfuel (Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre)
- Pre-Combustion ( $\text{CO}_2$ -reduziertes IGCC-Kraftwerk)
- Chemical Looping Combustion
- Post-Combustion
  - o Chemische Wäsche (Aminwäsche, Chilled Ammonia)
  - o Physikalische Wäsche (Selexol-, Rectisol-, Purisol-Wäsche)
  - o Membran-Verfahren
  - o Carbonat-Looping-Verfahren
  - o mineralische Sequestrierung

Die meisten CCS-Verfahren beruhen auf einer Abtrennung des  $\text{CO}_2$  mittels Absorption oder chemischer Umsetzung und anschließender Freisetzung in konzentrierter Form. Nur das Oxyfuel-Verfahren erzeugt direkt konzentriertes  $\text{CO}_2$ . Allen CCS-Verfahren ist aber gemein, dass das so erzeugte  $\text{CO}_2$  anschließend gespeichert wird. Diese Speicherung ist jedoch entweder politisch nicht durchsetzbar (Aquifer-Speicher unter Land) oder wirtschaftlich nicht darstellbar (Aquifer-Speicher in der Nordsee). Im Gegensatz dazu steht das hier untersuchte Carbonat- $\text{CO}_2$ -Waschverfahren, welches das absorbierte  $\text{CO}_2$

entweder durch die Abgabe in Gewässer biologisch-chemischen Prozessen zur Verfügung stellt oder durch Übergabe an Verfahren mit Bedarf an pufferstarken Wässern das Hydrogencarbonat direkt in weitere Produktionsprozesse einbinden kann.

### **Oxyfuel-Verfahren:**

Beim Oxyfuel-Verfahren erfolgt die Verbrennung der Kohle im Kraftwerk mit Sauerstoff anstelle von Luft. Dadurch entfällt der Stickstoffanteil im Rauchgas, der in einem konventionellen Kohlekraftwerk in der Regel bis zu 71 Vol.-% (mit Steinkohle/Vollwertkohle befeuertes Kraftwerk) beträgt. Das Rauchgas aus der Sauerstoffverbrennung besteht fast ausschließlich aus CO<sub>2</sub> und Wasserdampf. Nachdem der Wasserdampf durch Kondensation entfernt wurde, könnte das CO<sub>2</sub> in hoher Reinheit komprimiert und über ein Pipelinesystem zur Endlagerstätte verbracht werden.

### **Pre-Combustion:**

Dieses Verfahren trennt das CO<sub>2</sub> vor dem eigentlichen Gas- und Dampfturbinenprozess ab. Beim IGCC Prozess (IGCC = Integrated Gasification Combined Cycle, Kombi-Prozess mit integrierter Vergasung) wird die Kohle durch Zuführung von Wasserdampf und Luft bzw. Sauerstoff in ein Synthesegas umgewandelt, das hauptsächlich aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff neben Kohlendioxid besteht. Das Synthesegas wird nach Kühlung und Entstaubung einem Synthesereaktor zugeführt, in dem an einem Katalysator das Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu weiterem Wasserstoff und CO<sub>2</sub> reagiert (Shift-Stufe). Eine nachgeschaltete Reinigungsstufe trennt das CO<sub>2</sub> ab und führt es der Speicherung zu (IGCC-CCS). Der verbleibende Wasserstoff wird in einer Gasturbine verwertet und hocheffizient zur Stromerzeugung genutzt. Die heißen Abgase enthalten, bei vorheriger CO<sub>2</sub>-Abtrennung, nur noch Stickstoff und Wasserdampf und können über einen Dampfgenerator zusätzlich zur Stromerzeugung dienen. Der Bau einer geplanten 450 MW-Demonstrationsanlage durch RWE wurde aber aufgrund der ungelösten Entsorgungsfrage des CO<sub>2</sub> auf unbestimmte Zeit zurückgestellt.

### **Chemical Looping Combustion (CLC):**

Beim CLC - Verfahren wird die Brennkammer des Kraftwerks durch zwei gekoppelte Hochtemperaturreaktoren (Wirbelschichtreaktoren) ersetzt. Innerhalb des ersten Reaktors oxidiert der Luftsauerstoff ein reduziertes Metalloxid MeO<sub>x</sub> zu MeO<sub>x+n</sub>. Die Metalloxidpartikel werden zu einem zweiten Reaktor, dem Brennstoffreaktor, transportiert, in dem die Metalloxidpartikel mit dem Brennstoff (z.B. Methan) unter Abgabe des Sauerstoffs zu MeO<sub>x</sub> reagieren. Die Verbrennung findet mit „reinem“ Sauerstoff statt, weshalb im Idealfall ausschließlich CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O im Rauchgas vorhanden sind. Die reduzierten Partikel werden anschließend wieder in den ersten Reaktor transportiert. Die Reaktionsfolge erfordert, abhängig vom eingesetzten Metalloxid, Temperaturen bis 1000 °C. Geeignet erscheinen die Oxide von Eisen, Mangan, Nickel und Kupfer. Das Verfahren befindet sich vielfach in der Diskussion und wird von mehreren Institutionen getestet.

### **Post-Combustion:**

Unter Post-Combustion-Capture versteht man die Abtrennung von  $\text{CO}_2$  aus dem Rauchgas nach der Verbrennung eines fossilen Brennstoffs. Die entsprechenden Verfahren eignen sich auch zur Nachrüstung bestehender Kraftwerke. Bei großen Steinkohlenkraftwerken werden im Vollastbetrieb ca. 750 kg  $\text{CO}_2$  pro Megawattstunde (MWh) elektrischer Energie freigesetzt. Durch angepasste Waschverfahren ist technisch eine nahezu vollständige Abtrennung von  $\text{CO}_2$  möglich. Folgende Methoden zählen zu den Post-Combustion-Capture-Verfahren:

#### **- Chemische Wäschen:**

Bei chemischen Wäschen reagiert das  $\text{CO}_2$  im Rauchgas mit z. B. Aminen in wässriger Lösung oder Carbonaten (Pottasche-Wäsche).  $\text{CO}_2$  wird im Lösungsmittel gebunden, das Restgas abgegeben und  $\text{CO}_2$  wieder aus dem Waschmittel desorbiert. Bekannte und allgemein als geeignet angesehene Verfahren sind die sogenannten Aminwäschen (z. B. mit Monoethanolamin). Chemische Wäschen wie die Aminwäschen bestehen prinzipiell aus einer oder mehreren Absorberstufen und dem Desorber, in dem das gebundene  $\text{CO}_2$  aus dem Waschmittel herausgekocht wird. Das ausgetriebene  $\text{CO}_2$  muss verdichtet werden, um in eine Lagerstätte verbracht werden zu können.

Die Absorption von  $\text{CO}_2$  in einem Amin-haltigen Waschmittel ist exotherm, d. h. zur Desorption des  $\text{CO}_2$  muss Energie aufgewendet werden. Aufgrund des hohen Energieeinsatzes bei der Desorption des  $\text{CO}_2$  wären Abscheideraten zwischen 85 % und 90 % anzustreben. Dadurch fällt der elektrische Wirkungsgrad eines Kraftwerks um ca. 10 % von durchschnittlich 38 % auf 28 %. Das bedingt allerdings einen um ca. 60 % höheren Kohleeinsatz, wodurch wiederum die  $\text{CO}_2$ -Bilanz relativiert wird. Verantwortlich dafür ist der enorme Energieaufwand zur Regeneration des Waschmittels, der bei einem Reinigungsverfahren ohne Desorption, wie bei der Carbonatwäsche, entfallen würde. Obwohl die Aminwäschen bisher für Post-Combustion-Capture-Verfahren als gut geeignet angesehen werden, gibt es Probleme, die zu berücksichtigen sind. Dies sind u. a. die Degradation der Amine mit fortschreitender Betriebszeit und damit die Standzeit der Lösung sowie die Frage der Amin- und Ammoniakemissionen mit dem Abluftstrom.

Beim Chilled Ammonia Prozess besteht das Lösemittel aus wässriger, gekühlter Ammoniaklösung (2 - 10 °C). Im Absorber wird  $\text{CO}_2$  als Ammoniumhydrogencarbonat bzw. Ammoniumcarbonat gebunden. Das Restgas wird abgegeben. Im Desorber wird unter Druck und bei Temperaturen bis 120 °C das  $\text{CO}_2$  ausgetrieben und kann, gegebenenfalls verdichtet, in eine Lagerstätte verbracht werden. Im Vergleich zu z. B. den Aminwäschen soll der Energieaufwand für die Desorption deutlich geringer sein.

#### **- Physikalische Wäschen:**

Neben den chemischen Wäschen gibt es eine Reihe von physikalischen Wäschen zur  $\text{CO}_2$ - und auch  $\text{H}_2\text{S}$ - Abreinigung aus der Petrochemie, die prinzipiell auch zur Rauchgasreinigung eingesetzt werden können. Bei diesen Verfahren bildet der ausgewaschene Gasbestandteil eine physikalische Lösung, daher wird der Verlauf von Absorption und Desorption allein durch Druck und Temperatur bestimmt. Insgesamt spielen die physikalischen Wäschen zur  $\text{CO}_2$ -Abscheidung gegenüber den chemischen Wäschen eine eher untergeordnete Rolle.

Zu den physikalischen Druckwäscheverfahren zählt das Selexolverfahren. Als Lösemittel für  $\text{CO}_2$  und auch  $\text{H}_2\text{S}$  dient DMPEG (Dimethylether/Polyethylenglykol). Die Nachteile dieses Verfahrens sind die hohen Betriebsmittel- und Entsorgungskosten für verbrauchtes Lösemittel. Die eingestellten Absorptionsdrücke betragen 10 bis 12 bar.

Zur  $\text{CO}_2$ - und auch zur  $\text{H}_2\text{S}$ - Abtrennung hat sich das Rectisol-Verfahren bewährt, das mit tiefkaltem Methanol (bis  $-70\text{ °C}$ ) als Lösemittel unter Druck (bis 30 bar) arbeitet. Die Desorption erfolgt durch Entspannen der Lösung und/oder durch Temperaturerhöhung.

Beim Purisol-Verfahren handelt es sich um eine physikalische Wäsche mit N-Methyl-2-Pyrrolidon als Lösemittel. Die Absorption erfolgt bei Drücken von 15 - 35 bar und Temperaturen von  $20 - 50\text{ °C}$ .

- **Membranfilter:**

Bei den Membranfiltrationsverfahren dienen dünne Membranen aus Polymeren wie z. B. Polyimide zur Abtrennung von  $\text{CO}_2$  aus Rauch- oder aus Biogasen. Durch die unterschiedlichen Permeabilitäten der Gasbestandteile passiert  $\text{CO}_2$  die Membran schneller als die restlichen Bestandteile des Rauchgases und reichert sich im Permeat an. Der Systemdruck beträgt 25 bis 40 bar. Um die geforderte  $\text{CO}_2$ -Reinheit und die  $\text{CO}_2$ -Abscheideleistung zu erreichen, lassen sich auch mehrere Membranfilter hintereinander schalten. Das Verfahren wird inzwischen zur Aufreinigung von Biogas eingesetzt. Die erforderlichen Investitionskosten für die Reinigung von größeren Rauchgasströmen stehen einer weiteren Verbreitung des Verfahrens bisher entgegen.

- **Carbonat-Looping-Verfahren:**

Beim Carbonat-Looping wird das  $\text{CO}_2$  im Rauchgas an Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) bei ca.  $650\text{ °C}$  durch Bildung von Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$  abgeschieden (Carbonisierung). In einem zweiten Reaktor wird das gebildete  $\text{CaCO}_3$  bei ca.  $900\text{ °C}$  calciniert, d. h. das  $\text{CO}_2$  wird wieder freigesetzt und kann in reiner Form abgegeben werden. Das Calciniierungsprodukt  $\text{CaO}$  wird zur weiteren  $\text{CO}_2$ -Aufnahme wieder in den Carbonisierungsreaktor zurückgeführt. Durch dieses Verfahren soll sich die bisher zur  $\text{CO}_2$ -Abscheidung benötigte Energie halbieren.

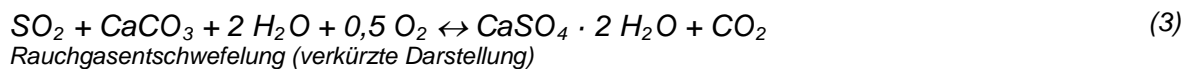
- **Mineralische Sequestrierung:**

Ziel der mineralischen Sequestrierung ist es, natürlich vorkommende Metalloxide in stabile und damit lagerfähige Carbonate umzusetzen. Interessant sind dabei hauptsächlich die Metalle Calcium und Magnesium, die weit verbreitet sind, aber in natürlicher Umgebung selten als reine Oxide auftreten, sondern vielmehr mit Silikaten vergesellschaftet sind. Die am häufigsten vorkommenden Magnesiumsilikate und gesteinsbildenden Minerale sind die Olivine (allgemeine Formel  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ ). Bei der mineralischen Sequestrierung sollen fein gemahlene Minerale, wie Olivin mit Zugabe von Additiven als wässrige Slurry im Druckreaktor mit  $\text{CO}_2$  umgesetzt werden. Nach der Umsetzung wird ein feinkristalliner Feststoff erhalten, der lagerfähig ist. Obwohl die Umsetzung exotherm ist, bleiben aufgrund kinetischer Hemmungen die Raum-Zeitausbeuten ungenügend. Bisher wurden nur Laboruntersuchungen durchgeführt, die jedoch zeigten, dass durch die hohen Aufbereitungskosten der Einsatzmaterialien und die kostenintensive Reaktionsführung das Verfahren noch nicht wettbewerbsfähig ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Waschverfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung am weitesten in der Entwicklung fortgeschritten sind, da auf vielfältige Erfahrungen aus petrochemischen Anwendungen zurückgegriffen werden kann. Dennoch sind vor dem großtechnischen Einsatz der Verfahren noch ungelöste Fragen zu beantworten, die hauptsächlich die ungeklärte Endlagerung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub> betreffen. Auch müssen die Waschverfahren, darunter die allgemein favorisierten Aminwäschen, bezüglich der möglichen Emissionen von organischen Verbindungen aus dem Waschmittel kritisch hinterfragt werden.

### 2.3 Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren analog zur natürlichen Carbonat-verwitterung

In der Rauchgasreinigung wird seit Jahrzehnten erfolgreich ein Carbonat-Waschverfahren zur Schwefeldioxidabscheidung eingesetzt, indem das Rauchgas (Rohgas) mit einer Suspension aus Kalksteinmehl bzw. Kreide und Wasser behandelt wird, wodurch Schwefeldioxid unter Anwesenheit von Sauerstoff zu schwerlöslichem Calciumsulfat reagiert:



Für die geplante Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche ist eine zusätzliche SO<sub>2</sub>-Abreinigung nicht notwendig. Das Verfahrensprinzip basiert auf der natürlichen chemischen Verwitterung von Carbonatgestein (Lösungsverwitterung) (Abb. 4). Die chemische Verwitterung von Carbonatgestein ist Bestandteil des natürlichen Kohlenstoffkreislaufs, der aus einem Kohlenstofffluss zwischen Biosphäre, Atmosphäre, Lithosphäre und Hydrosphäre besteht. Dabei bildet das atmosphärische Kohlendioxid in Verbindung mit Wasser Kohlensäure in Regen- oder Grundwasser. Diese setzt im Gestein enthaltenes Calciumcarbonat zu Calciumhydrogencarbonat um, das über Grundwässer und Oberflächenwässer schließlich ins Meer transportiert wird und dort als natürlicher Puffer der Meeresversauerung entgegen wirkt. Ein gewisser Anteil des Calciumhydrogencarbonats kann in einer Umkehrung des Lösungsprozesses durch chemische und/oder biologische Prozesse wieder zu Calciumcarbonat umgesetzt werden (biogene Enthärtung).

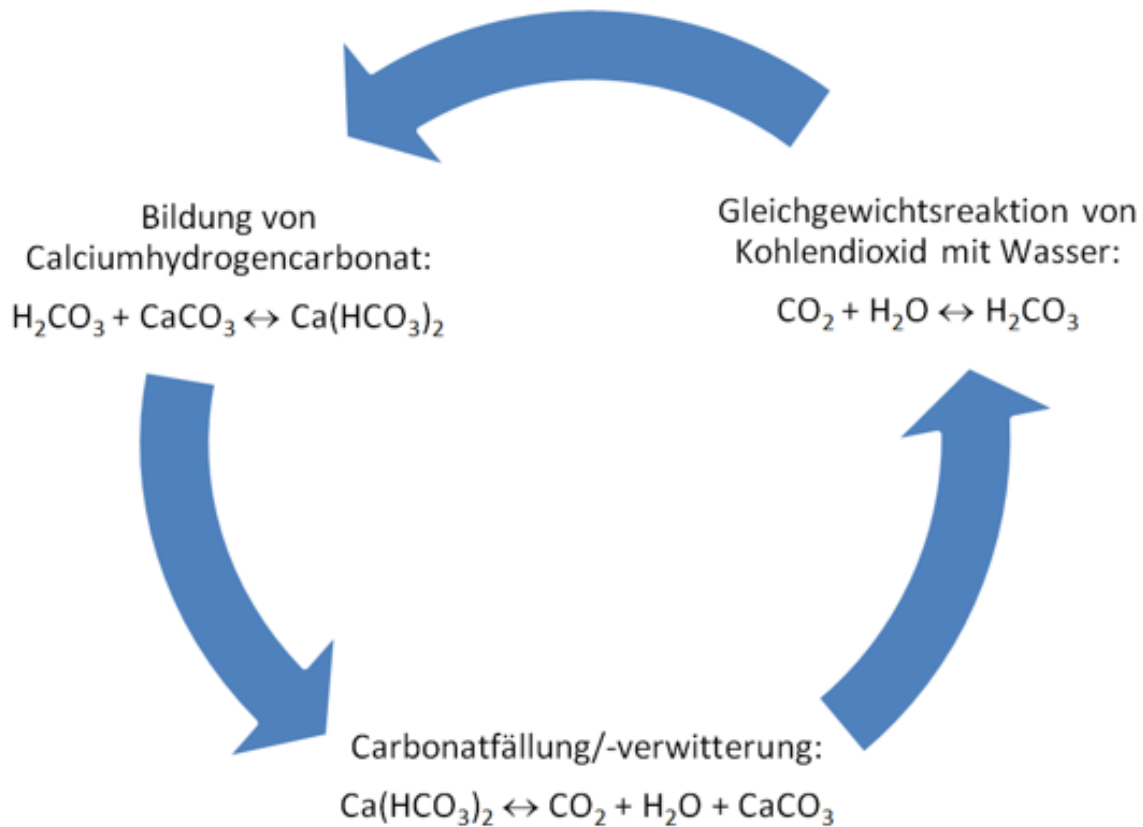


Abb. 4: Chemische Verwitterung von Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ )

Die chemische Grundlage dieser Prozesse ist das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht. Es beschreibt das chemische Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Kohlenstoffspezies Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) und Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) in Abhängigkeit vom pH-Wert und bestimmt den kalkabscheidenden bzw. -auflösenden Charakter des Wassers (Abb. 5). In natürlichen Gewässern (Ozean, See, Fluss, Grundwasser) wird der pH-Wert über den Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure bestimmt ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), da das System mit dem jeweiligen  $\text{CO}_2$ -Gehalt in der Atmosphäre im Gleichgewicht steht. Bei pH-Werten unterhalb von 6,3 dominiert Kohlendioxid, das mit steigendem pH-Wert in Hydrogencarbonat übergeht und ab einem pH-Wert von 10,3 durch Carbonat als vorherrschende Kohlenstoffverbindung abgelöst wird. Dieses Gleichgewicht bestimmt die Pufferkapazität des Wassers [9]. Die basische Wirkung des in natürlichen Wässern vorkommenden Erdalkaliions Calcium sorgt dabei durch Auflösung bzw. Ausfällung für ein stabiles pH-Milieu (pH 6,3 - 8,3) um den Neutralpunkt. Überschüsse an freier Kohlensäure werden von Kalksteinablagerungen zu  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  umgesetzt.

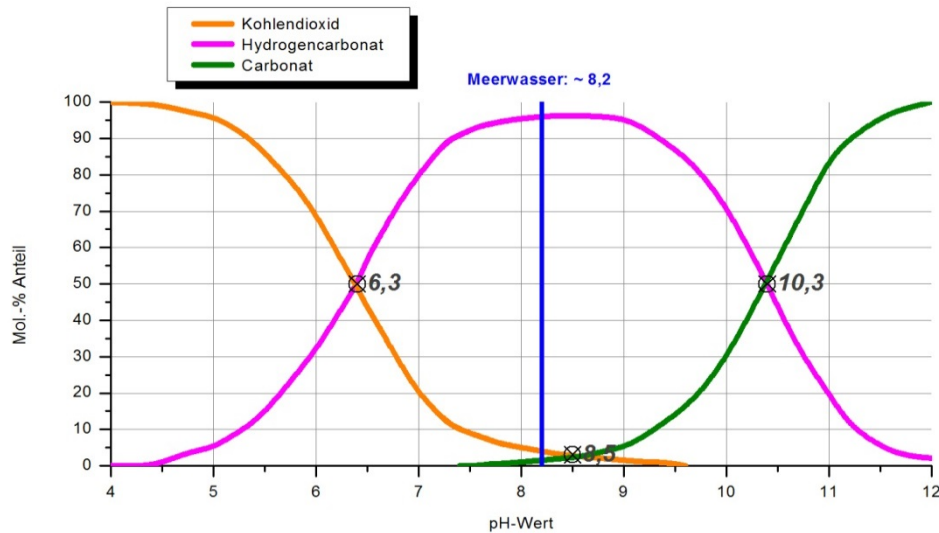


Abb. 5: Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Das Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren wurde im theoretischen Ansatz bereits in Bezug auf mögliche Kosten und benötigte Wassermengen unter anderem von Ken Caldeira, dem Geoengineering Experten der Stanford Universität und einer der IPCC Leadautoren, berechnet [10, 11, 12]. Diese Autoren halten das Verfahren - aufgrund der benötigten hohen Wassermengen - für Kraftwerke in Meeresnähe (Meerwasserkühlung) anwendbar.

### 2.3.1 Umweltrelevante Aspekte des Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens

Gelöster anorganischer Kohlenstoff in den Ozeanen, hauptsächlich in Form gelösten Hydrogencarbonates (Alkalinität), stellt das größte Kohlenstoffreservoir in der Hydrosphäre dar. Es ist ca. 50-fach größer als der Kohlenstoffgehalt in der Atmosphäre. Dieses ozeanische Reservoir entstand über geologische Zeiträume im Zuge der Gesteinsverwitterung. Die zusätzliche schnelle anthropogene Freisetzung von CO<sub>2</sub> führt nach Einschätzung des Weltklimarates (IPCC) zu Klimaerwärmung. Über geologische Zeiträume steht das Erdsystem in Bezug auf Kohlenstoff über Tektonik, Verwitterung, biogene und chemische Kalkbildung und -Auflösung mehr oder weniger im Gleichgewicht. Dabei muss zwischen dem kleinen und großen Kohlenstoffkreislauf unterschieden werden. 99,9% allen Kohlenstoffs auf der Erdrinde sind in Kalk- bzw. dolomitischem Gestein im Bereich der Lithosphäre gebunden (großer Kohlenstoffkreislauf Aufenthaltszeit von C ca. 10<sup>9</sup> Jahre). Lediglich die restlichen 0,1% Kohlenstoff bewegen sich in Zeiträumen bis zu 10<sup>6</sup> Jahren im kleinen C-Kreislauf in den Kompartimenten Atmosphäre, Biosphäre und Hydrosphäre. Der Effekt der Verwitterung auf den Kohlenstoffkreislauf kann in drei Schritte unterteilt werden:

1. Die Verwitterung von Erdalkali-Carbonaten (Kalkstein und Dolomit) an Land bindet atmosphärisches CO<sub>2</sub> ein und führt zur Bildung entsprechender Calcium-, Magnesium- und Hydrogencarbonationen in den natürlichen Gewässersystemen (Pufferbildung).
2. Das CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre steht im Gleichgewicht mit dem in den natürlichen Gewässern gelösten CO<sub>2</sub>, dabei wirken Hydrogencarbonationen (aus der Verwitterung) einer Versauerung entgegen (Pufferwirkung) und können zu

Wasserstoffionen und Carbonationen dissoziieren. Die Aufenthaltszeit der einzelnen  $\text{CO}_2$  Spezies beträgt in den Weltmeeren ca.  $10^6$  Jahren (kleiner Kohlenstoffkreislauf). Temperatur, Salzgehalt, Wassertiefe und die Höhe des Meeresspiegels sind ebenfalls nicht zu vernachlässigende wichtige Faktoren des kleinen Kohlenstoffkreislaufes. Der Anteil der Wasserstoffionen bestimmt dabei unmittelbar den Säuregehalt des Wassers.

3. Durch biologische Aktivität wird ein Teil der Calcium-, Magnesium und Hydrogencarbonationen aus dem Meerwasser zur Ca/Mg -Carbonatbildung (Korallenriffe, kalkiges Plankton) verbraucht. Der Kohlenstoff des  $\text{CO}_2$ -Moleküls wird von symbiotischen Algen (Korallen) und planktonischen Kalkalgen (z.B. Foraminiferen) durch Photosynthese zu Biomasse umgesetzt. Ein Großteil des sedimentierten Carbonates wird über geologische Zeiträume in der Erdkruste gespeichert (großer C-Kreislauf). Zu berücksichtigen ist, dass ein kalter Ozean mehr atmosphärisches  $\text{CO}_2$  lösen kann und die Auflösung von Kalkschalen begünstigt, während ein warmer Ozean die biogene Carbonatbildung fördert (Korallenriffe). Einen weiteren Faktor stellt das globale ozeanische Zirkulationssystem dar, das einen großen Einfluss auf die Primärproduktion und damit den Kohlenstofftransport hat.

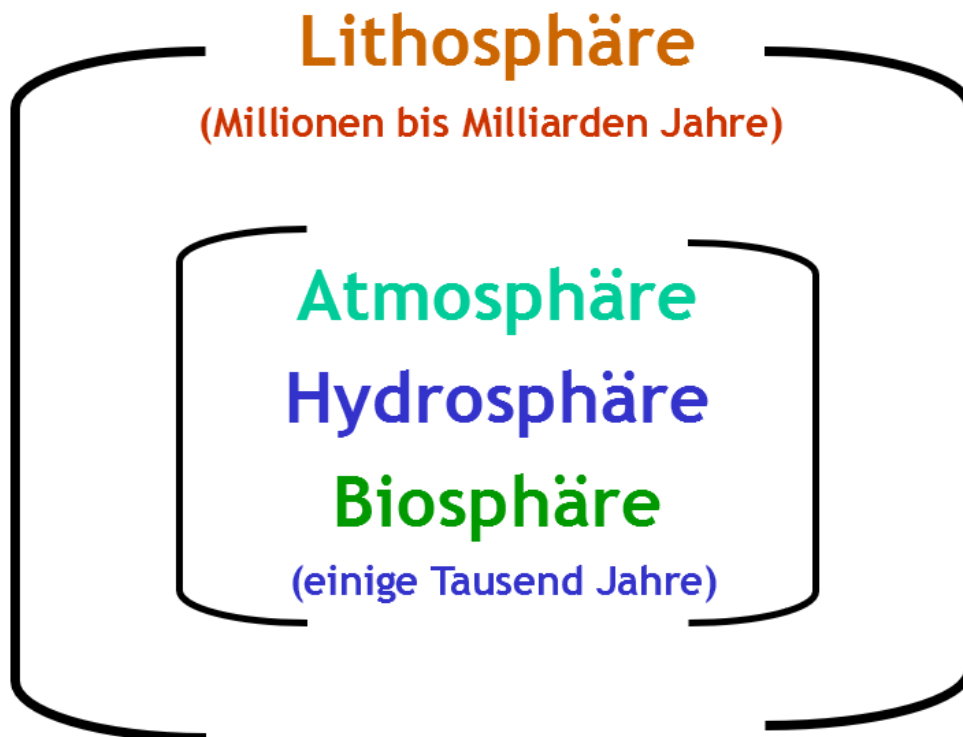


Abb. 6: Kohlenstoffkreisläufe

Bei dem hier untersuchten Waschverfahren fällt in erster Linie Calciumhydrogencarbonatlösung (also Alkalinität) an, die einer geeigneten Verwendung zugeführt werden soll. Bei der bisher genutzten Versuchsanlage lag die Calciumhydrogencarbonatkonzentration im Praxistest bei 0,85 g/l [13]. Für eine Abschätzung, in welchem Umfang Einleitungen im Küstenbereich erfolgen können ohne die Alkalinität (die Calciumhydrogencarbonatkonzentration bestimmt die Alkalinität, da die restlichen alkalisch reagierenden Komponenten im Meerwasser vernachlässigt werden können) aus natürlichen Quellen

signifikant zu überschreiten, dient das folgende Rechenbeispiel. In den Porenwässern aus dem Rückseitenwatt von Spiekeroog, das als repräsentativ für das ostfriesische Wattenmeer angesehen werden kann, liegt die Alkalinität im Durchschnitt bei 1,8 g/l [14]. Die Menge an mit Hydrogencarbonat angereichertem Porenwasser, das aus den trockenfallenden Wattsedimenten bei Niedrigwasser drainiert, wurde in einem Forschungsprojekt mittels kurzlebiger Radiumisotope abgeschätzt und liegt bei ca.  $3 \times 10^8$  l ( $300.000 \text{ m}^3$ ) pro Tidenzyklus [14]. Nach 4 Tagen ist der zugeführte Porenwasseranteil durch Wasser aus der Nordsee theoretisch vollständig ausgetauscht. Bei Alkalinitätsmessungen im Tidenverlauf kann der Eintrag durch Porenwasser, trotz der hohen Konzentration im Vergleich zum Meerwasser (0,13 g/l), nur mit einer sehr präzisen Messmethode (Gran-Titration) erkannt werden. Zwischen Hoch- und Niedrigwasser gibt es nur einen Alkalinitätsunterschied von 6,1 mg/l (0,1 mM), da das Porenwasservolumen gegenüber dem Wasservolumen im Tidebecken klein ist. Wenn nun das gleiche Volumen an Prozesswässern aus einer oder mehreren Anlagen in einem vergleichbaren Küstenabschnitt pro Tag eingeleitet werden würde (ein eher unrealistisch hohes Volumen), so hätte dies keinen signifikanten Einfluss auf die Alkalinitätskonzentration im Meerwasser. Andere Komponenten (Salze) des Meerwassers, mit Ausnahme des Calciums, würden hingegen durch die niedrigen Konzentrationen der eingeleiteten Prozesswässer (nicht messbar) verdünnt. Aus dieser Abschätzung wird deutlich, dass kritische Effekte (wie z. B. toxische Planktonblüten) durch die Einleitung von Wässern mit erhöhter Alkalinität nicht zu befürchten sind.

Zur Frage welche Mengen an alkalinitätsreichen Wässern benötigt werden würden, um mit dieser Maßnahme der Versauerung in einem bestimmten Küstenabschnitt entgegen zu wirken, sollte im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen eine Modellierung durchgeführt werden. Zur Auswirkung eines erhöhten Eintrags an Calciumhydrogencarbonat in den Ozean sind Simulationsprogramme wie z. B. FVCOM [15] und LOSCAR [16] geeignet. Die Auswirkungen eines erhöhten Eintrags an Alkalinität in Form einer Branntkalkzugabe in den Weltozean wurde kürzlich modelliert [17]. Auch für das Mittelmeer [18] oder für tidenbeeinflusste Lagunen [19] liegen Untersuchungen vor. Die oben genannten Programme müssen allerdings an den jeweiligen Standort angepasst werden.

Im ICBM wurde im Rahmen verschiedener wissenschaftlicher Studien bzw. bei Bachelor- und Masterarbeiten das Modell FVCOM verwendet, um in Küstengewässern die einleitungsbedingte Ausbreitung von Fremdstoffen zu simulieren. So wurden z. B. im Rahmen des „Jadebusenprojektes“ ([www.icbm.de/jadebusen](http://www.icbm.de/jadebusen)) mit FVCOM Kühlwasser-einleitungen aus Kohlekraftwerken oder die Ausbreitung von Mischabwässern der Stadt Wilhelmshaven innerhalb des Jadebusens modelliert [20, 21, 22, 23]. Weiterhin studierte Julia Schloen [24] den Einfluss punktueller Süßwassereinleitungen aus der Oberflächenentwässerung und Einleitungen von Salzlauge aus der Kaliindustrie, um die potentiellen Auswirkungen auf das Ökosystem des Jadesbusens abzuschätzen. Das Modell FVCOM zeigte sich in all diesen Studien für Einleitungen in Küstengewässer als besonders geeignet, da es zum einen das Trockenfallen großer Bereiche des Wattenmeeres erfassen kann und zum anderen aufgrund der Verwendung unstrukturierter Rechengitter sehr gut die nötigen hohen Auflösungen im Umfeld der Einleitungspunkte gewährleistet. Gleichzeitig kann bei vertretbarem Aufwand die Ausdehnung des Modellgebietes große Bereiche der Deutschen Bucht erfassen. Im Hinblick auf die geplante Anwendung kann

das Ausbreitungsmodul relativ einfach um weitere Gleichungen erweitert werden, die es ermöglichen, chemische Gleichgewichtsreaktionen im Modell abzubilden.

Versauerte limnische Gewässer sind wahrscheinlich gut geeignet, um mit einem Eintrag an alkalischer Lösung die Gewässerqualität zu verbessern bzw. eine Sanierung zu erreichen. Bisherige Erfahrungen stützen sich auf das Einbringen von Calciumcarbonat in versauerte Seen, insbesondere in Skandinavien. Intakte, kleine, limnische Gewässer sind weniger geeignet, da in diesen Systemen Plankton- und Nährstoffzusammensetzung von großer Bedeutung sind und sie aufgrund ihrer geringen Größe meist störungsempfindlicher sind. Es existieren bereits Modelle die auf 3000 schwedische Seen, die von der Versauerung betroffen waren und mit Calciumcarbonat behandelt wurden, angewandt wurden [25].

Das Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren bildet die Grundlage für weitere, innovative umwelt- und biotechnologische Verfahren im Bereich der Kreislaufführung von Kohlenstoff (CO<sub>2</sub>), Stickstoff und Phosphor im Kreislaufwirtschaftsprozess [26]. Die hochkonzentrierten Calciumhydrogencarbonat-haltigen Wässer bieten die optimale Grundlage für den Einsatz:

- zur Pufferung und Sanierung von versauerten und eutrophierten Seen (z. B. Braunkohletagebau, Seengütensteuerung) [27, 28]
- bei der biologischen Abwasserreinigung (Säurekapazitäts-Stützung zur energetischen Optimierung der Nitrifikation)
- zur Stabilisierung pufferschwacher Fließgewässer (z.B. Vermeidung von Versäuerungserscheinungen nach Schneeschmelzen im Mittelgebirgsbereich etc.) [29]
- zur Stabilisierung von marinen Küstengewässerbereichen (z. B. Vermeidung von Versäuerungseffekten durch offene Aquakulturen und Einleitung unzureichend geklärter Abwässer) [30]
- als C-Träger und Puffer für die Produktionssteigerung in marinen und limnischen Aquakulturen
- zur Produktion von Energiepflanzen in Form von Makrophytenmonokulturen für Biogasanlagen mit gleichzeitiger Nutzung der anfallenden Stoffströme in Form von Ammoniumstickstoff und Phosphat.

### **2.3.2 Ergebnisse des Vorläufervorhabens AiF 16548 N**

Ziel des zum dargestellten Forschungsprojekt durchgeführten Vorläufervorhabens war die Prüfung der Realisierbarkeit einer technischen Nachbildung des Verwitterungskreislaufs zur Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Abgasen. Dazu wurden CO<sub>2</sub>-haltige Abgase einer gezielten Nasswäsche mit Kalkprodukten unterzogen. Die Erarbeitung der Verfahrensgrundlagen erfolgte zunächst in Laboruntersuchungen. Hierzu wurde eine Laborversuchsanlage mit zwei Reaktoren und einer Sedimentationsstufe eingesetzt, die eine kontinuierliche Zugabe von Kalksteinmehl- bzw. Kreidesuspensionen und CO<sub>2</sub>-angereicherter Luft ermöglichte (Abb. 7). Zum Einsatz kamen Wässer verschiedener Ionenstärke die mit Präzipitat (technisch hergestelltes Calciumcarbonat), Kalksteinmehlen oder gemahlener Kreide beaufschlagt wurden. Die Auswahl der Kalkprodukte erfolgte nach der Maßgabe, die Bandbreite der für das Verfahren voraussichtlich relevanten Kalkparameter zu erfassen.

Die Variation der Ionenstärke des Waschwassers wurde durch definierte Salzzugaben realisiert. Als zusätzliche Randbedingungen wurden die Temperatur, die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Gaseingang und die Reaktionszeit variiert. Die Beobachtung der Lösereaktion und -geschwindigkeit in den o. g. Wässern erfolgte über die kontinuierliche Messung von Leitfähigkeit und pH-Wert. Die Bestimmung der Temperatur-Abhängigkeit der Endkonzentration von Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde bei den dynamischen Versuchen mit Wässern bei 10 °C und 20 °C durchgeführt.

### **Laborversuche**

Die Laboruntersuchungen ergaben eine deutlich positive Korrelation für die CO<sub>2</sub>-Konzentration (20 % bis 100 %) und für die Ionenstärke im Waschwasser (Deionat bis Meerwasser) mit der Abscheideleistung des Verfahrens. Dagegen führte eine Steigerung der Temperatur zwar zur bekannten Abnahme der Löslichkeit im Kalk-Kohlensäure-System und den damit einhergehenden reduzierten Abscheideleistungen, diese fielen aber im Verhältnis deutlich geringer aus als der ihr entgegengesetzte Einfluss der Steigerung der Abscheideleistung durch eine erhöhte Ionenstärke des Waschwassers.

Bezüglich der eingesetzten Kalksteinmehle war sowohl bei der Korngrößenverteilung als auch bei der spezifischen Oberfläche der verwendeten Materialien nur ein geringer Einfluss auf die Abscheideleistung zu beobachten. Lediglich ein ausreichend hohes Angebot an CaCO<sub>3</sub> scheint die Voraussetzung für den effektiven Einsatz der Kalksteinmehle darzustellen. Die Kalksteinmehlzugabe variierte von 10 bis 50 g/l, das Optimum der Abscheideleistung wurde bei ca. 30 g/l erreicht. Die Proben lagen in dieser Konzentration stets im Überschuss vor, eine vollständige Auflösung des Kalksteinmehls erfolgte nicht. In weiteren Versuchen konnte die Möglichkeit der Rezyklierung des Kalksteinmehlrückstandes ohne Effizienzverluste bestätigt werden.

In diesen Laboruntersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die getroffenen Abschätzungen zur CO<sub>2</sub>-Einbindung in die Kalksuspension realistisch waren. Die Kinetik der Hydrogencarbonatbildung erwies sich allerdings als langsam, wodurch sich die Notwendigkeit ergab, bei der technischen Ausführung eines derartigen Waschverfahrens möglichst lange Gasverweilzeiten zu realisieren bzw. für eine gute Gas-/Flüssigkeits-Durchmischung zu sorgen..

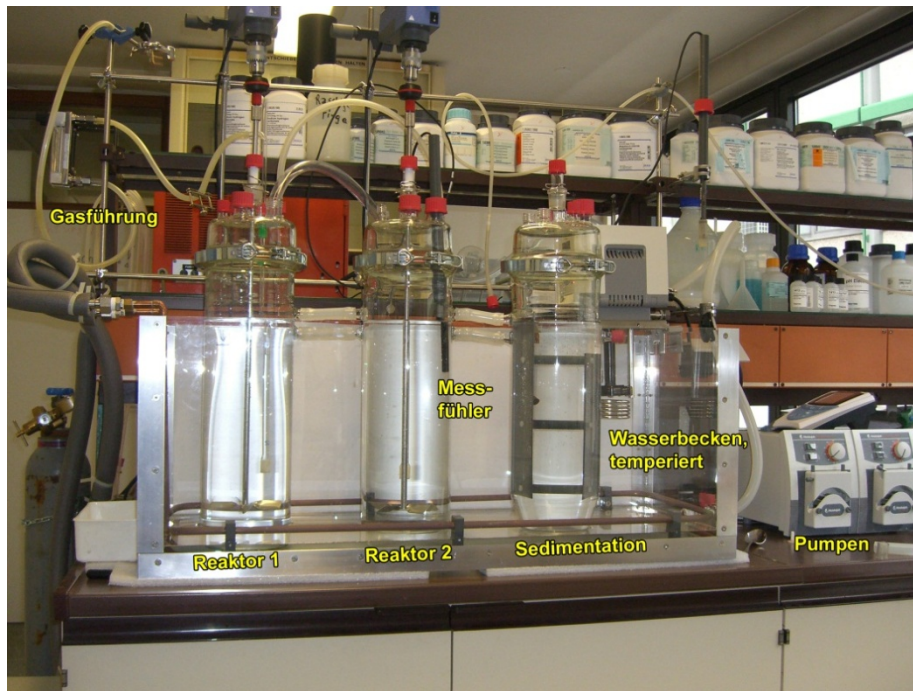


Abb. 7: Laborversuchsanlage

### Technikumsversuche

Aufbauend auf den Ergebnissen aus den Laboruntersuchungen wurde eine beim IUTA e.V. vorhandene mobile Ab- und Desorptionsanlage im Technikumsmaßstab so umgebaut und modifiziert, dass praxisnahe Versuche zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen mit kalksteinbasierten Waschmitteln möglich wurden. Da die Desorptionsstufe des Wäschersystems im Vorhaben überflüssig war, wurde diese Stufe zu einer zusätzlichen Absorptionseinheit umfunktioniert. Aufgrund der in den Laborversuchen nachgewiesenen langsamen Reaktionskinetik wurde das Wäschersystem zudem um eine neue Absorptionsstufe erweitert. Es verfügte somit über insgesamt drei in Reihe geschaltete Absorptionseinheiten (Abb. 8). Die Reaktionsmedien Kalkstein bzw. Kreide sowie ggf. weitere Additive (z. B. zur pH-Wert-Einstellung) werden in dem optional temperierbaren Aufgäbebehälter (links im Bild) vorgelegt und mithilfe eines integrierten Mischersystems suspendiert. Die Suspension wird dann in den einzelnen Absorberstufen im Gegenstrom mit dem zu reinigenden Abgas in Kontakt gebracht. Die Reaktionsbehälter wurden zusätzlich mit Rührvorrichtungen ausgestattet, um das verwendete Kalksteinmehl (bzw. die Kreide) während des gesamten Prozesses in Suspension zu halten. Durch einfache Umbauten an der Anlage konnten sowohl Gas als auch Waschmittel in offener oder geschlossener Führung durch das System geleitet werden, so dass unterschiedliche Fragestellungen bearbeitet werden konnten. Die Technikumsversuche wurden unter Verwendung von synthetischem Rauchgas mit einer 30 g/l Kalksteinmehlsuspension bei Raumtemperatur durchgeführt. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration des zu reinigenden Gases betrug zwischen 15 und 90 Vol.-%  $\text{CO}_2$ , während die zu reinigende Gasmenge konstant bei  $30 \text{ m}^3/\text{h}$  gehalten wurde.

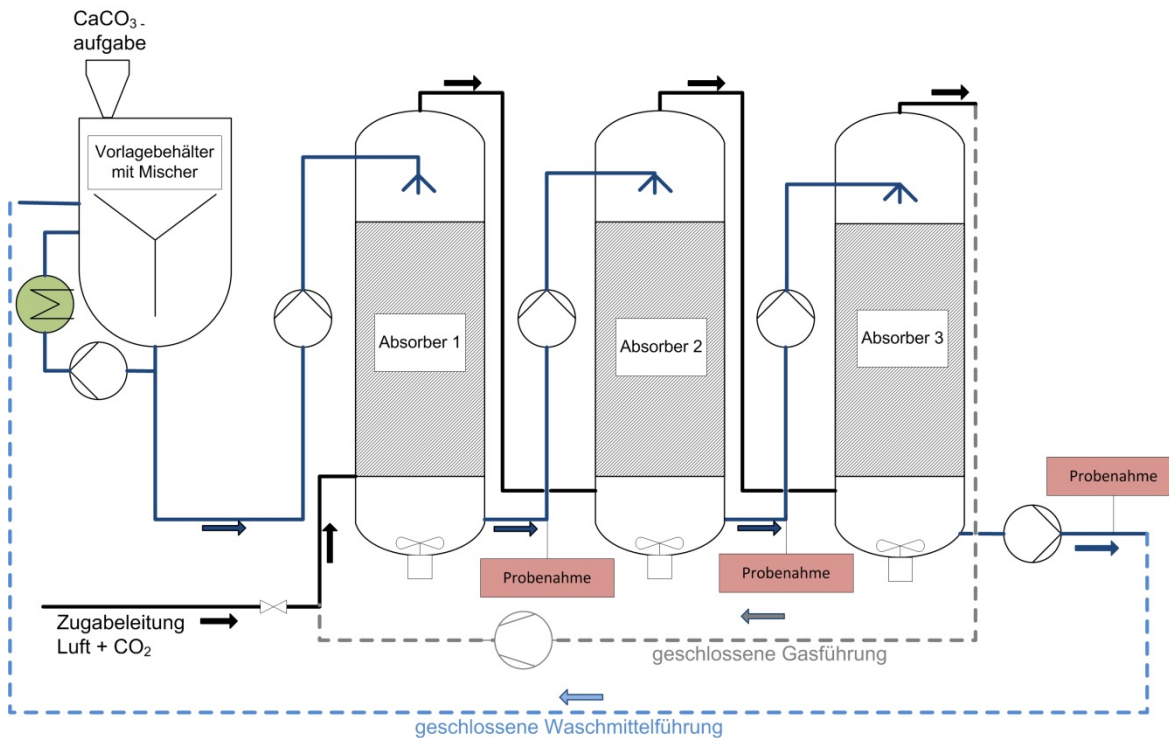


Abb. 8: Funktionsschema der Versuchswäscheranlage nach erfolgtem Umbau

Unter anderem wurde die maximale Menge an Kohlenstoffdioxid ermittelt, die von der Kalksteinmehlsuspension aufgenommen werden kann, indem die Kontaktzeit zwischen Waschmittel und „Rauchgas“ durch eine Kreislaufführung beider Systeme (geschlossene Gas- und Waschmittelführung) verlängert wurde. Die erzielten Leitfähigkeiten lagen in der gleichen Größenordnung wie in den Laboruntersuchungen, waren aber tendenziell – ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeiten - aufgrund der größeren Kontaktfläche und der intensiveren Durchmischung etwas höher.

Eine weitere Versuchsreihe diente dazu, die maximale  $\text{CO}_2$ -Aufnahmemenge während eines einfachen Durchlaufes im Gegenstrom zu ermitteln. Diese Versuchskonstellation wurde technisch realisiert, indem das Rauchgas im Kreislauf geführt wurde, während die Kalksteinmehlsuspension nach dem Durchfluss durch den dritten Absorptionsbehälter abgeleitet wurde (geschlossene Gas- und offene Waschmittelführung). Demnach lösen sich, in Abhängigkeit vom verwendeten Kalksteinmehl, bei der Wäsche von synthetischen Rauchgasen mit 30 Vol.-%  $\text{CO}_2$  ca. 470 bis 480 mg  $\text{CO}_2$  pro Liter Waschlösung und bei einem  $\text{CO}_2$ -Gehalt von 15 Vol.-% 260 bis 300 mg/l.

Als letzte Versuchskonstellation wurde mit offener Gas- und Waschmittelführung eine real ausgeführte Kalksteinwäsche simuliert. Der Aufbau entsprach weitestgehend den am BHKW eines Klärwerks durchgeführten Praxisversuchen. Hierbei bestätigten sich die bisherigen Beobachtungen, dass der größte Teil der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme im Waschmittel bereits im ersten Absorber erfolgt und in den nachfolgenden Wäschern nur noch eine verhältnismäßig geringe weitere Abreinigung des Rauchgases stattfindet.

In den Technikumsversuchen bestätigte sich, dass der  $\text{CO}_2$ -Abscheidegrad von der Zusammensetzung des Rauchgases abhängt. So wurden mit synthetischen Rauchgasen mit 15 Vol.-%  $\text{CO}_2$  die höchsten Abscheideraten mit Kalksteinmehl-haltigen Waschmitteln

erzielt, während bei den Rauchgasen mit 30 Vol.-% CO<sub>2</sub> kreidebasierte Suspensionen zu den besten Abscheideleistungen führten.

### Praxistests

Nachdem die Labor- und Technikumsversuche unter Verwendung synthetischer Rauchgase die generelle Eignung des neuen Waschverfahrens sowie die erforderlichen Verfahrensparameter aufgezeigt hatte, wurden zur Evaluierung der Ergebnisse abschließende Versuche an einer Praxisanlage mit realen Abgasen durchgeführt. Hierzu wurde der Versuchswäscher an das Abgassystem eines BHKW-Motors eines Klärwerks angeschlossen, in dem Faulgase energetisch genutzt werden (Abb. 9). Die Praxisversuche erfolgten mit offener Gas- und Waschmittelführung an einem Teilstrom des Abgasstromes mit den gleichen Kalksteinmehlen (bzw. Kreiden), die zuvor bei den Technikumsversuchen als Waschzusätze eingesetzt wurden. Die Kalkkonzentration betrug 3 bzw. 1,5 Gew.-%. Der hergestellten Suspension einiger Versuche wurde zur Bewertung eines direkten Meerwassereinsatzes vor Versuchsbeginn 3,5 Gew.-% NaCl zugegeben.



Abb. 9: Praxisversuchsdurchführung mit Abgasen eines BHKW-Motors eines Klärwerks

In Abhängigkeit der eingestellten Versuchsparameter konnten mit Kalk- bzw. Kreidesuspensionen bei einem Waschflüssigkeitsvolumenstrom von  $\dot{V}_{WM} \approx 1400$  l/h bis zu 7,6 % des im Rauchgas enthaltenen CO<sub>2</sub> entfernt werden. Bei Volumenströmen von  $\dot{V}_{WM} \approx 2500$  l/h und 3500 l/h wurden Abreinigungsgrade bis zu 11,2 % erreicht.

Bei Versuchen mit synthetischem Meerwasser als Basis zur Herstellung der Waschsuspension betrug die CO<sub>2</sub>-Minderung bei einem Waschmittelvolumenstrom von  $\dot{V}_{WM} \approx 1400$  l/h bis zu 8,5 %. Bei Steigerung auf  $\dot{V}_{WM} \approx 2500$  l/h konnte die CO<sub>2</sub>-Reinigung auf bis zu 13,7 % erhöht werden und bei  $\dot{V}_{WM} \approx 3500$  l/h betrug sie in der Spitze 17,4 %.

### Verfahrenstechnische Bewertung und Kosten-Nutzen-Abschätzung

Die abschließende verfahrenstechnische Bewertung des Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens als Alternative zum CCS-Konzept mit einer Kosten/Nutzen-Abschätzung auf Basis der

ermittelten Untersuchungsergebnisse ergab trotz höherer Investitionskosten günstigere Gesamtkosten im Vergleich zum aminbasierten Waschverfahren des CCS-Konzeptes [13, 31, 32].

Es war davon auszugehen, dass bei Optimierung der Verfahrenstechnik der Abscheidegrad der Carbonatwäsche noch deutlich erhöht und somit der Wirkungsgrad der Anlage erheblich gesteigert werden kann. Die Grundlage der durchgeführten Kalkulation bildete die in dem Praxisversuch aufgenommene CO<sub>2</sub>-Menge. Die Differenzbeladung betrug 774 mg/l Waschflüssigkeit. Die Hydrogencarbonatkonzentration der analysierten Waschflüssigkeitsprobe betrug bei den Praxistests 854 mg/l. Die maximal mögliche Hydrogencarbonatkonzentration von Meerwasser (Salinität: 3,5 %, Temperatur: 20 °C) wird in der Literatur mit ca. 1,7 g/l angegeben [33] und durch die im Rahmen des Projekts durchgeführten Laborversuche bestätigt. Dies entspricht ziemlich genau der doppelten Hydrogencarbonatkonzentration der Waschflüssigkeitsprobe aus den Praxistests. Unter der Annahme, dass sich diese Hydrogencarbonatkonzentration durch verfahrenstechnische Optimierung der Anlage erreichen ließe, ergäben sich die in Tab. 1 aufgeführten Werte für die CO<sub>2</sub>-Minderung.

Stufe	CO <sub>2</sub> -Mind. %	CO <sub>2</sub> -Restgeh. Vol.-%	CO <sub>2</sub> -Mind. kumuliert %	Masse CO <sub>2</sub> Rest kg	Wasser-verbrauch gesamt m <sup>3</sup> /h	Kalkst.-löslichk. pro Stufe* mmol/kg	Kalkverbr. pro Stufe kg/h	Kalkverbrauch kumuliert kg
Rohgas	0	15,0	0	297,0	0,0			
1	35	9,8	35	193,1	52,3	4,5	23,56	23,56
2	34,5	6,4	57,4	126,4	104,6	3,9	20,42	46,97
3	34	4,2	71,9	83,5	156,9	3,4	17,80	61,77
4	33,5	2,8	81,3	55,5	209,2	2,9	15,18	76,95
5	33	1,9	87,5	37,2	261,5	2,6	13,61	90,56
6	32,5	1,3	91,5	25,1	313,8	2,2	11,52	102,08
7	32	0,9	94,3	17,1	366,1	1,8	9,42	111,50
8	31,5	0,6	96,1	11,7	418,4	1,4	7,33	118,83
9	31	0,4	97,3	8,1	470,7	0,9	4,71	123,54
10	30,5	0,3	98,1	5,6	523,0	0,5	2,62	126,16
11	30	0,2	98,7	3,9	575,3	0,5	2,62	128,77
12	29,5	0,1	99,1	2,8	627,6	0,5	2,62	131,39

\* berechnet in Abhängigkeit vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck (LOOS 2003)

Tab. 1: Berechnung von CO<sub>2</sub>-Abreinigung und Waschmittelverbrauch bei Verfahren mit mehreren hintereinandergeschalteten Waschstufen bei vollständiger Hydrogencarbonatlöslichkeit

Hiernach wären eine ca. 60-prozentige CO<sub>2</sub>-Minderung bereits mit einer zweistufigen und eine 80-prozentige Minderung mit einer vierstufigen Absorptionsanlage erreichbar. Ohne diese Kalkulation weiter auszuführen lässt sich anhand dieser Abschätzung das Potenzial erahnen, dass eine speziell auf das Verfahren der CO<sub>2</sub>-Carbonatwäsche zugeschnittene Verfahrensoptimierung in Bezug auf die Kostenminimierung noch birgt.

Nach den sehr ermutigenden Ergebnissen des ersten Vorhabens stellten sich noch einige elementare Fragen, die vor einer ernsthaften Diskussion des Carbonat-CO<sub>2</sub>-

Waschverfahrens als Alternative zu etablierten Waschverfahren in den vorgesehenen F&E-Arbeiten geklärt werden sollten. Diese Fragen betreffen hauptsächlich die Effektivität des Verfahrens und die Umwelteinwirkungen bei der Einleitung der Calciumhydrogencarbonathaltigen Lösung in limnische oder marine Gewässer.

### **Zusammenfassung der Ergebnisse des Vorläuferprojekts**

Im Vorläufervorhaben zur Prüfung der Realisierbarkeit einer technischen Nachbildung des Kalkstein-Verwitterungskreislaufs wurde mittels eines Technikumwäschers die generelle physikalisch-chemische und auch ökonomische Möglichkeit einer Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche belegt. Eine erste Datenbasis zur Prüfung der Realisierbarkeit der CO<sub>2</sub>-Abscheidung von Rauchgasen mit dem Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren wurde erhoben und die Ergebnisse einer verfahrenstechnischen und ökonomischen Bewertung unterzogen.

Die Praxisversuche ergaben bei einem Einsatz von 1,5 Gew.-% Kalksteinmehl und synthetischem Meerwasser eine maximale CO<sub>2</sub>-Abreinigung aus dem Rauchgas eines BHKW von 17,4 %. Da diese Versuche mit einer bereits existierenden, lediglich für die Versuche adaptierten mobilen Wäscheranlage durchgeführt wurden, die nicht auf die besonderen Anforderungen des Waschmittels angepasst werden konnte, bestand weiterer Forschungsbedarf. Die Verfahrensoptimierung zielte besonders auf die Berücksichtigung der speziellen Reaktionskinetik zwischen CO<sub>2</sub> und der Kalksteinmehl- bzw. Kreidesuspension in Hinblick auf Verfahrensführung und Abscheideleistung hin. Ziel des Folgevorhabens war es, eine mobile Demonstrationsanlage mit 5 Absorbern in Kaskadenbauweise zu konstruieren, die gezielt auf die Anforderungen des Verfahrens angepasst und getestet wurde.

## **2.4 Zielsetzung und Projektverlauf des Forschungsvorhabens**

Das Ziel des Forschungsvorhabens war einerseits die wirtschaftliche und technische Optimierung des Verfahrens der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche bis zur Anwendungsreife und andererseits eine Modellierung zur Verifizierung der zu erwartenden ökologischen Effekte basierend auf der chemischen Analyse der Prozesswässer und Kenntnissen zur natürlichen aquatischen Umwelt. Dazu sollte eine mobile Demonstrationsanlage für bis zu 200 m<sup>3</sup>/h Abgas konzipiert und gebaut werden, die sowohl zum Nachweis der Praxistauglichkeit als auch der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens dienen sollte.

Mit der Realisierung der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche würde ein neuer Ansatz einer CO<sub>2</sub>-Minderungsstrategie verwirklicht, die nicht auf die Einlagerung von überschüssigem CO<sub>2</sub> setzt, sondern ein Verfahren anstrebt, welches das CO<sub>2</sub> in natürlich vorkommende, umweltneutrale Substanzen umwandelt (Carbonathärte), die in Form von pufferstarken Wässern in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf zurückgeführt oder in nachfolgende Produktionsprozesse eingebunden werden können. Neben dem positiven Aspekt der Vermeidung der kritisch gesehenen CO<sub>2</sub>-Speicherung besteht nach dem momentanen Forschungsstand zudem die begründete Hoffnung, dass das neue Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren - über die CO<sub>2</sub>-Minderung von Kraftwerksabgasen hinaus - geeignet ist, der Versauerung von Gewässern entgegenzuwirken.

Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens wäre, dass - im Gegensatz zur CCS-Technologie - beim Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren keine umwelttechnisch bedenklichen

Substanzen eingesetzt werden. Des Weiteren ist der einfache und energetisch günstige Verfahrensablauf positiv herauszustellen. Im Gegensatz zu den CCS-Verfahren, bei denen das vom Waschmedium im Absorber aufgenommene Kohlendioxid unter Zufuhr großer Mengen an Wärmeenergie im Desorber wieder abgetrennt wird, verbleibt das CO<sub>2</sub> als Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nach der Carbonatwäsche stabil im Waschmedium und wird als natürlicher Wasserbestandteil zurück ins Meer geleitet. Für die Wäsche ist lediglich (Meer-)Wasser, Kalksteinmehl bzw. Kreide und Pumpenenergie erforderlich. Auch die Energie zur Verpressung des CO<sub>2</sub> im Untergrund entfällt.

Der Projektablauf war grob in 6 Arbeitspakete unterteilt, deren Zuständigkeit jeweils federführend bei einem der drei beteiligten Forschungsinstitute lag. Einen Überblick über den Projektablauf zeigt Abb. 10, im Anschluss erfolgt eine kurze Erläuterung der planmäßig vorgesehenen Arbeitspakete.

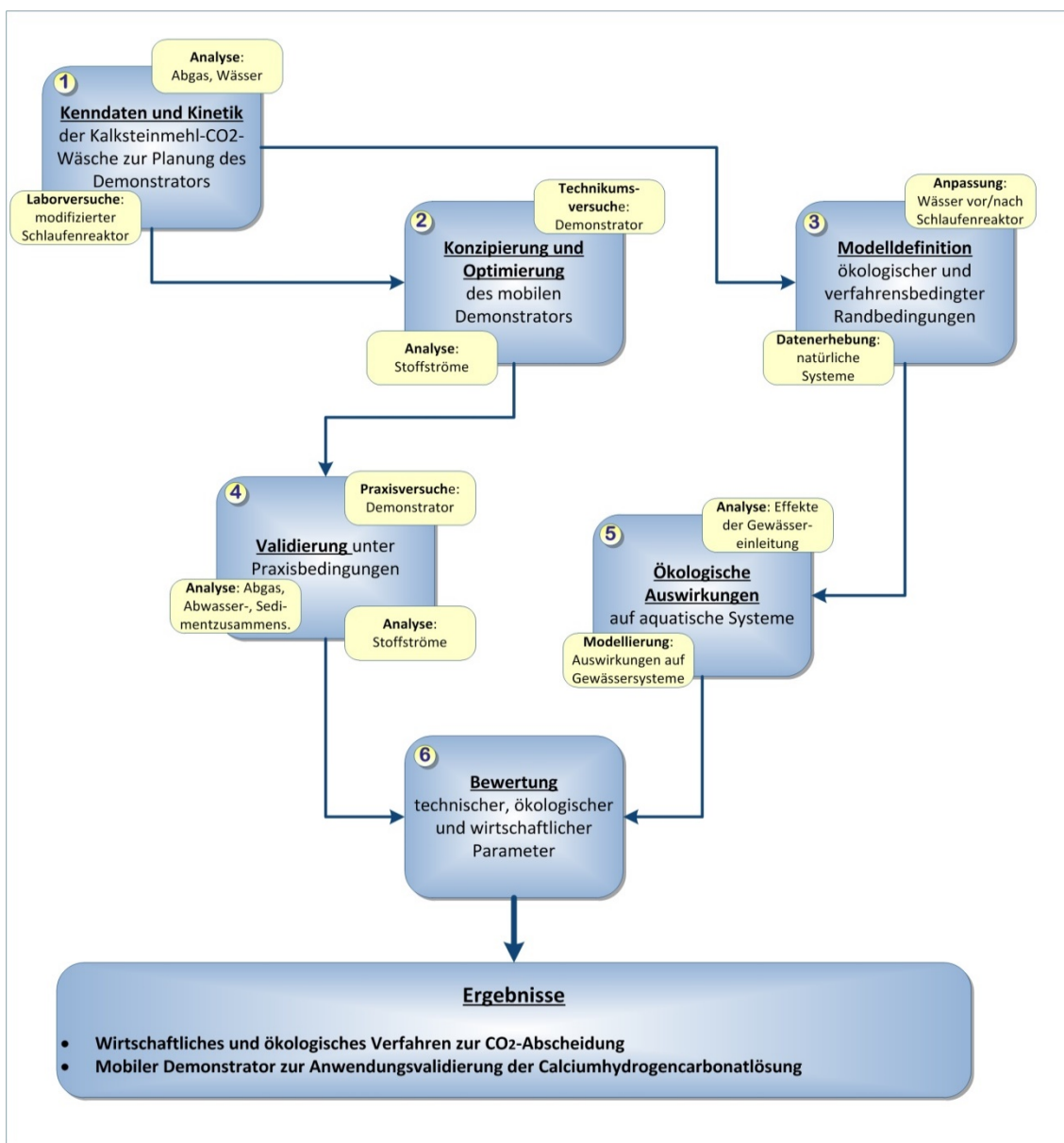


Abb. 10: Projektablauf

### *Arbeitspaket 1 (AP 1) – Kenndaten und Kinetik*

Im Arbeitspaket 1 wurden im Wesentlichen die Grundlagen für das neue Absorbersystem mit Hilfe von Versuchen mit einem modifizierten Schlaufenreaktor im Labormaßstab geschaffen. Hier wurde die Sorptions- und Lösekinetik des Systems Carbonat-Wasser-CO<sub>2</sub> mit deionisiertem Wasser, Oberflächenwasser und Meerwasser bestimmt. Der Schlaufenreaktor hat den Vorteil, dass sich durch die intensive Durchmischung der Reaktionspartner eine homogene Verteilung mit hoher Stoffaustauschrate einstellt. Über variable Einstellungen des Gasstroms und damit der Gasverweilzeiten sind kinetische Studien relativ einfach durchzuführen. Die Ergebnisse dienen zur Bestimmung der für die Optimierung der Reaktoren maßgeblichen Kenngrößen sowie zur Auslegung der kaskadierten Wäscheranlage für die Praxisversuche.

### *Arbeitspaket 2 (AP 2) – Konzipierung und Optimierung*

Auf der Grundlage dieser Datenbasis sollte im zweiten Arbeitspaket die mobile Demonstrationsanlage in Kaskadenbauweise gezielt auf die Anforderungen des Vorhabens konstruiert, gebaut und im Technikum des IUTA getestet werden. Eine erste Vorberechnung ergab, dass zur Erfüllung der Reinigungsaufgabe mit einer angestrebten CO<sub>2</sub>-Abscheiderate von 80 % eine Kaskade aus 5 Absorbern erforderlich sein wird. Die Absorberhöhe sollte zwischen 1,5 bis 2 m liegen, der Durchmesser zwischen 0,15 und 0,25 m. Die Versuche sollten drucklos durchgeführt werden, wodurch die Option eröffnet wurde, die Absorberkolonnen ggf. aus glasvaserverstärktem Kunststoff (GFK) zu fertigen. Die Anlage sollte mobil ausgelegt werden, um sie an unterschiedlichen Feuerungsanlagen testen zu können und um sie ggf. im Anschluss zur Entwicklung weiterer Spin-off Projekte einzusetzen.

### *Arbeitspaket 3 (AP 3) - Modelldefinition*

In AP 3 sollten die Randbedingungen zu den ökologischen und verfahrensbedingten Voraussetzungen definiert und anhand von Wasseranalysen der Waschwässer vor und nach Versuchsdurchführung im Schlaufenreaktor der Laboranlage angepasst und verifiziert werden.

Als ökologische Voraussetzung wurde angestrebt, dass die Einleitungen aus dem Versuchswäcker die natürlichen Konzentrationen der Komponenten nicht überschreiten bzw. nicht negativ verändern. Da die Anlage mit Meerwasser am günstigsten zu betreiben ist, sollte der Rauchgasemittent zum Testen des Versuchswäschers unter realen Bedingungen an der Küste stehen. Neben dem Eintrag über ein vorhandenes Fluss- oder Sielsystem spielt im Küstenbereich insbesondere der natürliche Eintrag durch den sog. „submarine groundwater discharge“ (SGD) eine wichtige Rolle. Durch mikrobielle Prozesse innerhalb dieser unterirdischen Kontaktzone zwischen Küste und Meer werden die unterschiedlichsten gelösten Komponenten infolge des hydraulischen Gradienten ins offene Meer transportiert. Meerwasser wird bei Flut in die sandführenden Schichten innerhalb der SGD Zone gedrückt, dieses wird durch bakterielle Abbauprozesse an Nährstoffen, Metallen und Alkalinität angereichert und drainiert bei Niedrigwasser über Priele und diffuse Austrittstellen in die Küstengewässer.

Vor einer Einleitung sollte daher an dem entsprechenden Küstenabschnitt eine geochemische Charakterisierung der Küstengewässer und der natürlich vorkommenden

Einträge durchgeführt werden, um den Status quo zu dokumentieren. Daher war vorgesehen, folgende Parameter zu vermessen: Leitfähigkeit, Temperatur, pH- Wert, Alkalinität, Calcium, Magnesium, Kohlendioxid sowie ggf. auch Metalle, Sulfat und Stickstoffspezies ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) falls eine Anlage mit industriellen Rauchgasen angeschlossen sein sollte.

Für eine Bilanz des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes sollten analog zum Vorläufervorhaben neben Leitfähigkeits-, pH-Wert- und Säurekapazität-Bestimmungen ggf. Ionengehalte analysiert und zur Online-Bestimmung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration des Rauchgases nichtdispersive Infrarot-Gasanalytoren (NDIR) eingesetzt werden. Diese Daten sollten die Grundlage für die im Arbeitspaket 5 geplante Modellierung bilden, die den Einfluss größerer Anlagen auf das Carbonatsystem für den in Frage kommenden Küstenabschnitt simuliert.

#### *Arbeitspaket 4 (AP 4) - Validierung*

Die optimierte Anlage sollte im Arbeitspaket 4 an einen realen Rauchgasemittenten angeschlossen und getestet werden, wobei auch die Bilanzierung der Stoffströme erfolgen sollte. Ein geeigneter Standort für die Versuchsanlage sollte in Zusammenarbeit mit den Gremien des VGB PowerTech festgelegt werden, die das Vorhaben aktiv unterstützt haben.

Es war geplant, das bei der Abgaswäsche entstehende gepufferte Wasser in das kommunale Abwassernetz einzuleiten, da eine Direkteinleitung ins Meer mit einem langwierigen Genehmigungsverfahren verbunden gewesen wäre, welches im Projektzeitraum nicht darstellbar war. Die entsprechenden Modellierungen beziehen sich aber auf die Einleitung ins Meer und sollten mit Analysen sowohl von Waschwasser als auch Meerwasserproben praktisch belegt werden.

Während des Betriebs der Anlage sollten die Alkalinität,  $\text{CO}_2$ , Calcium, Magnesium, der pH-Wert sowie die Temperatur und Menge der Einleitung in möglichst hoher Messfrequenz ermittelt werden. Hinzu kommen spezifische Parameter des potentiellen Rauchgasemittenten, wie zum Beispiel Schwermetalle. Diese Daten dienen zur Berechnung von Flussraten, um abzuschätzen wie hoch der Eintrag an Nährstoffen und anderen Komponenten aus der Anlage im Vergleich mit natürlichen Prozessen ist (AP5).

Vorgesehen war, die Einleitungen über ca. einen Monat in möglichst hoher Frequenz zu überwachen, um verlässliche Daten für Hochrechnungen auch größerer Anlagen zu erhalten. Ziel der Modellierung sollte sein, zu ermitteln, in welcher Größenordnung Anlagen konzipiert werden können ohne den natürlichen Eintrag an Störkomponenten signifikant zu überschreiten. In einem solchen Fall kann man davon ausgehen, dass keine Veränderungen an Flora und Fauna stattfinden. Die Modellierung sollte aber auch ermitteln, in welcher Größenordnung Anlagen entlang von Küstenlinien aufgestellt werden müssen, um den pH-Wert des Ozeanwassers um eine Einheit von 0,1 zu erhöhen (vor-industrieller Zustand).

#### *Arbeitspaket 5 (AP 5) – Ökologische Auswirkungen*

Parallel dazu sollten im Arbeitspaket 5 die Effekte der Gewässereinleitung des entstehenden pufferstarken Wassers unter definierten Versuchsbedingungen analysiert und die Ergebnisse in einer Modellierung der Auswirkungen auf verschiedene Gewässersysteme übertragen werden. Besonders kritisch dürften hierbei Einleitungen in

relativ kleine limnische Seen darstellen. Literaturrecherchen und ergänzende Modellierungen sollen aufzeigen, in welchen Fällen eine Einleitung an Calciumhydrogencarbonat-haltigen Lösungen in solche Seen zu vertreten ist und in welchen Fällen dies nicht sinnvoll erscheint.

#### *Arbeitspaket 6 (AP 6) - Bewertung*

Nach Abschluss aller Versuche und Modellierungen sollte in Arbeitspaket die Quantifizierung und Bewertung des entwickelten Verfahrens im Hinblick auf seine technische und wirtschaftliche Machbarkeit unter Berücksichtigung der ökologischen Auswirkungen und die Empfehlung einer wirtschaftlichen Umsetzung erfolgen.

### **3 Laboruntersuchungen**

#### **3.1 Auslegung und Bau des modifizierten Schlaufenreaktors**

Zur Durchführung der Versuche zur Bestimmung der Sorptions- und Lösekinetik war ein modifizierter Schlaufenreaktor vorgesehen (Prinzipiskizze siehe Abb. 11a). Dieser Laborversuchsstand zur reaktionstechnischen Bewertung wurde von den Forschungseinrichtungen 1 und 2 zu Beginn des Vorhabens entworfen und ausgelegt. Es wurde eine Konstruktionsskizze des doppelwandigen Glasreaktors erstellt, nach der der Schlaufenreaktor anschließend vom Glasbläser angefertigt wurde. Weiterhin wurden Berechnungen zu den erforderlichen Gas- und Flüssigkeitsvolumenströmen und den Gasverweilzeiten durchgeführt. Anhand dieser Kenndaten erfolgte die Auslegung der peripheren Aggregate wie der Membran-Luftpumpe, der Schmutzwasserpumpe etc. Im oberen Teil des Glasreaktors wurden je eine pH-Wert-Sonde und eine Leitfähigkeitssonde eingebaut. Durch diese Sensoren werden Kenngrößen online bereitgestellt, die über einen weiten Bereich proportional zur gesuchten Stoffaustauschrate sind und die somit zur Bestimmung der Sorptions- und Lösekinetik des Systems Carbonat-Wasser-CO<sub>2</sub> dienen.

Erste Testläufe des Laborversuchsstands (Abb. 11b) zeigten einen Optimierungsbedarf auf, der einen teilweisen Umbau der Anlage erforderte. Dies betraf u.a. die Lage der Leitfähigkeitssonde, deren Messspitze zunächst im turbulenten Bereich der Strömung lag und dadurch bedingt keine stationären Werte für die Leitfähigkeit der Kalksteinmehl-Suspension lieferte. Durch Einbau eines Leitfähigkeitssensors mit Sonderlänge wurde die Messstelle in die abfallende Strömung in der beruhigten Zone der Reaktormitte verlegt, wodurch stabile Messungen möglich wurden.

Die bei den Schlaufenreaktorversuchen gewonnenen Kenndaten lieferten eine erste Datenbasis zur Auslegung der Carbonatwäsche-Demonstrationsanlage. Auf dieser Grundlage wurden im Rahmen der Entwurfsplanung die Dimensionen verschiedener Aggregate, wie den Reaktorbehältern und Rohrleitungsquerschnitten, bestimmt sowie eine Abschätzung der erforderlichen Gebläse- und Pumpenleistung durchgeführt.

#### **3.2 Versuche zur Bestimmung der Sorptions- und Lösekinetik**

Die Versuche wurden gemeinsam von Forschungseinrichtung 1 und 2 durchgeführt. Ein typischer Versuch erfolgte in der Weise, dass zunächst in einem Vorlagebehälter aus VE-Wasser und einer variablen Menge Kalksteinmehl mittels eines Propellerrührers und der in den Kreislaufmodus geschalteten Schmutzwasserpumpe eine Suspension erzeugt

wurde. Durch Umstellen der Ventile erfolgte dann mithilfe der installierten Pumpe die Befüllung des Schlaufenreaktors unmittelbar gefolgt von der Aufgabe des synthetischen Rauchgases über die installierte Fritte (analog zu einem Düsenboden) in das Innenrohr des Schlaufenreaktors.

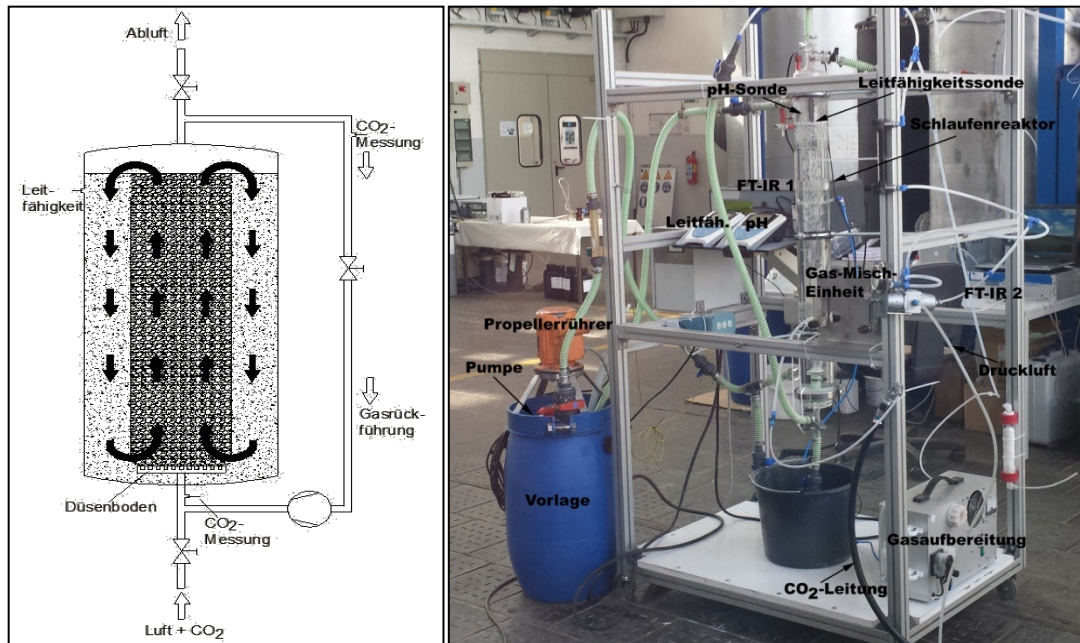


Abb. 11: (a) Skizze des Schlaufenreaktors (b) Schlaufenreaktor-Versuchsstand am IUTA

Das synthetische Rauchgas bestand aus 15 Vol.-%  $\text{CO}_2$  in Luft. Es wurde durch Dosierung von Druckluft und  $\text{CO}_2$  aus einem  $\text{CO}_2$ -Drucktank erzeugt. Die Zusammensetzung des synthetischen Rauchgases wurde mit einem FT-IR Analysegerät überwacht. Die durch Lufteindüsung verursachte Verringerung der Dichte der Suspension im Innenrohr führt zu der bei Schlaufenreaktoren typischen zyklischen Umlaufströmung. Die Versuchsdauer betrug meist ca. 30 Minuten. Diese Zeit war in der Regel ausreichend, um zu gewährleisten, dass die Leitfähigkeit und der pH-Wert einen stationären Zustand erreichen konnten. Bei Versuchen mit sehr geringer Strömungsgeschwindigkeit wurde die Versuchszeit entsprechend verlängert.

Für die späteren Versuche mit deionisiertem Wasser und künstlichem Meerwasser wurde die Menge des gelösten Kalksteinmehls von 10 – 50 g/l eingestellt. Der Volumenstrom des synthetischen Abgases (15 Vol.-%  $\text{CO}_2$ , Rest Luft) betrug jeweils 160, 250 u. 360 l/h. Mit Veränderungen dieser Parameter konnten die Gasvolumenstrom und -verweilzeiten variiert werden, um die Gesetzmäßigkeiten der Reaktion der Kalksteinmehlsuspension mit dem Rauchgas zu bestimmen.

### 3.3 Erzielte Ergebnisse

Die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten, reaktionskinetischen Erkenntnisse und Ergebnisse der von den Forschungseinrichtungen 1 und 2 durchgeführten Untersuchungen, die ebenfalls Bestandteil einer vom IUTA e.V. betreuten Bachelorarbeit [34] waren, sind in den folgenden Unterkapiteln 3.3.1 – 3.3.5 zusammengefasst. Weitere Abbildungen und detailliertere Ausführungen zur Versuchsdurchführung, den Ergebnissen und ihrer Interpretation sind in der Bachelorarbeit [34] niedergelegt.

### 3.3.1 Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und der Säurekapazität

Die Vorversuche zur Bestimmung der Reaktionskinetiken und Kenndaten am modifizierten Schlaufenreaktor waren für die spätere Auslegung der kaskadierten Wäscheranlage notwendig. Zunächst wurden deshalb Vorabuntersuchungen durchgeführt, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Säurekapazität voneinander aufzeigen (Abb. 12). Dieser Zusammenhang ist von großem Interesse, da sich das gesamte Kalk-Kohlensäure-System und hierbei vor allem die freie Kohlensäure, mit Hilfe der Parameter Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert und Säurekapazität errechnen lassen. Durch die in Abb. 12 ersichtliche Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und der Säurekapazität wird somit nur noch eine Messung der Leitfähigkeit, Temperatur und des pH-Wertes benötigt, um das freie  $\text{CO}_2$  zu bestimmen.

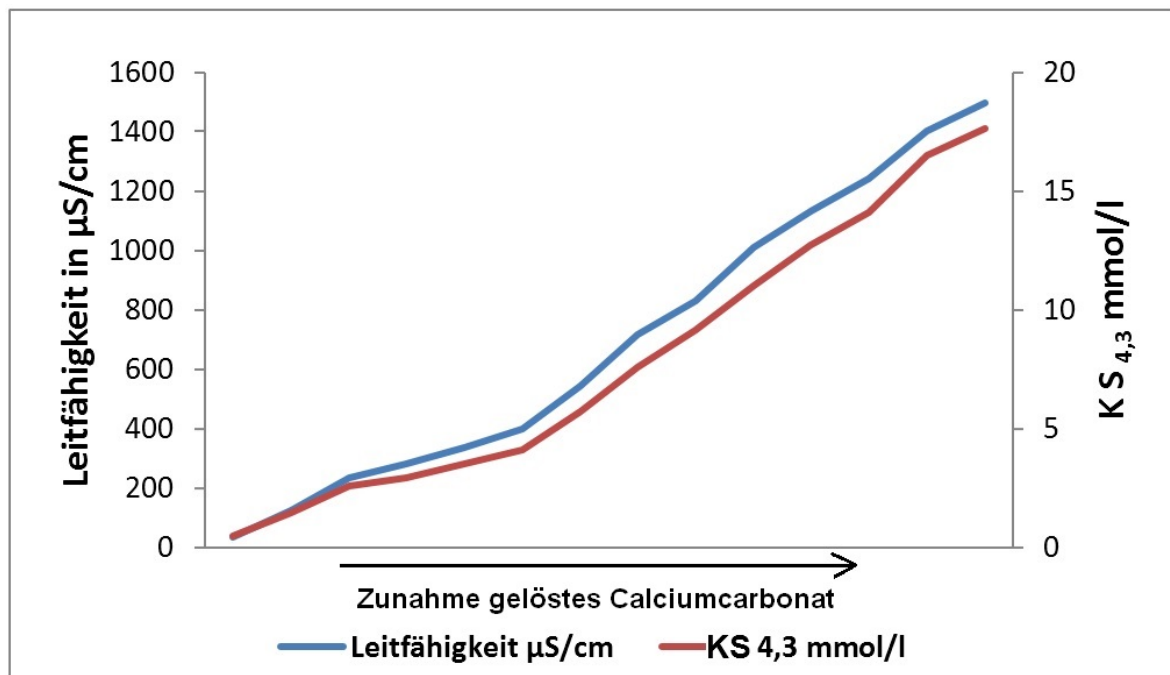


Abb. 12: Leitfähigkeit (blau) und Säurekapazität (rot) in Abhängigkeit der Zeit

### 3.3.2 Einzelexperimente mit deionisiertem Wasser

Die aus den Experimenten mit deionisiertem Wasser gewonnenen Daten zeigten, dass die Veränderungen von pH-Wert und Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration des gelösten Kalks zunahm, bis eine Konzentration von  $\sim 3\%$  erreicht war. Mit einer weiteren Erhöhung der Konzentration nahm die Veränderung der pH- und Leitfähigkeitswerte wieder ab, was auf die zunehmende Viskosität der Suspension zurückzuführen war. Das Experiment mit  $10\text{ g/l CaCO}_3$  Zugabe (entspricht ca.  $1\text{ Gew.}\%$ ) zeigte lediglich eine sehr geringere Änderung der pH- und Leitfähigkeitswerte. Dies resultierte aus der unzureichenden Menge der zur Reaktion zur Verfügung stehenden gelösten Kalk-Partikeln. Somit lief die Reaktion zwischen der Suspension und dem Gas nicht optimal ab. Versuche mit  $20\text{ g/l CaCO}_3$  zeigten leicht verbesserte Ergebnisse bei gleichem Muster. Die Versuche mit  $30\text{ g/l CaCO}_3$  lieferten die besten Ergebnisse aller Experimente (Abb. 13). Die Veränderungen des pH-Wertes und der Leitfähigkeit waren bei dieser Konzentration am größten, weshalb eine Zugabemenge von  $30\text{ g/l CaCO}_3$  als optimal identifiziert wurde. Eine weitere Erhöhung der  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration

erhöhte ebenso die Viskosität der Suspension, was eine Unterdrückung der Blasenbildung zur Folge zu haben schien, so dass die Reaktion zwischen Rauchgas und Kalksteinmehlsuspension wieder abnahm. Folglich erzielten die Versuche mit einer  $\text{CaCO}_3$ -Zugabemenge von 40 g/l und 50 g/l schlechtere Ergebnisse, wobei eine Zugabe von 50 g/l zu einem ähnlichen Leitfähigkeitsanstieg führte wie die ideale Zugabe von 30 g/l, jedoch die Reaktionszeit deutlich erhöht war.

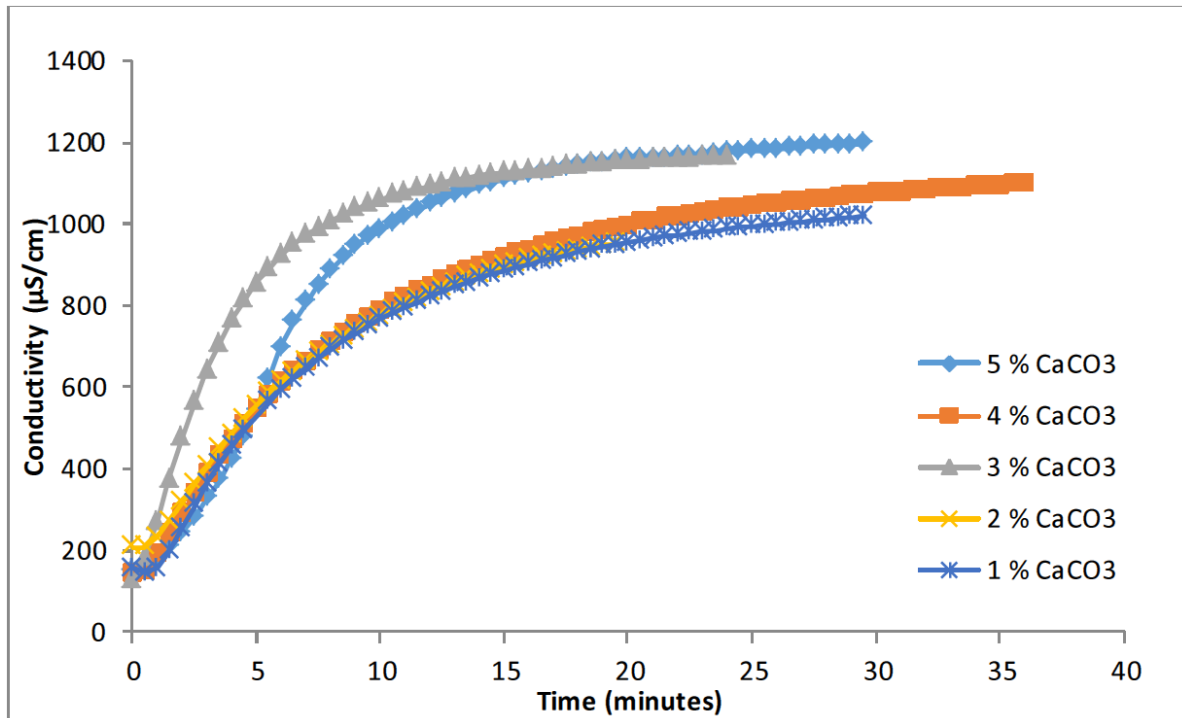


Abb. 13: Änderung der Leitfähigkeit über die Zeit bei 360 l/h Gasvolumenstrom und unterschiedlichen Zugabemengen von  $\text{CaCO}_3$  (1-5 %  $\text{CaCO}_3$ )

### 3.3.3 Einzelexperimente mit künstlichem Meerwasser

Im Gegensatz zu deionisiertem Wasser zeigten Versuche mit künstlichem Meerwasser keine gravierenden Unterschiede bezüglich der gelösten Menge an Calciumcarbonat.

Dies lässt sich damit begründen, dass die Zusammensetzung des Meerwassers völlig anders ist, als die von deionisiertem Wasser oder anderen limnischen Wässern.  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sind die fünft häufigsten Ionen im Meerwasser nach  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen. [35]

Somit ist schon vor der Zugabe von Kalksteinmehl eine deutlich höhere Konzentration vorhanden als bei den Versuchen mit deionisiertem Wasser.

Meerwasser wird hauptsächlich von Hydrogencarbonat und Borat gepuffert und der pH-Wert von Meerwasser ist alkalisch (pH ~8,2). Kohlenstoffdioxid als schwache Säure hat deshalb eine hohe Affinität mit diesem Medium zu reagieren, was zu anderen Reaktionsgeschwindigkeiten und -gesetzmäßigkeiten führt. Ist der Gasstrom hoch genug, löst sich Kohlenstoffdioxid sehr schnell auf. Dadurch wird auch die Absenkung des pH-Wertes sehr schnell erfolgen. Die Auflösung von Calciumcarbonat jedoch braucht mehr Zeit. Eine weitere wichtige Tatsache ist, dass Hydrogencarbonat den pH-Wert im Gegensatz zu Kohlenstoffdioxid bei den gegebenen pH-Bedingungen geringfügiger

beeinflusst. Aus diesen Gründen spielt die Konzentration von zugegebenem Kalksteinmehl in Meerwasser nur eine untergeordnete Rolle.

### 3.3.4 Einzelexperimente mit unterschiedlichen Gasvolumenströmen

Die aus den Experimenten abgeleiteten Daten zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Steigerung des Gaskonzentrates zunahm. Optimale Ergebnisse wurden mit den höchsten Gaskonzentrationen (Durchfluss von 360 l/h) erzielt (Abb. 14). Diese Aussage galt sowohl für deionisiertes Wasser als auch für Meerwasser. Der höhere Gasvolumenstrom sorgte für eine intensivere Durchmischung zwischen den drei Phasen: fest:  $\text{CaCO}_3$ , flüssig: Wasser und gasförmig:  $\text{CO}_2$ -Rauchgas im Reaktor, welche zusätzlich zu schnelleren Reaktionsgeschwindigkeiten führte.

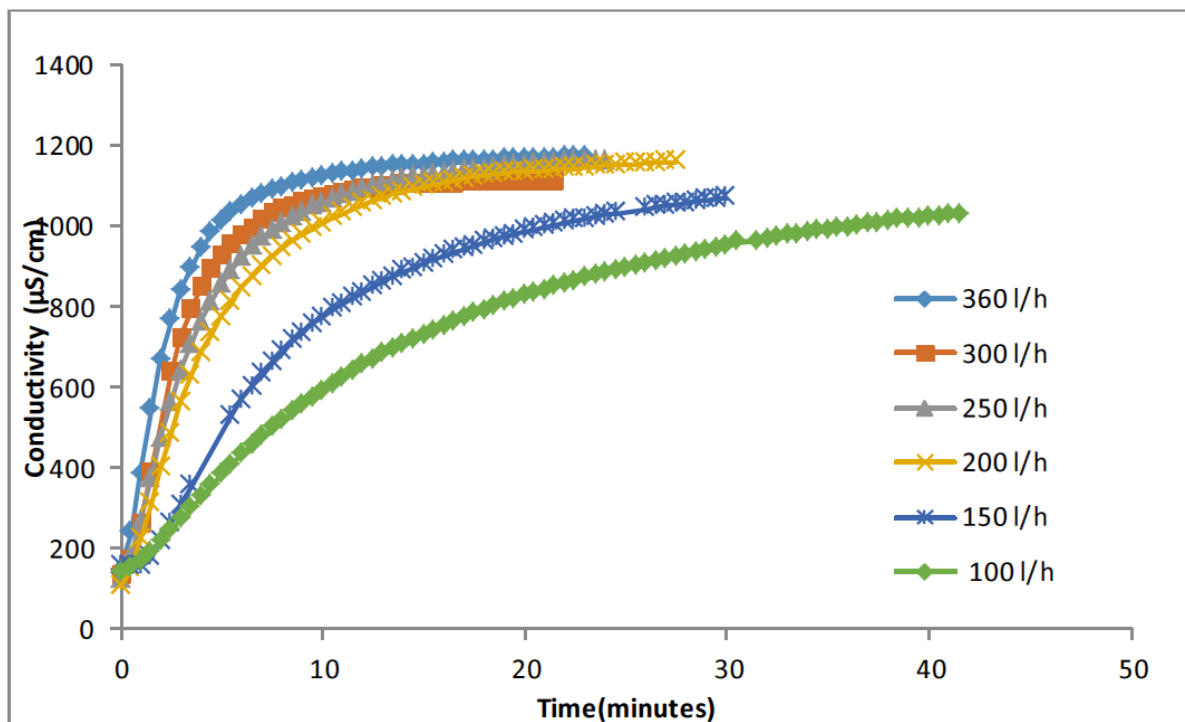


Abb. 14: Änderung der Leitfähigkeit über die Zeit mit unterschiedlichen Gasvolumenströmen (100 l/h bis 360 l/h) und einer  $\text{CaCO}_3$  Zugabemenge von 30 g/l

### 3.3.5 Einzelexperimente mit unterschiedlicher Gas-Blasengröße

Experimente mit kleineren Blasen zeigten im Vergleich zu Versuchen mit großen Blasen eine größere Veränderung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit. Die besseren Ergebnisse mit den kleineren Gasblasen sind auf die größere reaktive Oberfläche für das Zusammenwirken aller Phasen im System zurückzuführen.

Die Ergebnisse zeigten zudem, dass die Blasengröße besonders bei verschiedenen Gasvolumenströmen unterschiedlich große Einflüsse hat. Generell existiert die Abhängigkeit, je größer der Volumenstrom, desto irrelevanter die Blasengröße. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die mit den hohen Strömungsgeschwindigkeiten verbundenen Turbulenzen im System so hoch sind, dass der maximale Massentransfer bereits erreicht ist und nicht mehr von der Blasengröße beeinflusst wird.

## 4 Anwendungsvalidierung mit mobilem Demonstrator

Zur Anwendungsvalidierung und Optimierung des neuen Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens wurde aufbauend auf den Laborversuchen eine mobile Absorptionseinheit in Kaskadenbauweise gezielt auf die Anforderungen des Vorhabens konstruiert und in einem Kraftwerk in Küstennähe unter Praxisbedingungen getestet. Während eines umfangreichen Untersuchungsprogramms sollte die Bilanz des CO<sub>2</sub>-Umsatzes bei nahezu druckloser Absorption des CO<sub>2</sub> aus dem Kraftwerksabgas unter realen Bedingungen ermittelt werden. Die hierzu erforderliche Datenbasis sollte durch Leitfähigkeits-, pH-Wert- und Säurekapazitäts-Bestimmungen und ggf. durch Analyse sowie Online-Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration des Rauchgases mit nichtdispersiven Infrarot-Gasanalytoren (NDIR) gewonnen werden.

Ein grobes Schema der mobilen Adsorptionsanlage, mit der die Versuche in einem Kraftwerk durchgeführt werden sollten, wurde bereits im Projektantrag vorgestellt. Es ist in Abb. 15 nochmals wiedergegeben. Die Anlagenplanung sah zum Zeitpunkt der Antragstellung eine Kaskade aus 5 hintereinander geschalteten Absorberbehältern mit einer Höhe von 1,5 bis 2 m und einem Durchmesser zwischen 0,15 und 0,25 m vor. Die Demonstrationsanlage sollte zur Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus bis zu 200 m<sup>3</sup>/h Rauchgas ausgelegt sein. Da die Versuche drucklos durchgeführt werden, bestand die Option, die Absorberkolonnen und die Verrohrung ggf. aus glasvaserverstärktem Kunststoff (GFK) zu fertigen. Die Anlage sollte mobil ausgelegt werden, um sie ggf. an unterschiedlichen Feuerungsanlagen testen und sie im Anschluss an das Vorhaben zur Entwicklung weiterer Spin-off Projekte einsetzen zu können.

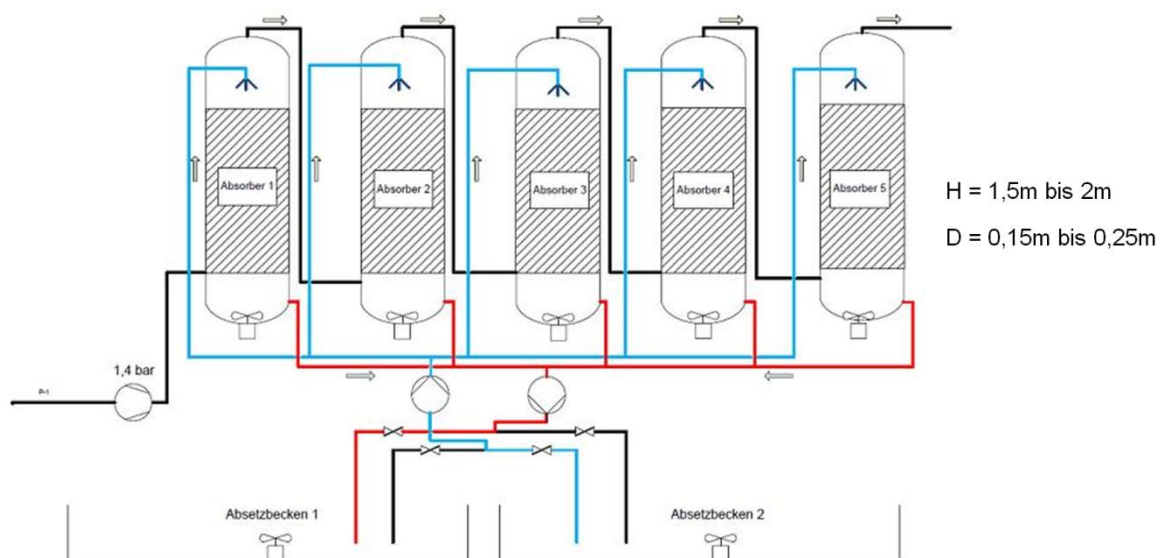


Abb. 15: Schema der mobilen Absorptionsanlage in Kaskadenbauweise

### 4.1 Planung und Konstruktion der Versuchsanlage

Zu Beginn des Vorhabens wurden zunächst die Planungs- und Auslegungsarbeiten für die mobile Adsorptionsanlage durchgeführt, mit der die Praxisversuche im Kraftwerk realisiert werden sollten. Die bei den Schlaufenreaktorversuchen gewonnenen Kenndaten lieferten

dabei eine erste Datenbasis zur Auslegung der Carbonatwäsche-Demonstrationsanlage. Auf der Grundlage dieser Kenndaten und dem in Abb. 15 dargestellten Funktionsschema erfolgte zunächst eine Entwurfsplanung und anschließend eine detailliertere Ausarbeitung des Verfahrenskonzepts, eine überschlägige Kostenschätzung, die verfahrenstechnische Grobdimensionierung der Reaktorbehälter, Rohrleitungsquerschnitte und der erforderlichen Gebläse- und Pumpenleistungen sowie erste Aufstellungs- und Konstruktionspläne (siehe Abb. 16). Diese Daten bildeten die Basis für die Erstellung des Lastenheftes für die öffentliche Ausschreibung der Versuchsanlage.

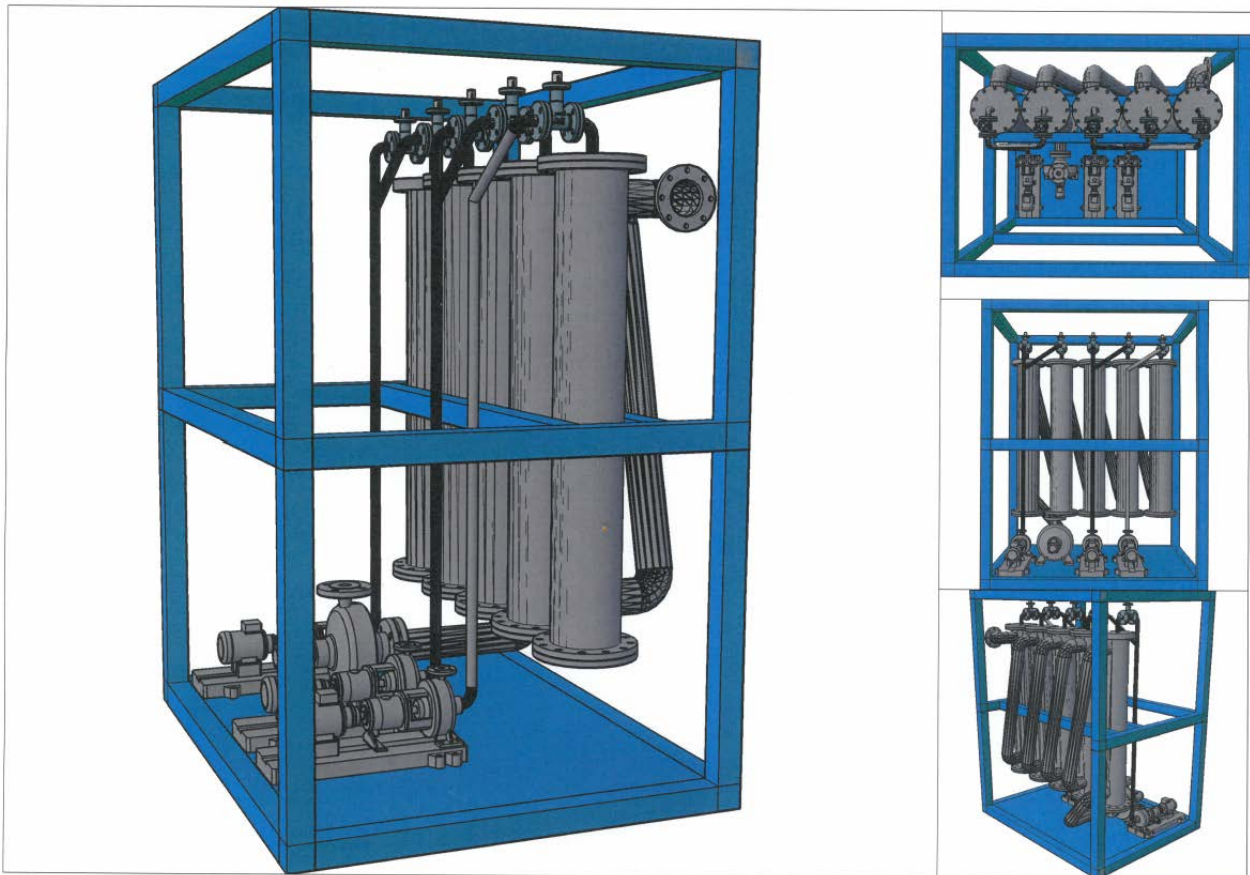


Abb. 16: Erster Konstruktionsentwurf der mobilen Adsorptionsanlage

Neben der Detailplanung des Versuchswäschers wurde auch das Gesamtkonzept für die Durchführung der experimentellen Arbeiten am Versuchsstandort weiterentwickelt. In Anlehnung an die ersten Planungen bei der Beantragung des Vorhabens, wurde zunächst das Konzept mit zwei wechselweise als Vorlagebehälter oder als Absetzbecken verwendeten Waschmittel-Reservoirs fortgeführt (Abb. 17). Aufgrund der Anforderung eines mindestens einstündigen Versuchsbetriebs ergab sich für den Vorlagebehälter wie auch für das Absetzbecken ein Mindest-Fassungsvermögen von  $30 \text{ m}^3$ . Da der Flüssigkeitsstand aus Sicherheitsgründen und aufgrund von Turbulenzen bei der Herstellung der Kalksteinmehl bzw. Kreidesuspension auf ca. 1 m zu begrenzen war, ergaben sich in der Peripherie des Versuchswäschers zwei Becken mit einem Durchmesser von je 7 Metern.

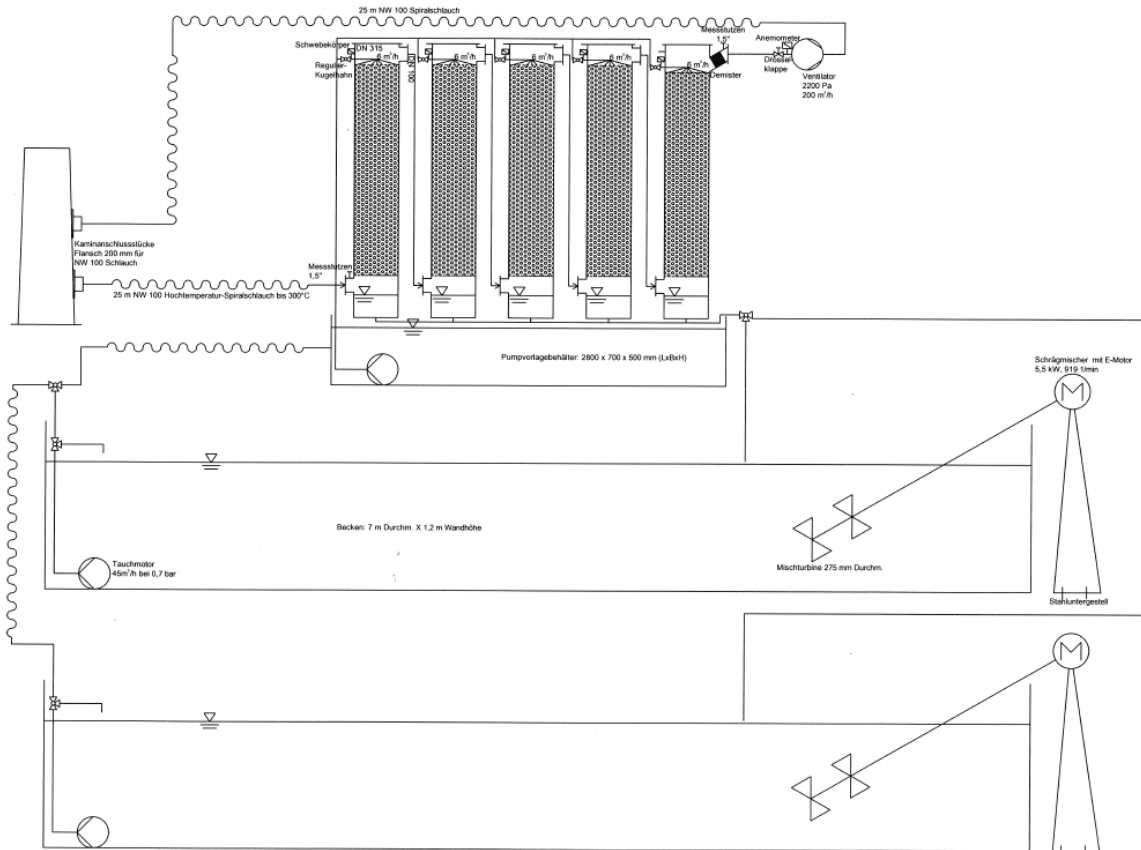


Abb. 17: Erster Konstruktionsentwurf der mobilen Adsorptionsanlage

#### 4.1.1 Anpassung der Konstruktion an die Gegebenheiten am Versuchsstandort

Parallel zu den Planungsarbeiten, und der darauf basierenden öffentlichen Ausschreibung der Versuchsanlage zur Realisierung des Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens, fand in Kooperation mit den Gremien der VGB Powertech die Suche nach einem geeigneten Versuchsstandort statt. Die Recherche zu den in Frage kommenden Kraftwerken ergab eine besondere Eignung des Uniper Kraftwerks in Wilhelmshaven für die geplante Versuchsdurchführung. Das am Jadebusen gelegene Steinkohlekraftwerk mit einer Leistung von 757 MW ist deutschlandweit das einzige Kraftwerk mit Meerwasserkühlung. Bei der Realisierung des Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens mit einem Waschmittel bestehend aus einer Meerwasser-Kalksteinmehl- bzw. Kreidesuspension ergibt sich der Vorteil, dass die im Prozess benötigten Betriebsmittel bereits am Versuchsstandort bereitstehen. Damit kann eine aufwändige Zuleitung von Meerwasser über größere Entfernungen bzw. die Herstellung künstlichen Meerwassers vermieden werden.

Die Verhandlungen mit der Kraftwerksleitung gestalteten sich äußerst positiv. Die Uniper Kraftwerke GmbH (bzw. vor dessen Umfirmierung die e.on Kraftwerke GmbH) hat am Kraftwerk Wilhelmshaven bereits eine Pilotanlage zur CO<sub>2</sub>-Minderung der Kraftwerksabgase auf Basis einer Aminwäsche betrieben und war sehr aufgeschlossen gegenüber den geplanten Forschungsarbeiten.

Durch die Festlegung des Versuchsstandortes konkretisierten sich die Rahmenbedingungen für die Installation und den Betrieb der Versuchsanlage. Der

Standort der Versuchsanlage musste zwingend in einem von Kraftwerksgebäuden umgebenen Innenhof am Fuß des 275 m hohen Schornsteins sein, da hier der einzig zugängliche Revisionsflansch hinter der REA (Rauchgas-Entschwefelungs-Anlage) lag. Unter Berücksichtigung der innerbetrieblichen Logistik konnte aufgrund der räumlichen Gegebenheiten des Innenhofes das ursprüngliche Konzept (siehe Abb. 15 und Abb. 17) mit zwei Vorlagebecken mit je 7 Metern Durchmesser nicht aufrecht erhalten werden. Im Folgenden wurde daher in Zusammenarbeit mit dem Kraftwerksbetreiber Uniper und dem Anlagenbauer Ullmann Plastic GmbH, der das günstigste Angebot für die Herstellung der Kernkomponenten der Versuchsanlage abgegeben hatte, ein alternatives Konzept erarbeitet. Einen Entwurf des neuen Verfahrenskonzeptes zeigt Abb. 18.

Die Kernkomponenten des Versuchswäschers konnten bei dem neuen Konzept nahezu unverändert übernommen werden, lediglich die bisher für die Vorlage- bzw. Absetzbecken vorgesehenen Tauchpumpen mussten durch eine Strahlpumpe ersetzt werden. Der Absetzbehälter, der nach dem Prinzip eines sog. Dortmundbrunnens funktioniert, wurde mittels eines ausrangierten GFK-Silos realisiert, welches vom Anlagenhersteller unentgeltlich zur Verfügung gestellt wurde.

Der Aufbau des Versuchswäschers erfolgte weiterhin als fünfstufige Kaskade auf einem Pumpvorlagebehälter. Die fünf Gaswaschsäulen wurden aus Polypropylen gefertigt. Sie enthalten jeweils einen internen Siebboden auf dem je eine Füllkörperschüttung ruht. Über den Füllkörpern befindet sich jeweils die Verteilung für 6 m<sup>3</sup>/h Waschwasserdurchsatz. Das Rauchgas wird von unten nach oben durch den Wäscher geleitet und kontinuierlich von oben mit dem Waschmittel beaufschlagt. Durch die starken Turbulenzen und die verfügbare Oberfläche der Füllkörper erfolgt ein intensiver Stoffaustausch, der die Umwandlung von Kohlendioxid zu Hydrogencarbonat im System CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O begünstigt.

Die Kalksteinmehl-Meerwasser-Suspension wird in einer separaten Mischstation bestehend aus zwei Wasserstrahlpumpen erzeugt. Als Treibmedium dient dabei Meerwasser und als Saugmedium eine 35-prozentige Kalksteinmehl bzw. Kreidesuspension, die in der Rauchgasentschwefelungsanlage des Kraftwerks eingesetzt wird. Diese wird in modifizierten, jeweils mit einem Rührwerk und einer Sauglanze versehenen, IBC-Containern bereitgestellt.

Das von oben durch die Füllkörper rieselnde Waschwasser gelangt durch den Siebboden zum Ablauf der Säulen in den Pumpvorlagenbehälter. Von dort aus wird das gebrauchte Waschwasser mittels einer Tauchpumpe in das zu einem Dortmundbrunnen umfunktionierte Silo gefördert, welches aufgrund seines trichterförmigen Aufbaus eine schnelle Sedimentation des Kalksteinmehls bzw. der Kreide begünstigt. Das Hydrogencarbonat-haltige Meerwasser wird über einen Klarphasenüberlauf abgeleitet und der Kanalisation des Kraftwerks zugeführt. Der Kalkschlamm wird mit einer Schlauchpumpe am Trichterauslass des Dortmundbrunnens abgepumpt und zurück in den als Vorlagebehälter dienenden IBC-Container geführt, von wo er mittels Wasserstrahlpumpe erneut angesaugt und, mit Meerwasser verdünnt, wieder in den Waschkolonnen eingesetzt wird.

Anwendungsvalidierung mit mobilem Demonstrator

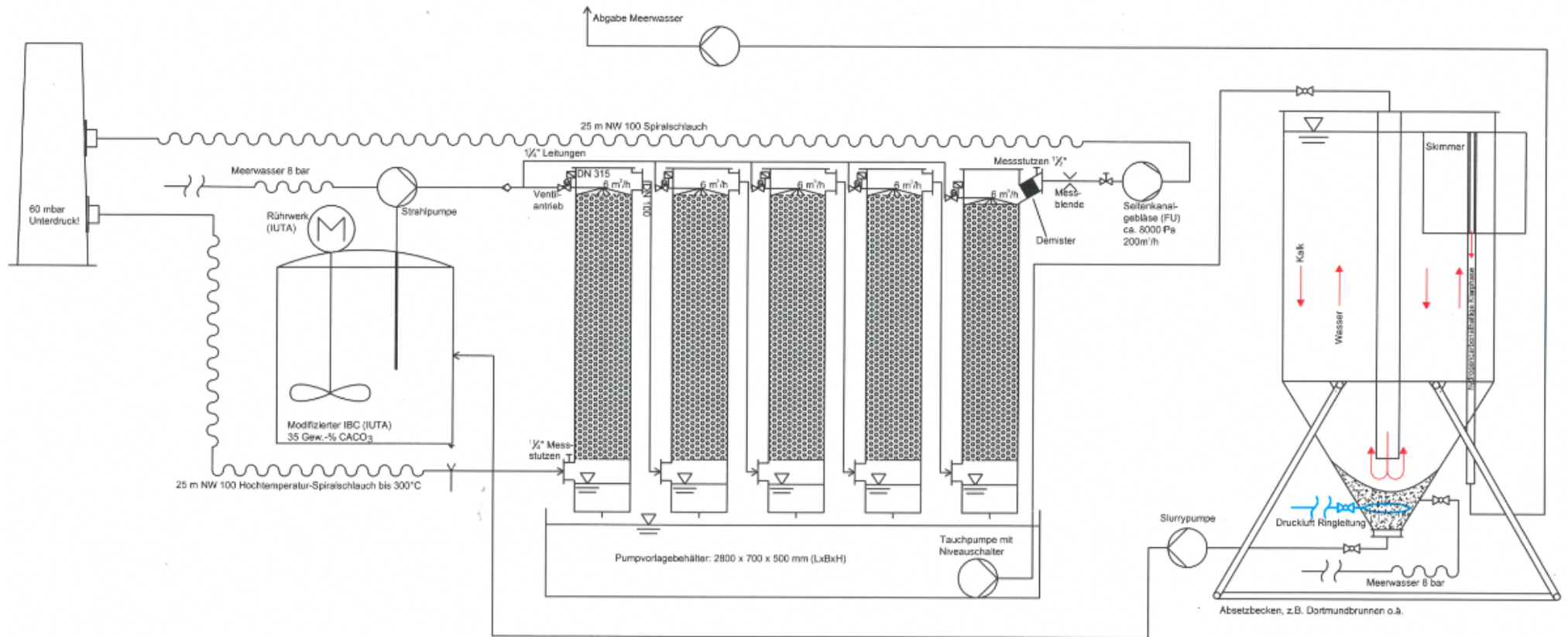


Abb. 18: Geplanter Verfahrensablauf mit Versuchswäscher am Standort Kraftwerk Wilhelmshaven

## 4.2 Aufbau und technische Daten der Versuchsanlage

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, wurden die Kernkomponenten der Versuchsanlage, bestehend aus dem Absorptionswäscher in Kaskadenbauweise und der Strahlpumpe, von der Firma Ullmann Plastic GmbH angefertigt. Nach Auslieferung der Anlage erfolgten im Technikum des IUTA weitere umfangreiche Arbeiten, um das geplante Verfahrenskonzept zu realisieren. Dies umfasste u.a. den Anbau von automatisierbaren Stellgliedern, die vollständige Ausrüstung der Anlage mit Mess- und Regeleinrichtungen, den Umbau des gebrauchten Silos zu einem „Dortmundbrunnen“ sowie die Umrüstung der IBC-Container zu Vorlagebehältern für die Kalksuspension. Im Folgenden erfolgt eine detaillierte Beschreibung der technischen Daten der Versuchsanlage.

### 4.2.1 Aufbau der Anlage

Eine Übersicht über die verfahrenstechnischen Abläufe der Mobilwaschanlage zeigen Abb. 19 auf einem Foto der Aufstellungsanordnung der Gesamtanlage im Uniper Kraftwerk Wilhelmshaven und Abb. 20 im R&I-Fließschema der Anlage. Die Kennzeichnungen und Gestaltung der Apparate, Armaturen und Mess- und Steuereinrichtungen im Fließschema richten sich nach DIN EN ISO 10628 und DIN EN 62424. In den folgenden beiden Tabellen (Tab. 2 und Tab. 3) sind Übersichten über die verwendeten Apparate, Geräte und Armaturen sowie über die von IUTA installierten Mess-, Regel- und Steuereinrichtungen einzusehen. Wichtige Funktionen und Eigenschaften sind ebenfalls aufgeführt. Genauere Details und Spezifikationen sind im Anhang unter den jeweils angeführten Datenblättern der entsprechenden Geräte zu finden.



Abb. 19: Aufstellungsanordnung der Gesamtanlage im Kraftwerk

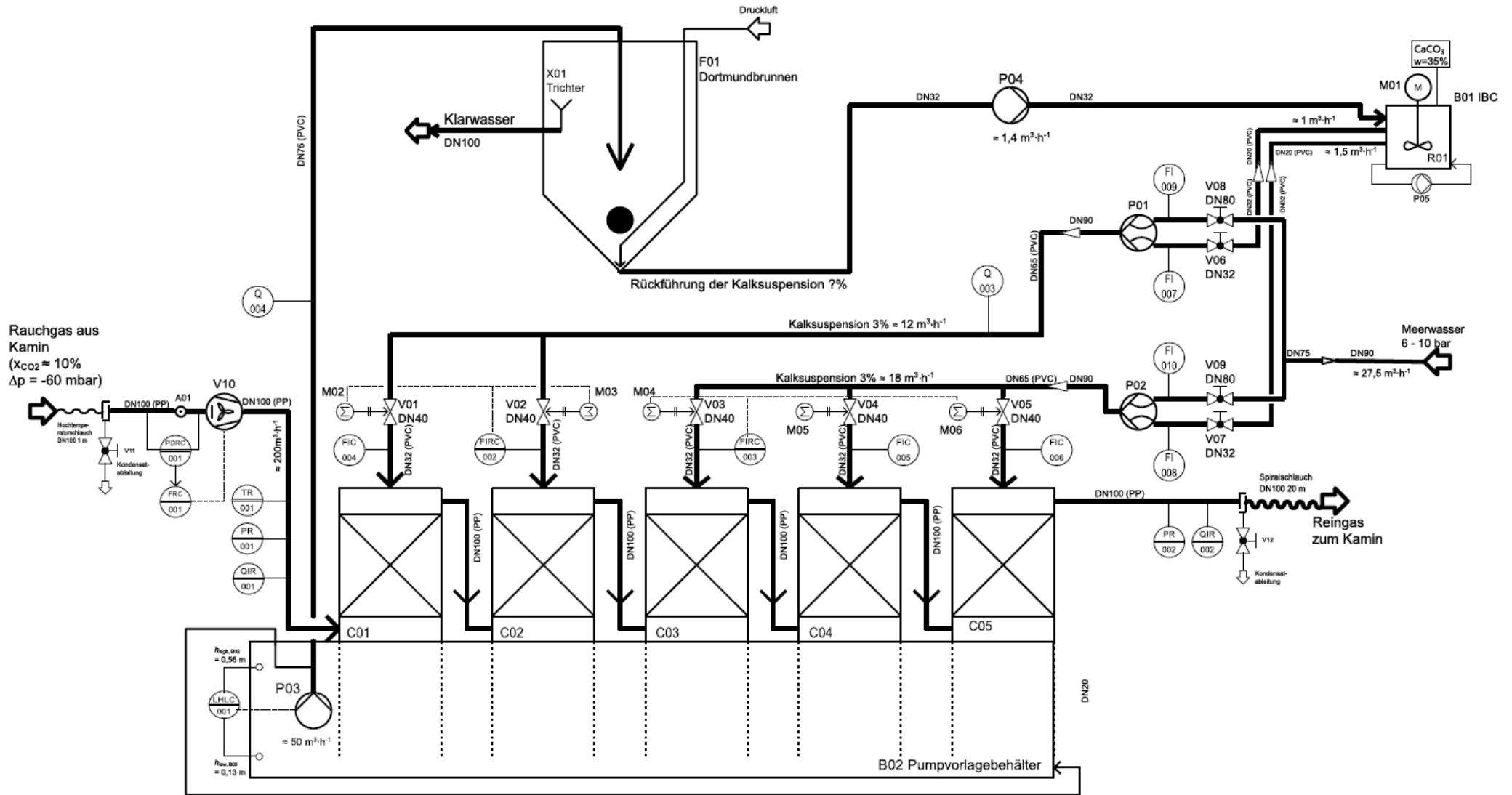


Abb. 20: R & I Fließbild des  $\text{ECO}_2$ -Carbonat- $\text{CO}_2$ -Waschverfahrens

Kennzeichnung	Gerät, Armatur <sup>1</sup>	technische Daten <sup>2</sup>
A01	Messblende	$D_{A01} = 54 \text{ mm}$
B01	IBC-Container (PE)	$V_{B01} = 1 \text{ m}^3$
B02	Pumpvorlagebehälter (PP)	$V_{B02} = 1,26 \text{ m}^3$ $L_{B02} = 3 \text{ m}$ $B_{B02} = 0,6 \text{ m}$ $H_{B02} = 0,7 \text{ m}$
C01 – C05	Absorber (PP) mit Füllkörperschüttung (FK)	$H_{C01-C05} = 1,95 \text{ m}$ $D_{C01-C05} = 0,28 \text{ m}$ $A_{C01-C05} = 6,16 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ $V_{C01-C05} = 0,12 \text{ m}^3$ $H_{FK} = 1,5 \text{ m}$
F01	Dortmundbrunnen (GFK)	$V_{B03} = 25,0 \text{ m}^3$ $D_{B03} = 3,0 \text{ m}$ $H_{B03} = 4,2 \text{ m}$
M01	Rührmotor	$f_{M01} = 1330 \text{ min}^{-1}$
M02 – M06	elektro-pneumatische Positioner	$I_{Input, M02 - M06} = 0-20 \text{ mA}$
P01 – P02	Strahlpumpen DN80 (PVC)	$\dot{V}_{max, P01, P02} = 31 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
P03	Tauchmotor-Pumpe	$\dot{V}_{max, P03} = 50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
P04	Schlauchpumpe	$\dot{V}_{max, P04} = 1,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ $P_{P04} = 1100 \text{ W}$
P05	Membranpumpe	$\dot{V}_{max, P05} = 4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
R01	Propellerrührer	$D_{R01} = 0,17 \text{ m}$
V01 – V05	Kunststoff-Klappe DN40 (PVC)	$K_{V, V01 - V05} = 53 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
V06 – V07	Kunststoff-Klappe DN32 (PVC)	$K_{V, V06, V07} = 33 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
V08 - V09	Kunststoff-Klappe DN80 (PVC)	$K_{V, V08, V09} = 208 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
V10	Radialventilator	$\dot{V}_{max, V10} = 250 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ $\Delta p_{V10} = 2500 \text{ Pa}$ $I_{Input, V10} = 4 - 20 \text{ mA}$
V11 – V12	Kugelhahn	k. A.
X01	Skimmer (PE)	$D_{Einlass, X01} = 0,12 \text{ m}$ $D_{Auslass, X01} = 0,09 \text{ m}$

Tab. 2: Übersicht der eingesetzten Apparate, Geräte und Armaturen

<sup>1</sup> Die Abkürzungen in Klammern entsprechen den verwendeten Werkstoffen.<sup>2</sup> Die angegebenen Werte gelten für einzelne Apparate o. Ä.

Kennzeichnung	Messgerät	Messgröße	Messbereich	Einheit	Regelgröße	Stell-einrichtung
PDR001/ FRC001	Differenzdruck- Transmitter	Wirk- druck $\Delta p$	0...7500	Pa	$\dot{V}_{Rohgas}$	V10
FIRC002 <sup>3</sup>	Schwebekörper -Durchfluss- messer DN50	$\dot{V}_{3\%WS}$	1...10	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	$\dot{V}_{3\%WS}$	M02 M03
FIRC0033	Schwebekörper -Durchfluss- messer DN50	$\dot{V}_{3\%WS}$	1...10	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	$\dot{V}_{3\%WS}$	M04 M05 M06
FIC004 - FIC006	Schwebekörper -Durchfluss- messer DN50	$\dot{V}_{3\%WS}$	1...10	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	k. A.	k. A.
FI007 FI008	Schwebekörper -Durchfluss- messer DN25 / DN32	$\dot{V}_{35\%WS}$	0,1...1 0,1...1,6	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	k. A.	k. A.
FI009 FI010	Schwebekörper Durchfluss- messer DN65	$\dot{V}_{Meerwasser}$	3...30	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	k. A.	k. A.
LHLC001	Schwimmer	$h_{low, B02}$ $h_{high, B02}$	0,13 0,56	m m	$h_{WS, B02}$	P03
PR0013	Drucksensor	$\Delta p_{Rohgas}$	-100... +100	mbar	k. A.	k. A.

Tab. 3: Übersicht über eingebaute Mess-, Steuer- und Regelungstechnik

### 4.3 Verfahrenstechnischer Ablauf in der Anlage

Die folgenden Kapitel dienen zur Verdeutlichung der Abläufe in der mobilen Versuchsanlageanlage. Dazu werden die Suspensions- und Gasströme<sup>4</sup> jeweils separat und der Stoffaustausch beider Ströme in den Absorbern erklärt. Nenngrößen und Spezifikationen der Anlagenteile sind dem R&I-Fließschema in Abb. 20, Tab. 2, Tab. 3. und den technischen Zeichnungen im Anhang zu entnehmen.

<sup>3</sup> Das Messgerät sendet ein Outputsignal  $I_{Output}$  zwischen 4 und 20 mA

<sup>4</sup> Größen und Materialien der eingesetzten Rohrleitungen sind dem R&I-Fließschema Abb. 20 zu entnehmen.

### 4.3.1 Der Strom der Waschsuspension

#### 4.3.1.1 IBC-Container (B01)

In einem modifizierten IBC-Container (B01) wird zunächst eine 35%ige wässrige Kreidesuspension des Kraftwerks vorgelegt (Abb. 21), die in der dortigen REA eingesetzt wird. Kreide hat im Vergleich zu anderen  $\text{CaCO}_3$ -Produkten in der Regel ein kleineres Kornspektrum und zeigt eine geringere Tendenz zur Agglomeration, wodurch sich entscheidende Vorteile für den Prozess ergeben, da hierdurch Verstopfungen in Rohrleitungen entgegengewirkt wird. Durch kontinuierliches Rühren (R01) und Umwälzen der Suspension mithilfe einer Membranpumpe (P05) wird eine gleichmäßige Verteilung der Kalkpartikel ermöglicht und gleichzeitig das Sedimentieren dieser verhindert. Die Suspension wird durch den Unterdruck der nachgeschalteten Strahlpumpen angesaugt



Abb. 21: IBC-Container mit Rührwerk (links) und darin enthaltene Kreidesuspension (rechts)

und durch zwei Saugschläuche zur Mischstation gefördert.

Nach dem Durchlaufen der Anlage fördert eine Schlauchpumpe (P04) den rezyklierten Anteil der Kalk- bzw. Kreidesuspension zurück in den IBC-Container (Abb. 22). Da der Gewichtsanteil des Kalks im rezyklierten Strom unbekannt ist, wird die Dichte der Kalksuspension regelmäßig überprüft. Ein kontinuierlicher Betrieb der Anlage wird durch die Bereitstellung eines zweiten IBC-Containers in gleicher Ausführung ermöglicht. Nach dem Leerlaufen eines IBCs kann ohne nennenswerte Unterbrechungen auf einen gefüllten gewechselt werden.



Abb. 22: Schlauchpumpe zur Rückführung der Kalk- bzw. Kreidesuspension in den IBC-Container

#### 4.3.1.2 Mischstation

Die Mischstation (Abb. 23, links) besteht aus zwei Strahlpumpen, die zusammen einen Volumenstrom von bis zu  $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  einer 3%igen Kalksuspension erzeugen sollen. Als Treibmittel dient dazu Meerwasser, das in einem kraftwerkseitig vorhandenen Stahltank mit einem Fassungsvermögen von ca.  $30 \text{ m}^3$  vorgelegt (rechts in Abb. 19) und mittels einer ebenfalls vor Ort vorhandenen Hochleistungs-Kreiselpumpe (Abb. 23, rechts) auf einen Druck von 6-10 bar gebracht und den Strahlpumpen zugeleitet wird. Durch den entstehenden Saugdruck in der Pumpe wird die ca. 35%ige Kalksuspension aus dem IBC-Container angesogen und mit dem Meerwasser verdünnt. Die Volumenströme des Meerwassers und der 35%igen Kalksuspension sollten möglichst im Verhältnis von ca. 10 zu 1 eingestellt werden. Zur Regulierung dienen vier handgesteuerte Kunststoff-Absperrklappen (V06 bis V09). Vier Schwebekörperdurchflussmessgeräte zeigen den jeweils eingestellten Volumenstrom des entsprechenden Mediums an (FI007 bis FI010). Die somit erhaltene ca. 3%ige Kalksuspension wird in zwei Strömen zu den fünf Absorberkolonnen geleitet. Dabei ist zu beachten, dass die Pumpe, welche nur zwei Absorber bedient (P01), einen Volumenstrom  $\dot{V}_{3\%WS}$  von  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  und die, welche drei Absorber bedient (P02), einen Volumenstrom von  $18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  fördert. Pro Absorber sind dementsprechend  $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  Waschsuspension vorgesehen.

Die Vorgänge in den Absorbern (C01-C05) werden später in Verbindung mit dem Gasstrom erläutert (siehe Kapitel 4.3.3). Die Beschreibung des Suspensionsstroms wird nun ab dem Pumpvorlagebehälter (B02) fortgesetzt.



Abb. 23: Mischstation (links) und kraftwerksseitig fest installierte Hochleistungs-Kreiselpumpe (rechts)

#### 4.3.1.3 Pumpvorlagebehälter (B02)

Nach dem Durchrieseln der Absorber wird die Waschmittelsuspension im Pumpvorlagebehälter (B02) gesammelt. Die Füllstandsregulierung (LHLC001) erfolgt durch zwei Schwimmer und dient dem Verhindern des Über- oder Leerlaufens des Pumpvorlagebehälters. Die Regulierung aktiviert die Tauchpumpe (P03) bei Überschreiten des oberen Niveaus  $h_{\text{low, B02}}$  und schaltet sie bei Unterschreiten des unteren Niveaus  $h_{\text{low, B02}}$  aus. Die Grenzwerte beim Über- und Unterschreiten der Niveaus werden an das Prozessleitsystem übermittelt und können über dieses angepasst werden. Die Tauchpumpe fördert die Waschsuspension anschließend zum Dortmundbrunnen (F01). Durch eine Bypassleitung wird ein kleiner Anteil des Stroms zur gegenüberliegenden Seite des Pumpvorlagebehälters gefördert, wodurch eine zusätzliche konvektive Strömung erzeugt wird. Sie verhindert das vorzeitige Sedimentieren der Kalkpartikel im Pumpvorlagebehälter.

#### 4.3.1.4 Dortmundbrunnen (F01)

Das Sedimentationsbecken, in dem eine rasche Auftrennung der im Prozess erzeugten Calciumhydrogencarbonat-Lösung von der Kalksteinmehl- bzw. Kreide-Fraktion erfolgen soll, wurde vom IUTA angefertigt, da eine Anlage, die nach dem oben erwähnten Funktionsprinzip eines „Dortmundbrunnens“ funktioniert, kommerziell in der gewünschten Größe nicht erhältlich war. Die Waschsuspension wird von oben in den links in Abb. 24 dargestellten „Dortmundbrunnen“ (F01) durch ein Einlassrohr mit Einbauten (Abb. 24a.) geleitet, welches zur Beruhigung der Strömung dient (im R&I-Fließschema nicht dargestellt).

Das Funktionsprinzip beruht auf der Durchströmung der Suspension in einem trichterförmigen Becken von unten nach oben. Aufgrund der Aufweitung des Beckens nach oben nimmt die Fließgeschwindigkeit des Wassers oder der Klarphase nach oben ab. Hierdurch bedingt sinken enthaltene Feststoffe an den schrägen Wänden nach unten

in den Schlammammelraum. Als Basis für den Bau eines solchen Absetzbeckens diente ein ausrangiertes Speichersilo mit Trichterboden aus GFK mit einem Durchmesser von 3.000 mm und einer Höhe von 4.500 mm. In die Oberseite dieses Tanks wurde ein Loch mit einem Durchmesser von 500 mm geschnitten. Hier wurde ein Tauchrohr gleichen Durchmessers und einer Länge von ca. 3.000 mm eingelassen. Das Tauchrohr ist mit spiralförmigen Einbauten versehen, durch die die eingeleitete Suspension in Rotation versetzt und an die Innenwand des Behälters geleitet wird. Im oberen Bereich des Behälters wurde ein Klarphasenüberlauf (X01) nach dem Funktionsprinzip eines Skimmers (Abb. 24b.) mit Auslaufrohrstutzen DN 200 installiert. Dieser ist in ca. 3,5 m Höhe an der Wand des Dortmundbrunnens montiert. Am untenliegenden Auslass des Behälters erfolgte die Montage von Rohrleitungen und Absperrrichtungen, durch die der Abzug der Schlammphase mittels einer Schlauchpumpe ermöglicht wird. Die sich am Boden bildende, hochkonzentrierte Kalksuspension kann rezykliert werden, indem sie mittels einer Schlauchpumpe (P04) zurück in den IBC-Container (B01) gefördert wird. Hier wurde zudem eine Lanze zur Aufgabe von Druckluft in den Boden des Trichterbehälters eingebracht, um durch stoßweise aufgegebene Druckluftimpulse einer übermäßigen Verfestigung der Feststoffphase entgegenwirken zu können. In Abb. 24 sind einige weitere Detailfotos des angefertigten „Dortmundbrunnens“ zu sehen. Aufgrund der Größe des Tanks musste er im Kraftwerk mit einem Kran über eine Halle gehoben werden, um ihn an den Standort der Versuchsanlage zu bringen.



Abb. 24: Dortmundbrunnen – v.l.n.r.: Tauchrohr, Klarphasenüberlauf, Anlagentransport nach Wilhelmshaven, Krantransport im Kraftwerk, Standort im Kraftwerk

#### 4.3.2 Der Gasstrom

Das Rauchgas wird an einem Revisionsflansch am Fuß des Kraftwerkskamins über einen in die Abgasströmung gerichteten Krümmer abgezogen, durch die Versuchsanlage geleitet und anschließend über einen zweiten Stutzen zurückgeführt. Die entsprechenden Rohranschlüsse, Stutzen und Absperrventile hat das IUTA an einem Blindflansch DN 600 angebracht. Die Vorrichtung wurde dann an das Uniper Kraftwerk in Wilhelmshaven geschickt, wo es vom Kraftwerkspersonal eingebaut wurde. Die Konstruktion ist in Abb. 25 abgebildet.

Mithilfe des Radialventilators (V10) wurde das Abgas, das ca. 10-13 Vol.-% CO<sub>2</sub> enthält, zunächst durch einen 20 m langen Hochtemperaturschlauch (DN 100) angesaugt und mit einem Volumenstrom  $\dot{V}_{Rauchgas}$  von bis zu ca. 200 Nm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> in die Anlage gefördert. Zur Regulierung diente eine Differenzdruck- bzw. Wirkdruckmessung (PDRC001 / FRC001) über einer Blende (A01) mit einem zunächst vorgesehenen Durchmesser von 45 mm.



Abb. 25: Abgasrohre auf Flansch DN 600, links: vor Versand, rechts: in Kamin eingebaut

Während der Montage der Anlage im Kraftwerk wurde ein zu hoher Druckverlust im Zustrom festgestellt, wodurch der gewünschte Volumenstrom nicht mehr erreicht werden konnte. Der Hochtemperaturschlauch wurde deshalb fast vollständig durch ein PP-Rohrsystem (DN 100) ersetzt. Circa ein Meter des Schlauchs wird weiterhin als Verbindung zur Zuleitung des Gases am Kamin verwendet. Zudem wurde die zunächst eingesetzte Messblende durch eine solche mit 54 mm Durchmesser ausgetauscht, um den Strömungswiderstand zu verringern. Durch diese Maßnahmen konnte eine Erhöhung des Volumenstroms von zwischenzeitlich maximal erreichbaren  $162 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  auf bis zu  $270 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  erzielt werden.

Neben dem Volumenstrom werden ebenfalls die Temperatur (TR001), die Zusammensetzung (QIR001) des Rohgases und der Druck (PR001)<sup>5</sup> registriert. In der Folge durchläuft der Rohgasstrom die fünf Absorber (C01-C05) in Reihe. Vor der Rückführung des Reingases durch einen 20 m langen Spiralschlauch (DN 100) zum Kamin wird erneut dessen Zusammensetzung (QIR002) sowie der Druck (PR002) aufgezeichnet. Aus den erhaltenen Messdaten kann schließlich die Menge an abgeschiedenem  $\text{CO}_2$  aus dem Rohgas berechnet werden. Um Ansammlungen von Kondenswasser abzuführen, wurden Kupplungsstücke mit Kugelhähnen (V11 - V12) in der Zu- und Ableitung des Gases integriert.

#### 4.3.3 Absorber (C01-C05)

In den Absorbern erfolgt der Stoffaustausch zwischen dem Gas- und dem Suspensionsstrom im Gegenstromverfahren. Das Rohgas durchströmt von unten kommend die fünf Absorber in Reihe und tritt in Kontakt mit der von oben herab rieselnden Kalksuspension. Diese wird, im Gegensatz zum Rohgas, parallel geführt und nach dem Durchrieseln eines Absorbers im bereits beschriebenen Pumpenvorlagebehälter (B02) gesammelt.

Die Kalksuspension wird über einen DN 32 Düsenstock mit 14 Öffnungen des Durchmessers  $d_{\text{Düse}} = 6,7 \text{ mm}$  in den Kopf der Absorber eingeleitet. Von dort herab beriebelt die Suspension eine 1,5 m hohe VSP<sup>®</sup>-Füllkörperschüttung (Abb. 26) aus Kunststoff der Nenngröße 25. Diese Füllkörperart zeichnet sich durch einen geringen Druckverlust<sup>6</sup>

<sup>5</sup> Als Referenzwert dient Atmosphärendruck mit  $p = 1 \text{ bar}$ .

<sup>6</sup> Ungefähr gültig bei einer Gasgeschwindigkeit  $w_{\text{Rohgas}} = 0,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Siehe Datenblatt

pro Meter Schütthöhe  $\Delta p/H$  von ca.  $60 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ , einer Porosität  $\varepsilon$  von 93 % und einer spezifischen Oberfläche  $A_{\text{spez}}$  von  $185 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$  aus.

Jeweils vor und nach den Absorbern sind zwei Stutzen zur Probeentnahme (Q003 und Q004) montiert. Durch Messung der Konzentration an gelösten  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen und der pH-Werte der einerseits unbeladenen Suspension vor dem Kontakt mit dem Rauchgas und der andererseits beladenen Suspension nach dem Durchlaufen der Absorber, kann die abreagierte Menge an  $\text{CO}_2$  aus dem Rauchgas berechnet werden.

Abb. 26 zeigt den Versuchswäscher mit den Absorbern auf dem Pumpvorlagebehälter und der entsprechenden Verrohrung. Eine technische Zeichnung des Systems befindet sich im Anhang in Kapitel 16.1.

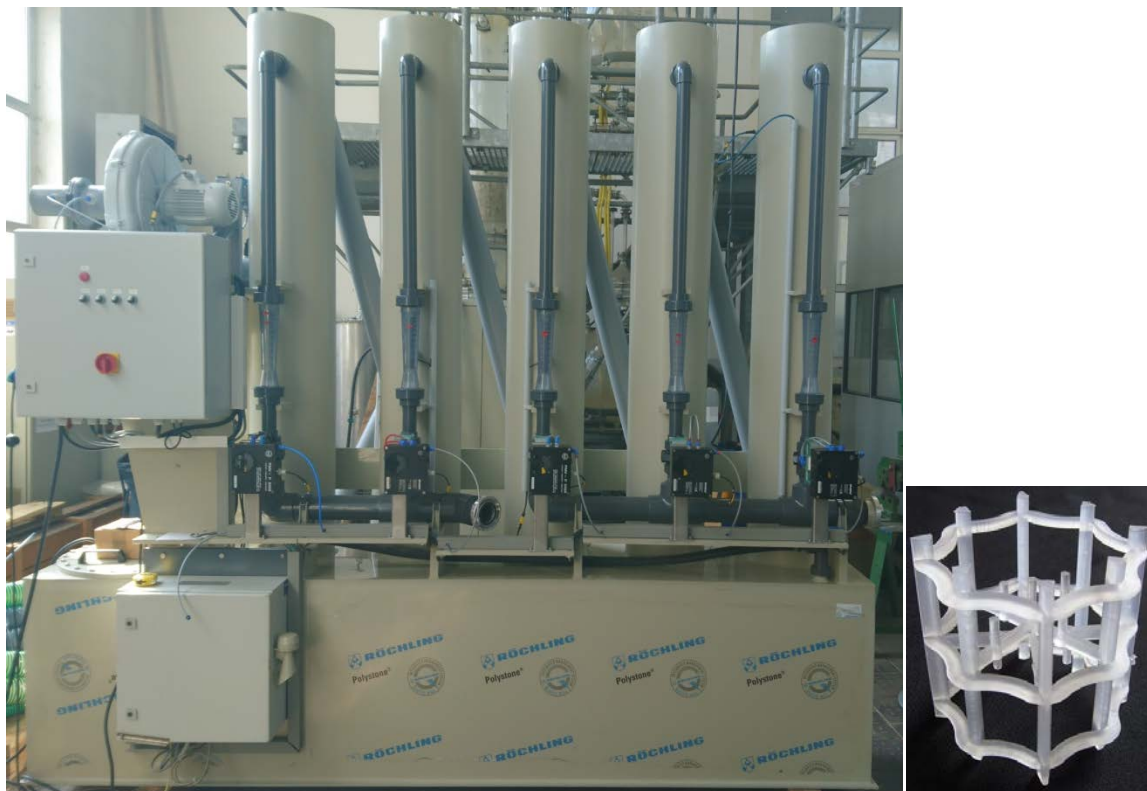


Abb. 26: links: Fünf Absorber (C01-C05) auf dem Pumpvorlagebehälter, rechts: VSP®-Füllkörper

#### 4.4 Installation und Programmierung des Prozessleitsystems

Als Prozessleitsystem und zur Steuerung der Anlage wird ein Fieldpoint-I/O-System (NI-cFP-2200) der Firma National Instruments verwendet. Das Prozessleitsystem und die Steuerung haben einerseits die Aufgabe, den manuellen und insbesondere auch den automatisierten Betrieb der Versuchsanlage im Kraftwerk zu gewährleisten, andererseits werden sie zum sicherheitstechnischen Schutz des Bedienpersonals und der Anlage eingesetzt, sodass ein kontrolliertes, störfallbedingtes Abfahren der Versuchsanlage jederzeit möglich ist. Das Fieldpoint-Modul verbindet die angeschlossenen I/O-Module (siehe Tab. 4), welche die Ansteuerung der an der Anlage befindlichen Sensoren und Regelsysteme übernehmen, mit einer RS-232-Schnittstelle, an der ein Prozessrechner angeschlossen ist.

Bezeichnung	Modulart	Kanäle	Funktion
FP-AO-200	Analogausgangsmodul	8	Sollwerte zur Ansteuerung des Gebläses (V10) und der Anflanschklappen (V01-V05) mit hydraulischem Schwenkantrieb zur Durchflusssteuerung der Suspension
FP-DIO-550	Diskretes Ausgangsmodul	16	Störungsquittierung
FP-AI-110	Analogeingangsmodul	8	Istwerte Rauchgas-, Luft- und CO <sub>2</sub> -Volumenströme Istwerte Drucksensoren CO <sub>2</sub> -Gaskonzentrationen
FP-TC-120	Thermoelementeingangsmodul	8	Temperaturerfassung des Rauchgases am Anlageneintritt

Tab. 4: Art und Funktion der zur Anlagenregelung eingesetzten Fieldpoint-Module

Vom Prozessrechner aus werden die Steuerungs- und Regelungsaufgaben mit Hilfe eines auf der Entwicklungsumgebung „labview“ (Fa. National Instruments) basierenden Softwareprogramms ausgeführt. In labview wird per „Input- oder Output-Fieldpoint“ auf die einzelnen Modulkonäle zugegriffen, die jeweils den Anfang bzw. das Ende der Messdatenverarbeitung darstellen. Das Programmieren findet im „Block Diagram“ statt, wohingegen die Benutzeroberfläche als „Front Panel“ bezeichnet wird. Letztgenannte wurde in Anlehnung an das R&I-Fließbild der Anlage visualisiert.

#### 4.4.1 Darstellung der Benutzeroberfläche im Front Panel

Die Bedienung des Programms erfolgt auf dem sogenannten Front Panel, sprich der Benutzeroberfläche, die ausschnittsweise in Abb. 27 und Abb. 28 zu sehen ist.

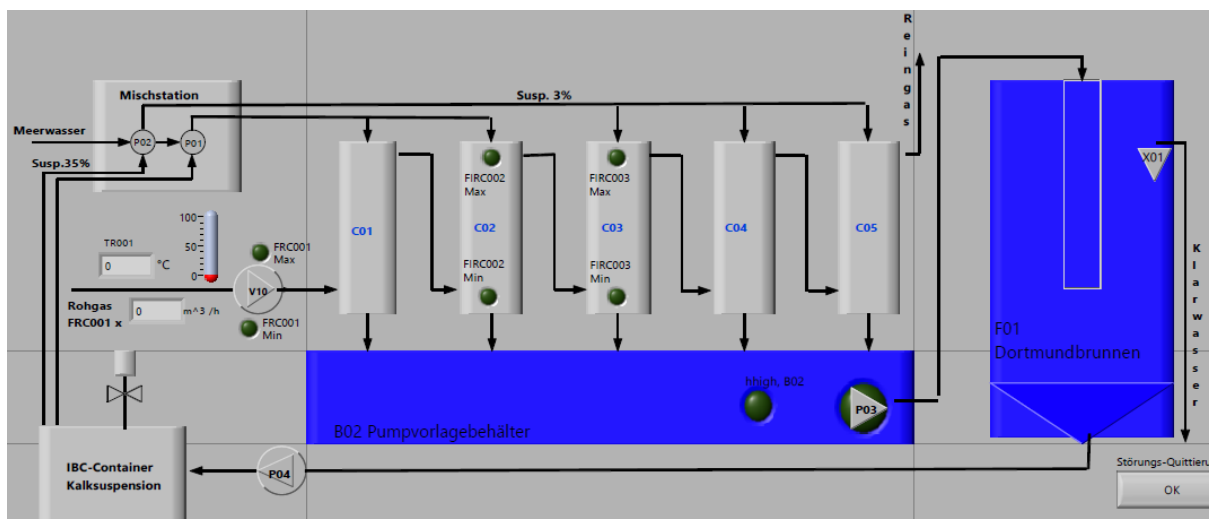


Abb. 27: Visualisierung der Versuchsanlage auf der labview-Benutzeroberfläche

Über diesem Teil der Benutzeroberfläche befinden sich Diagramme, die die zeitlichen Verläufe der Gas- und Suspensionsströme sowie der Temperatur des Gasstroms aufzeichnen. Darunter befinden sich die Eingabefelder zur Vorgabe der Sollwerte der

Volumenströme, zur Einstellung des gewünschten Regelverhaltens sowie zum Wechsel zwischen den verschiedenen Modi zur händischen Steuerung oder dem automatischen (geregelten) Betrieb (Abb. 28).

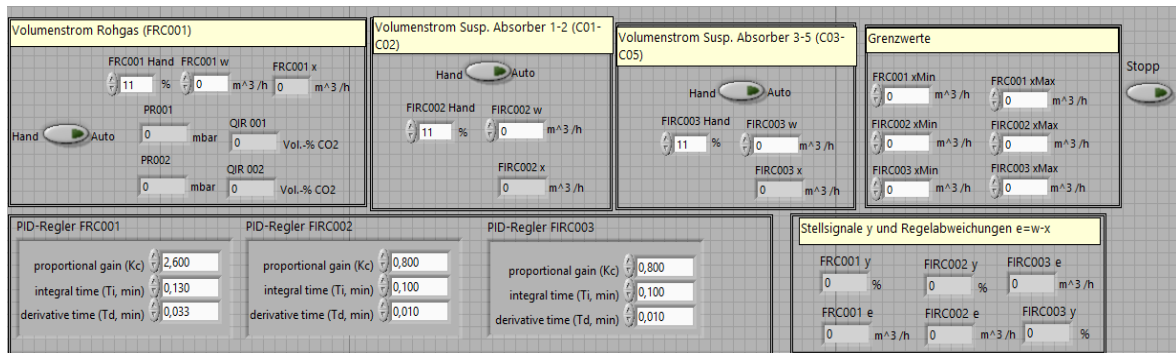


Abb. 28: Visualisierung der Eingabeparameter auf der labview-Benutzeroberfläche

Eine vollständige Abbildung der Benutzeroberfläche sowie des Blockschaltbilds, indem die Programmierung hinterlegt ist, ist im Anhang ab S. 131 einzusehen.

#### 4.5 Online-Analytik

Zur Online-Messwerterfassung standen drei Multikomponenten-Infrarot-Gasanalytoren zur Verfügung, die mit den zugehörigen Gasaufbereitungseinheiten an der Versuchsanlage aufgebaut wurden (siehe Abb. 29 und Tab. 5).



Abb. 29: Messgeräte-Aufbau am Versuchswäscher

Das Messgas wird mit einer Membranpumpe bei einem Volumenstrom von 60 l/h durch die Messgasaufbereitung gefördert. Das Gas durchströmt einen Analysenfilter mit einer Filterfeinheit von 2 µm und wird anschließend durch ein Peltierelement auf ca. 5 °C herab gekühlt. Dabei kondensiert das im Gas enthaltene Wasser, wodurch die NDIR-Küvetten des Messgerätes vor Beschädigungen geschützt werden.

Im Betrieb der Absorptionsanlage werden die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen des Rauchgases unmittelbar vor Eintritt in und nach Austritt aus dem Versuchswäscher gemessen und aufgezeichnet. Um die Wirksamkeit der einzelnen Wäscherstufen beurteilen zu können, befinden sich weitere Messstutzen am Ausgang jedes Absorberturms, an die bei Bedarf das dritte Messgerät angeschlossen werden konnte. Von den Probenahmestellen aus gelangt das Gas jeweils in eine Messstrecke, bestehend aus einer Messgasaufbereitung und einem Prozessgasanalysator. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas (die Bezeichnung „Rohgas“ bezieht sich hier lediglich auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidung und nicht auf das aus dem Abgaskamin entnommene Gas, das an dieser Stelle des Prozesses bereits als „Reingas“ bezeichnet wird), also das Abgas unmittelbar vor Eintritt in den Kamin des Kraftwerks und

im Reingas, also nach Passieren der Absorptionsbehälter, wurde kontinuierlich gemessen.

<b>Bühler BA 5000 (NDIR, elektrochem. Sensor)</b>	
• CO	0 – 20/100 Vol.-%
• CO <sub>2</sub>	0 – 20/100 Vol.-%
• SO <sub>2</sub>	250 – 2500 ppm
• O <sub>2</sub>	0 – 5/25 Vol.-%
<b>Emerson Process Management XStream X2GP (NDIR/UV)</b>	
• CO	500 – 10.000 ppm
• CO <sub>2</sub>	10 – 100 Vol.-%
• NO	250 – 2.500 ppm
• NO <sub>2</sub>	100 – 500 ppm
<b>Emerson Process Management NGA 2000 (NDIR/paramagn. Sensor)</b>	
• CO	0 – 50 Vol.-%
• CO <sub>2</sub>	0 – 50 Vol.-%
• H <sub>2</sub>	0 – 50 Vol.-%
• CH <sub>4</sub>	0 – 100 Vol.-%

Tab. 5: Eingesetzte Multikomponenten-Gasanalytoren (Einsatz je nach Verfügbarkeit)

Die Aufzeichnung der Messdaten erfolgt bei dem Prozessgasanalysator XStream mit der Software „XTR WinControl“ von „Akrobit Software“. Die Daten werden alle 5 Sekunden aufgezeichnet und liegen im CSV Format vor. Die Verbindung zwischen PC und Prozessgasanalysator erfolgt mittels RS232-Schnittstelle.

Bei den Prozessgasanalytoren Bühler BA 5000 und Emerson Process Management NGA 2000 wird das Analogausgangssignal über den Datenbusanschluss direkt abgegriffen und auf die Analogeingangskarte FP-AI-110 der SPS gelegt. Somit lassen sich diese Messwerte gemeinsam mit den Temperaturen, Volumenströmen und Drücken in der Anlage über die LabVIEW Oberfläche aufzeichnen.

## 4.6 Durchführung der Versuche

### 4.6.1 Inbetriebnahme und Optimierung der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage wurde Mitte April 2017 zum Uniper Kraftwerk Wilhelmshaven transportiert. In den darauffolgenden drei Wochen erfolgte die Installation, die Erprobung und Optimierung der Versuchsanlage.

Bei der Versorgung der Anlage mit Meerwasser, stellte sich heraus, dass die zunächst vorgesehene Meerwasser-Zapfstelle stillgelegt worden war. Entgegen den ursprünglichen Planungen musste das Meerwasser daher über ein direkt an der Nordsee befindliches Pumpenhaus etwa zweihundert Meter weit mittels Feuerwehrschräuchen der Versuchsanlage zugeführt werden. Der dabei entstehende Druckverlust war allerdings so hoch, dass der Betrieb der anlagenseitig vorhandenen Strahlpumpe nicht möglich war. Daher wurde ein kraftwerksseitig vorhandener Stahltank als Vorlagebehälter für das Meerwasser und eine ebenfalls am Versuchsstandort installierte Kreiselpumpe in das Versuchsanlagenkonzept eingebunden.

Einen ebenfalls zu hohen Druckverlust verursachte die Hochtemperatur-Spiralleitung, mit der das Abgas vom Kaminstutzen zum Versuchswäscher geführt wurde. Um den vorgesehenen Abgas-Volumenstrom von bis zu 200 m<sup>3</sup>/h erreichen zu können, wurde der Spiralschlauch (DN 100) durch PVC Rohre (DN 100) ersetzt, woraufhin der maximal erzielbare Abgasvolumenstrom auf ca. 270 m<sup>3</sup>/h gesteigert werden konnte.

Das Uniper-Kraftwerk in Wilhelmshaven hatte kurz vor Durchführung der Versuche den Betrieb der REA vom Betriebsstoff Kalksteinmehl auf Kreide (Datenblatt siehe Anlage) umgestellt. Aus logistischen und insbesondere aus genehmigungsrechtlichen Gründen war es nicht möglich, Kalksteinmehl für die Versuchsdurchführung auf das Kraftwerks-gelände zu liefern, weshalb das Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren mit der Kreidesuspension durchgeführt wurde. Im Vorgängervorhaben 16548 N wurde jedoch nachgewiesen, dass Kreide bei geringeren CO<sub>2</sub>-Konzentrationen bis 15 Vol.-% einen schlechteren Wirkungsgrad gegenüber Kalk besitzt und erst bei höheren CO<sub>2</sub>-Konzentrationen von ~ 30 Vol.-% zu idealen Abscheidungen führt. Somit ist zu erwarten, dass eine Versuchsdurchführung mit Kalk zu höheren Abscheideergebnissen geführt hätte.

In der REA des Kraftwerks Wilhemshaven wird eine Kreidesuspension eingesetzt, die nach Angaben des Betreibers Uniper 35 Gew.-% Kreide enthält. Diese wurde an der REA bei Bedarf durch Kraftwerksmitarbeiter in einen von zwei vorhandenen modifizierten IBC-Containern abgefüllt und mittels Gabelstapler oder Hubwagen zur Versuchsanlage transportiert. Unmittelbar danach wurde ein Propeller-Rührer in die Suspension eingeführt bevor zeitnah die Versuchsdurchführung begann. Da sich zeigte, dass trotz zweier an der Welle des Rührorgans befestigter Propeller die Suspension sich vor und während der Versuche entmischte, mussten diesbezüglich Modifikationen durchgeführt werden. Zunächst erfolgte die Nachrüstung einer Membranpumpe, die den sich bildenden Suspensionsschlamm vom Boden des IBC-Container absaugte und ihn durch eine Öffnung an der Oberseite des IBC wieder einspritzte. Da auch diese Maßnahme die Entmischung der Suspension nicht vollständig verhinderte, erfolgte eine Modifikation des Rührorgans. Es wurden verschiedene Konstruktionen wie Kratzer, rotierende Ketten u.ä. getestet, bevor durch den in Abb. 30 gezeigten Aufbau, die zum Aufrechterhalten der Suspension erforderlichen Turbulenzen erzeugt werden konnten. Die Anordnung sieht einen zusätzlichen, speziellen Propeller vor, der durch Verlängerung der Welle bodennah im IBC-Container rotiert.



Abb. 30: Modifizierter Propeller-Rührer

#### **4.6.2 Verzögerung der Versuchsdurchführung durch Kraftwerksstillstände**

Unmittelbar im Anschluss an die Installation der Versuchsanlage sollte ab Mitte Mai 2017 das Versuchsprogramm zügig absolviert werden, da bekannt war, dass das Kraftwerk für eine planmäßige, mehrwöchige Revision ab August für mehrere Wochen vom Netz gehen würde. Seitens der Forschungseinrichtungen waren zu diesem Zeitpunkt die Auswirkungen des EEG und dem darin verankerten Vorrang erneuerbarer Energien im Stromnetz insbesondere in Bezug auf die Auslastung älterer Kohlekraftwerke und der sich daraus ergebenden Konsequenzen in dieser Tiefe nicht geläufig. Während des Zeitraums der Versuchsdurchführung zeigte sich, dass aufgrund einer Kombination mehrerer Faktoren das Kraftwerk in Wilhelmshaven inzwischen nur noch vergleichsweise selten vom Lastverteiler angefordert wird. Zu diesen Faktoren gehören der im Norden überproportional starke Ausbau der Windenergie, die durch fehlende Stromtrassen beschränkte Leitungskapazität in Richtung Süden und die Bevorzugung der Stromproduktion des in unmittelbarer Nachbarschaft zum Uniper Kraftwerk (Inbetriebnahme 1976) angesiedelten, moderneren Engie Kraftwerks (Inbetriebnahme 2013) durch den Lastverteiler. Hinzu kamen ungeplante Kraftwerksstillstände u.a. aufgrund eines Kesselschadens, die Sperrung des Bereichs der Versuchsanlage auf Grund von Reparaturarbeiten und notwendiger Sanierung am Schornstein für vier Wochen sowie die unplanmäßige Verlängerung der Revision des Kraftwerks über mehrere Wochen und sich daran anschließende Schwierigkeiten bei der Wiederinbetriebnahme des Kraftwerks. Die durch die Stillstandszeiten aufgetretenen Verzögerungen führten dazu, dass die Versuche bis zum Wintereintritt noch nicht abgeschlossen waren. Die Notwendigkeit die Versuchsanlage u.a. durch Einhausung winterfest zu machen und die Beseitigung der im strengen Winter 2018 trotzdem aufgetretenen Frostschäden nahmen zusätzliche Zeit in Anspruch.

Eine detaillierte Auflistung der Betriebszeiten des Kraftwerks nach Kalenderwochen und die dadurch verursachten Schwierigkeiten bei der Durchführung des geplanten Versuchsprogramms sind im Anhang in Kap. 16.5 dargestellt. Das Vorhaben musste drei Mal - insgesamt um 11 Monate - verlängert werden.

Die Quantität und Qualität der bis zum Ende Projektlaufzeit durchgeführten Versuche reichen zur Beurteilung der technischen Machbarkeit des neuen Waschverfahrens aus, wenngleich weitere Versuche zur Beantwortung weiterer Fragestellungen durchaus wünschenswert gewesen wären. Da das Kraftwerk sich gemäß den Aussagen der Kraftwerksleitung ab dem 1. Juni 2018 für mindestens drei Monate beim Lastverteiler abmelden wollte und mit einer Fortführung des Kraftwerksbetriebs realistisch erst ab September zu rechnen ist, kam eine weitere Projektverlängerung nicht in Frage.

#### **4.6.3 Versuchsdurchführung**

Bei einem typischen Versuch erfolgen zunächst die Befüllung des ca. 30 m<sup>3</sup> fassenden Vorlagebehälters mit Meerwasser sowie die Befüllung des 1 m<sup>3</sup> fassenden IBC-Containers (B01) mit Kreidesuspension. Die Suspension wird durch ein auf den IBC-Container aufgesetztes Rührwerk (M01) in Schwebelage gehalten. Die kraftwerksseitig vorhandene Kreiselpumpe entnimmt dem Vorlagetank das Meerwasser und führt dieses

der Strahlpumpe (P01) mit einem Vordruck von 8 bis 10 bar zu. Die Strahlpumpe dosiert dem Wasserstrom ihrerseits die Kreidesuspension aus dem IBC-Behälter zu. Zur Verlängerung der Versuchsdauer wird der Meerwasservorlagebehälter während der Versuche weiterhin nachgefüllt. Nach Öffnen der Absperrklappen für den Vor- und Rücklauf des Rauchgases am Kaminstutzen wird die für den Versuch gewünschte Gasströmung auf der Benutzeroberfläche des Prozessrechners eingestellt. Die Regelung des Mitteldruck-Gebläses erfolgt dann automatisch. Sicherheitshalber wird eine zusätzliche Messung des Gasvolumenstroms mit einem geeichten Flügelradanemometer vorgenommen. Aufgrund der im letzten Kapitel geschilderten Problematik mit den Betriebszeiten des Kraftwerks fanden die ersten Versuche unter Verwendung von synthetischem Abgas als Rauchgasersatz statt. Hierzu förderte das Gebläse Umgebungsluft durch die Versuchsanlage, der CO<sub>2</sub> aus Druckgasflaschen zudosiert worden war. Dieses Verfahren erwies sich aufgrund des hohen CO<sub>2</sub>-Bedarfs allerdings als sehr aufwändig und wies zudem nur eine sehr eingeschränkte Aussagekraft in Bezug auf reales Rauchgas auf. Im weiteren Versuchsverlauf wurden daher die Zeiträume der Versuchsdurchführung eng an die Betriebszeiten des Kraftwerks angepasst.

Nach der Abreinigung des im Gegenstrom zur Waschlösung mittels des Ventilators zugeführten Rauchgasstroms gelangt die gebrauchte, mit Calciumhydrogencarbonat angereicherte, Waschlösung in den Pumpvorlagebehälter (B02) von wo sie mit der dort installierten Tauchpumpe (P03) an den Kopf des „Dortmundbrunnens“ gefördert und dort dem Tauchrohr mit den spiralförmigen Einbauten zugeleitet wird. Es wurden sowohl Versuche durchgeführt, die nach dem Leeren des IBCs mit der Kreidesuspension endeten, als auch solche bei denen der Kreideschlamm mittels Schlauchpumpe aus dem Sumpf des „Dortmundbrunnens“ zurück in den IBC-Behälter gepumpt und dort wieder zur Erzeugung einer „frischen“ Waschsuspension diente. Des Weiteren wurden zur Ermittlung der maximalen Hydrogencarbonat-Anreicherung auch Versuche durchgeführt, bei denen die Waschlösung nach dem ersten Durchlauf der Absorptionskolonnen erneut im Kreislauf geführt wurde.

Die mit Calciumhydrogencarbonat angereicherte Klarphase aus dem Überlauf des „Dortmundbrunnens“, die im realen Wäscherbetrieb dem Entnahmegewässer wieder zugeführt werden würde, wurde im Versuchsbetrieb der Kanalisation des Kraftwerks zugeleitet.

Bei jedem Versuch erfolgte eine mehrfache Probenahme der Waschsuspension an den Probenahmestellen vor und nach dem Versuchswäscher. Die Analytik wurde vor Ort in einem dort hergerichteten Labor von den beteiligten Forschungseinrichtungen durchgeführt. Vor dem Eintritt und am Auslass des Versuchswäschers erfolgte während der Versuche die Online-Analyse des Kraftwerksrauchgases hinsichtlich des CO<sub>2</sub>-Gehaltes mittels FT-IR Gasanalysatoren. Die Messdaten wurden jeweils aufgezeichnet und anschließend ausgewertet.

#### **4.6.4 Experimentelles**

Die Versuche wurden mit dem im Kraftwerk entstehenden Rauchgas bzw. - wie erwähnt - an zwei Versuchstagen mit synthetischem Rauchgas durchgeführt. Mittels einer Bypass-Leitung wurde das Rauchgas in den Versuchswäscher gefördert. Um den Einfluss der Verweilzeit  $\tau$  des Rauchgases im System auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidung zu untersuchen,

wurden Versuche mit unterschiedlichen Volumenströmen ( $\dot{V}_{Rauchgas} = 40 - 200 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) durchgeführt. Die Messungen der Gaszusammensetzungen ( $x_{Rauchgas}$  und  $x_{Reingas}$ ) erfolgten kontinuierlich und unter Normbedingungen<sup>7</sup>. Hieraus kann die gesamte, abgeschiedene  $\text{CO}_2$ -Menge  $\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2, ges}$  nach der Gleichung idealer Gase (siehe Gl.(5)) bestimmt werden. Diese setzt sich jeweils aus physikalisch im Wasser absorbiertem  $\text{CO}_2$   $\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2(aq)}$  und chemisch umgesetztem  $\text{CO}_2$   $\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2}$  zusammen. Somit gelten folgende Bilanzgleichungen:

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2, ges} = \dot{n}_{\text{CO}_2, Rauchgas} - \dot{n}_{\text{CO}_2, Reingas} \quad (4)$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2, ges} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot \dot{V}_{Rauchgas}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}} \cdot (x_{Rauchgas} - x_{Reingas}) \quad (5)$$

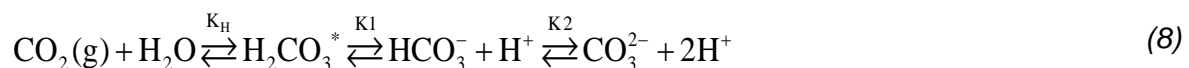
$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2, ges} = \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2(aq)} + \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} \quad (6)$$

Der gesamte im Wasser gelöste anorganische Kohlenstoff, der auch als DIC (Dissolved Inorganic Carbon) bezeichnet wird, ist definiert als die Summe aller Carbonatspezies:

$$\text{DIC} = \sum \text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (7)$$

Die rechteckigen Klammern symbolisieren die molaren Konzentrationen der gelösten Konstituenten (in  $\text{mol/m}^3$  oder  $\text{mmol/l}$ ), wobei mit  $[\text{CO}_2]$  die zusammengesetzte Kohlensäure (auch als  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  bezeichnet) gemeint ist, die sich aus physikalisch gelöstem  $\text{CO}_2(aq)$  und der „echten“ Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zusammengesetzt ist, deren Konzentration aber nur ca. 0,3 % des  $\text{CO}_2$ -Anteils beträgt.

Im offenen Kohlenstoff-Wasser System, bei dem gasförmiges Kohlendioxid  $\text{CO}_2(g)$  mit der wässrigen Phase im Austausch steht und einen Gleichgewichts-Zustand anstrebt, wandeln sich die vier oben genannten Carbonatspezies in Abhängigkeit der äußeren Bedingungen gemäß Gleichung (8) ineinander um.



$K_H$  ist dabei die Henry-Gleichgewichtskonstante für die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Meerwasser, für die folgende Beziehung gilt:

$$K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{CO}_2(g)]} = \frac{[\text{CO}_2(aq)][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(g)]} \quad (9)$$

$K1$  und  $K2$  werden als erste und zweite Dissoziationskonstanten der Kohlensäure bezeichnet. Für das Kohlenstoff-System im Meerwasser gilt für diese Gleichgewichtskonstanten:

<sup>7</sup> Normbedingungen:  $T \approx 0 \text{ °C}$  (hier:  $4 \text{ °C}$ ) und  $p = 101325 \text{ Pa}$

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (10)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (11)$$

Die genannten Gleichgewichtskonstanten sind abhängig von der Temperatur T, dem Druck p und der Salinität S.

Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung des Kohlenstoff-Systems ist die Carbon Alkalinität CA, die das Pufferungsvermögen einer Lösung gegenüber einer starken Säure angibt. Diese Größe ist in der Praxis leichter zu messen als das oben beschriebene DIC.

$$\text{CA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (12)$$

mit  $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$  aus dem Ionenprodukt des Wassers.

Das zur Bestimmung der Alkalinität angewandte Verfahren wird in Kapitel 4.6.5.2 beschrieben.

Mit den oben angegebenen Beziehungen lässt sich das Kohlenstoff-System in Meerwasser quantitativ beschreiben. Die Gleichgewichtsbeziehungen in den Gleichungen (10) und (11) führen zusammen mit der Massenbilanz für DIC (7) und der durch die Alkalinität beschriebenen Ladungsbilanz (12) zu einem Gleichungssystem mit vier Gleichungen und den sechs Unbekannten  $[\text{CO}_2]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{H}^+]$  (bzw. pH), DIC und CA. Sind zwei dieser Variablen bekannt, so lassen sich alle weiteren berechnen. Zur Kalkulation stehen ca. ein Dutzend verschiedene, öffentlich zugängliche Rechenprogramme zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm csys von Zeebe et al. [36] verwendet.

Nach der rechnerischen Bestimmung der Anteile der unterschiedlichen Kohlenstoff-Spezies lässt sich der als Umsatz  $X_{\text{CO}_2}$  bezeichnete, prozentuale Anteil des chemisch umgesetzten  $\text{CO}_2$  von der gesamten, abgereinigten Menge wie folgt berechnen.

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta[\text{HCO}_3^-] + \Delta[\text{CO}_3^{2-}]}{\Delta[\text{HCO}_3^-] + \Delta[\text{CO}_3^{2-}] + \Delta[\text{CO}_2(\text{aq})]} \cdot 100 \quad \text{in \%} \quad (13)$$

Der physikalisch gebundene  $\text{CO}_2$ -Anteil, der auch als zugehöriges  $\text{CO}_2$  bezeichnet wird, ergibt sich entsprechend aus

$$X_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \frac{\Delta[\text{CO}_2(\text{aq})]}{\Delta[\text{HCO}_3^-] + \Delta[\text{CO}_3^{2-}] + \Delta[\text{CO}_2(\text{aq})]} \cdot 100 \quad \text{in \%} \quad (14)$$

Die gesamte gebildete Stoffmenge an chemisch umgesetztem  $\text{CO}_2$  lässt sich rechnerisch mit der in Gleichung (5) bestimmten, gesamten  $\text{CO}_2$ -Stoffmenge angeben.

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} \cdot \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{ges}} \quad (15)$$

Entsprechend gilt für den Stoffmengenstrom des physikalisch gebundenen CO<sub>2</sub> folgende Gleichung:

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} (\text{aq}) = X_{\text{CO}_2} (\text{aq}) \cdot \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{ges}} \quad (16)$$

Der Massenanteil des Kalks in der unverdünnten – vom Kraftwerk zur Verfügung gestellten – Suspension wurde jeweils vor den Versuchen durch eine Dichtebestimmung ermittelt. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche dargelegt und diskutiert.

#### 4.6.5 Chemische Analyse des Waschwassers und der Kreide

##### 4.6.5.1 Probenahme

Proben für die Analysen der Waschlösung und der Kreide wurden nach der Strahlpumpe sowie bei Abgabe der Waschlösung in den Dortmundbrunnen genommen. Während des Kreislaufversuchs wurde nur am Dortmundbrunnen beprobt. Die Elementzusammensetzung der Kreide, die sich im Anlageboden abgesetzt hatte, wurde nach Abschluss aller Versuche ebenfalls analysiert.

Netzmittelfreie Celluloseacetatmembran-Spritzenfilter mit 0,45 µm Porengröße und 25 mL Einwegspritzen aus Polyethylen (PE) wurden mit Probe vorgespült. Anschließend wurden für die Analyse der Stickstoffspezies und die Alkalinitätsbestimmung ca. 20 mL Probe in mit Reinstwasser und filtrierter Probe vorgespülte „high density“ Polyethylen (HDPE) Gefäße filtriert. Proben für die Haupt- und Spurenelementbestimmung wurden in mit 2%iger HNO<sub>3</sub> vorkonditionierte und mit filtrierter Probe gespülte 50 mL PE-Fläschchen filtriert.

Für die Analyse der Elementzusammensetzung der Kreide, wurde Probenmaterial in mit Reinstwasser gereinigte und mit Probe vorgespülte 20 mL HDPE-Gefäße aufgefangen. Nach etwa fünf Minuten wurde der Überstand verworfen. Die Proben wurden bei 50 °C für 8 h getrocknet.

Die Alkalinität wurde nach spätestens einer Stunde gemessen. Stickstoffspeziesanalysen wurden innerhalb von drei Tagen durchgeführt. Zur Konservierung wurden die Proben mit 60 µL HgCl<sub>2</sub> (1,3 M) vergiftet und kühl gelagert. Proben für die Hauptelement- und Spurenmetallbestimmung wurden mit 500 µL konzentrierter, destillierter HNO<sub>3</sub> angesäuert und ebenfalls kühl gelagert.

Temperatur, Salinität und pH-Wert (auf der NBS Skala) wurden mit dem Multi 3430 (WTW) gemessen.

##### 4.6.5.2 Bestimmung der Alkalinität

Mit Hilfe des 716 DMS Titrino (Metrohm) wurden 2-10 mL der Probe mit HCl 0.01 M versetzt, bis ein pH-Wert von 4,3 erreicht wurde.

Die Alkalinität wurde anschließend mit folgender Formel berechnet:

$$\text{Alkalinität} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} - 10^{-\text{pH}_E} \cdot \frac{V_{\text{Probe}} + V_{\text{HCl}}}{f} + 10^{-\text{pH}_A} \cdot \frac{V_{\text{Probe}}}{f}}{V_{\text{Probe}}}$$

mit  $V_{\text{HCl}}$ : Volumen hinzugegebener Säure,  $c_{\text{HCl}}$ : Konzentration der Säure,  $V_{\text{Probe}}$ : Volumen der Probe,  $\text{pH}_A$ : pH-Wert zu Versuchsbeginn,  $\text{pH}_E$ : pH-Wert bei Versuchsende,  $f$ : Korrekturfaktor.

Ein Korrekturfaktor von  $0,8 \cdot \text{mL}^{-1}$  wurde angewendet, um störende Salzeffekte in den Proben auszugleichen. Richtigkeit (in Bezug auf einen Natriumhydrogencarbonat-Standard) und Präzision lagen bei dieser Methode bei 3 % bzw < 1 %.

#### 4.6.5.3 Bestimmung Stickstoffspezies

Die Nährstoffe wurden mit photometrischen Methoden am Multiscan GO Microplate Spectrophotometer (Thermo Scientific) gemessen. Wie von Schnetger und Lehnert [37] beschrieben wurde Nitrat zu Nitrit reduziert und zusammen mit dem bereits vorhandenen Nitrit in der Probe bestimmt. Die Summe aus reduziertem Nitrat und Nitrit wird nachfolgend  $\text{NO}_x^-$  genannt. Nitrit wurde ebenfalls nach Schnetger und Lehnert (2014) bestimmt.

Die Ammoniumbestimmung wurde nach einer leicht modifizierten Methode von Benesch und Mangelsdorf [38] durchgeführt.

Aus Salzen hergestellte Lösungen mit bekannter Analyt Konzentration wurden, unabhängig von den Kalibrierlösungen, genutzt, um die Richtigkeit und Präzision zu belegen. Diese lagen bei < 10 %.

#### 4.6.5.4 Bestimmung Haupt- und Spurenelemente

Hauptelemente und einige Spurenelemente wurden mit optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES, iCAP 6000 ThermoFisher) gemessen. Proben mit einer Salinität von über 22 wurden mit 2 %  $\text{HNO}_3$  (v/v) zweifach verdünnt. Weitere Spurenelemente, insbesondere gering konzentrierte, wurden per Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, Element 2 Thermo Finnigan) analysiert. Hierfür wurden die Proben mit hohem Salzgehalt 15fach mit 2 %  $\text{HNO}_3$  (v/v) verdünnt. Internationale Referenzproben wie CASS-5 und NASS-6 wurden verwendet, um die Richtigkeit der Messungen zu belegen. Für beide Messmethoden lag die Richtigkeit bei < 7 % und die durchschnittliche Präzision bei < 2 %.

#### 4.6.5.5 Analyse der Kreide mittels RFA

Die Elementzusammensetzung der Kreide wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Dazu wurde Probenmaterial mit di-Lithiumtetraborat und Ammoniumnitrat zu Glastabletten geschmolzen und diese anschließend im Axios max (Malvern Panalytical) vermessen. Die Messwerte wurden mit der laboreigenen Referenzprobe PS-S verglichen. Die Richtigkeit lag bei den meisten Elementen bei < 8 % (ausgenommen Arsen und Blei mit 18 % bzw. 15 %). Alle aufgeführten Elemente im PS-S wurden mit einer Präzision von max. 7 % gemessen werden.

### 4.7 Ergebnisse

#### 4.7.1 Praxisbetrieb der Demonstrationsanlage

Die Auswertungen erfolgen jeweils ab einem Zeitpunkt, zu dem sich ein zeitlich konstanter Volumenstrom im System eingestellt hat. Es kann dann von einem quasistationären Zustand ausgegangen werden, wodurch sich die abgeschiedene Menge CO<sub>2</sub> berechnen lässt. Folgende Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Volumenanteile des CO<sub>2</sub> im Rauch- und Reingas bei einem exemplarischen Versuch (Versuch 2 am 01.06.2017) bei einem Volumenstrom von 61 Nm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>. Die Differenz der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingasstrom vor Beginn der Kreidezugabe beruht dabei darauf, dass zur Entlastung der Kreiselpumpe vor Versuchsbeginn bereits ein Wasserstrom durch die Anlage geführt werden muss, der bereits zu einer geringen CO<sub>2</sub>-Abscheidung führt.

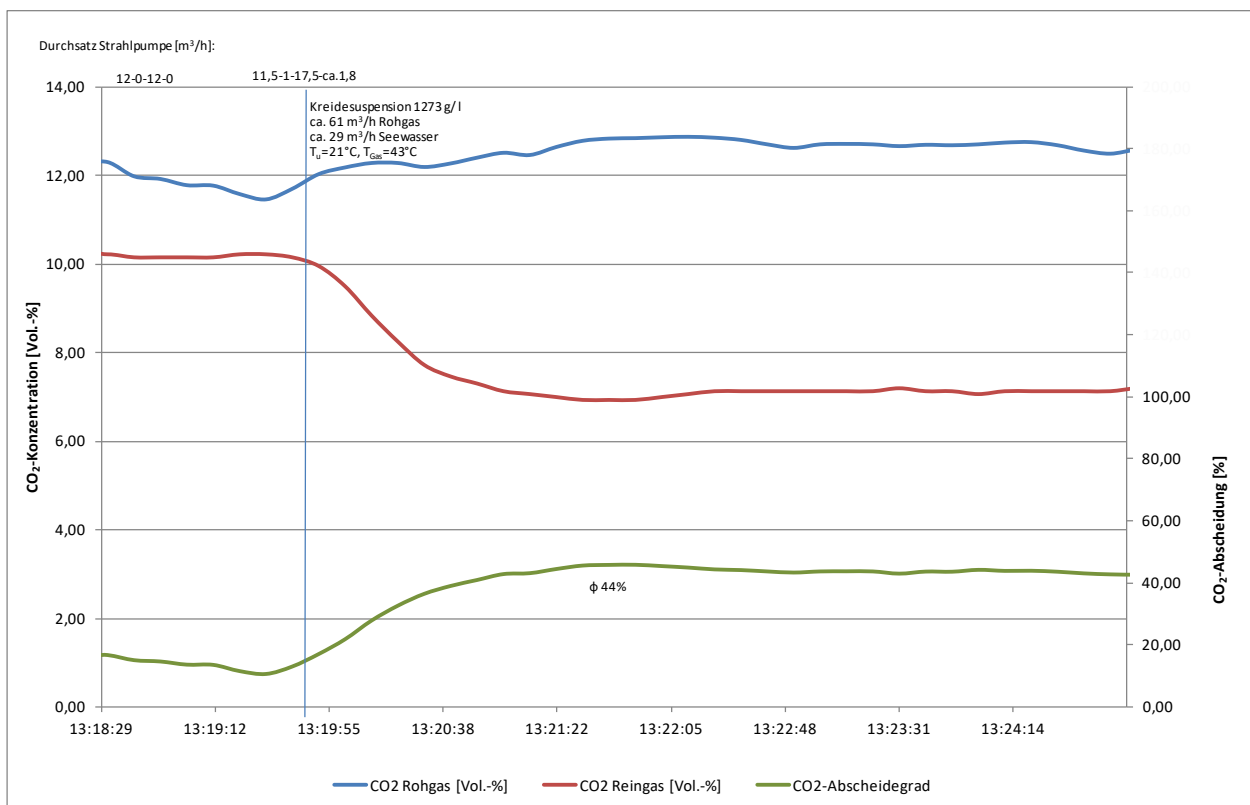


Abb. 31: Volumenanteile CO<sub>2</sub> im Roh- und Reingas sowie prozent. Abscheidegrad (Versuch 2 am 01.06.17)

Aus den gebildeten Mittelwerten der Anteile des CO<sub>2</sub> in den Rauch- und Reingasen kann die gesamte, im (quasistationären) Versuchszeitraum abgeschiedene Menge  $\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{ges}}$  berechnet werden.

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{ges}} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 61 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}} \cdot \left( \frac{12,6 \% - 7,1 \%}{100 \%} \right) = 148 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (17)$$

Die Dichtebestimmung der unverdünnten Suspension, die vom Kraftwerk zur Verfügung gestellt wurde, vor dem Start des Versuchs ergab einen Massenanteil von 16 % Kreide. Durch die eingestellten Volumenströme des Meerwassers und der konzentrierten Kreidesuspension an der Mischstation (FI007 bis FI010) ergab sich eine Suspension mit einem Anteil von 1,3 % Kreide und war damit zu stark verdünnt. Die in die Absorber eingeleiteten Volumenströme  $\dot{V}_{\text{WS}}$  der verdünnten Kreidesuspension betragen im Mittel  $6,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pro Absorber. Dies entspricht einem Gesamtvolumenstrom von  $31,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

Die Proben für die chemischen Analysen wurden vor Eintritt und nach Austritt des Versuchswäschers genommen und unmittelbar im Anschluss untersucht.

Mit einer Alkalinität von  $4 \text{ mol/m}^3$  und einem pH-Wert von 7,22 ( $S=20$ ,  $\vartheta=22,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ergab die rechnergestützte Bestimmung der Anteile der verschiedenen Kohlenstoffspezies mit dem Programm csys von Zeebe et al:

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &= 3,9 \quad [\text{mol/m}^3] \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 0,043 \quad [\text{mol/m}^3] \end{aligned}$$

Der Umsatz an abreagiertem CO<sub>2</sub> (Bildung von Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) entspricht nach Gleichung (13) folgendem Wert.

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{3,9 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} + 0,043 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{3,9 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} + 0,043 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} + 0,21 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}} = 94,9\% \quad (18)$$

Dementsprechend ergibt sich ein Anteil von 5,1 % an physikalisch gelöstem CO<sub>2</sub> im Washwasser am Austritt des Versuchswäschers. Dieser geringe Wert lässt sich unter anderem mit dem relativ hohen pH von 7,22 erklären. In diesem pH Bereich ist HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> gegenüber CO<sub>2</sub> klar dominant (im Gegensatz zu den Modellierungen, vgl. Kapitel 5, Annahme pH 6.8). Diese Anteile führen mit dem in Gleichung (17) errechneten Wert für den gesamten CO<sub>2</sub>-Mengenstrom rechnerisch zu den im Folgenden angegebenen Stoffmengenströmen an chemisch und physikalisch gebundenem CO<sub>2</sub>.

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} = 0,949 \cdot 148 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 140,5 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (19)$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2}(\text{aq}) = 0,051 \cdot 148 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 7,5 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (20)$$

Die nachfolgenden Tabellen zeigen eine Übersicht über die Ergebnisse der durchgeführten Versuche mit dem Rauchgas aus dem Kamin des Kraftwerks sowie mit synthetischem Rauchgas. Der Rechengang erfolgte jeweils gemäß der oben gezeigten Beispielrechnung. Die übrigen Diagramme analog Abb. 31. sind im Anhang in Kapitel 16.6 einzusehen.

Anwendungsvalidierung mit mobilem Demonstrator

Lfd. Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nummer/Tag	V2 29.03.18	V1 29.03.18	V1 18.04.18	V2 01.06.17	V3 30.05.17	V1 17.04.18	V2 18.04.18	V1 01.06.17	V2 30.05.17	V3 29.03.18	V1 30.05.17	V1 31.05.17
Umgebungstemperatur	$\vartheta_U=5^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=5^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=15^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=20^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=20^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=11^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=15^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=20^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=20^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=5^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=20^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=20^\circ\text{C}$
Vol.strom Rauchgas $V_{\text{Rauchgas}} [\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$	<b>42</b>	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>76</b>	<b>109</b>	<b>115</b>	<b>116</b>	<b>120</b>	<b>196</b>	<b>200</b>
Verweilzeit im System $\tau_{\text{Rauchgas}} [\text{s}^{-1}]$	43	36	36	30	26	24	17	16	16	15	9	9
Anteil CO <sub>2</sub> in RauchG $x_{\text{Rauchgas}} [\%]$	7,6	12	12,6	12,6	11,6	12,5	10	10	11,4	9,9	11,2	11,5
Anteil CO <sub>2</sub> in ReinG $x_{\text{ReinGas}} [\%]$	2,3	6	5,3	7,1	6,8	5,9	6,1	7,6	8,3	6,5	9,2	9,6
Volumenstrom Susp. $\dot{V}_{\text{WS}} [\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$ <sup>8</sup>	5,4	5	7	6,3	6,3	6,4	7	6,3	6,3	5,8	6,3	6,3
Massenanteil Susp. $w_{\text{Kreide}} [\%]$	0,5	0,5	0,5	1,3	0,6	0,5	0,5	1,9	0,5	0,5	0,8	0,8
pH	6,8	6,8	7,1	7,2	6,9	7,0	7,1	7,0	7,0	k.A.	8,2	6,8
Alkalinität $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$	3,75	2,5	3,7	4,0	3,2	4,4	3,7	3,7	3,2	k.A.	3,3	4,8
abgereinigter CO <sub>2</sub> -Anteil $X_{\text{CO}_2, \text{ges}} [\%]$	70	50	58	44	42	53	39	24	28	35	18	17
[CO <sub>2</sub> ] $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$	0,8	0,53	0,24	0,21	0,37	0,42	0,26	0,36	0,29	-	0,016	0,732
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$	3,73	2,49	3,61	3,9	3,17	4,37	3,66	3,62	3,16	-	2,73	4,74
[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$	0,008	0,005	0,034	0,043	0,015	0,027	0,034	0,021	0,019	-	0,26	0,018
Gesamt-Stoffstrom CO <sub>2</sub> $\Delta n_{\text{CO}_2, \text{ges}} [\text{mol} \cdot \text{h}]$	100	134	167	148	150	224	190	124	161	182	175	170
Chem. umgesetztes CO <sub>2</sub> $X_{\text{CO}_2} [\%]$ <sup>9</sup>	82,4	82,5	93,8	94,9	89,6	91,3	93,4	91,0	91,6	-	99,5	86,7
Phys. gebundenes CO <sub>2</sub> $X_{\text{CO}_2(\text{aq})} [\%]$ <sup>9</sup>	17,6	17,5	6,2	5,1	10,4	8,7	6,6	9,0	8,4	-	0,5	12,3

Tab. 6: Übersicht der Ergebnisse der Versuche mit Rauchgas aus dem Kamin des Kraftwerks

<sup>8</sup> Der Volumenstrom der Suspension ist hier als Durchschnittswert pro Absorberkolonne angegeben

<sup>9</sup> Bezieht sich auf die Werte des abgereinigten Anteils CO<sub>2</sub>, in darüber liegender Zeile angegeben als Gesamt-Stoffstrom CO<sub>2</sub>  $\Delta n_{\text{CO}_2, \text{ges}} [\text{mol} \cdot \text{h}]$

Lfd. Nummer	13	14	15	16	17	18	19
Nummer/Tag	V3 19.05.17	V2 19.05.17	V2 18.05.17	V1 19.05.17	V4 19.05.17	V2 18.05.17	V2 18.05.17
Umgebungstemperatur	$\vartheta_U=18^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=18^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=21^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=18^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=18^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=21^\circ\text{C}$	$\vartheta_U=21^\circ\text{C}$
Bemerkung	rezykl. Kreide	rezykl. Kreide	rezykl. Kreide	rezykl. Kreide	rezykl. Kreide		rezykl. Kreide
Vol.strom Rauchgas $V_{\text{Rauchgas}} [\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$	<b>59</b>	<b>90</b>	<b>100</b>	<b>106</b>	<b>150</b>	<b>200</b>	<b>200</b>
Verweilzeit $\tau_{\text{Rauchgas}} [\text{s}^{-1}]$	31	20	18	18	12	9	9
Anteil CO <sub>2</sub> in RauchG $x_{\text{Rauchgas}} [\%]$	18,2	19,3	15	15,6	12,8	10,5	13
Anteil CO <sub>2</sub> in ReinG $x_{\text{ReinG}} [\%]$	10,4	12,8	9,9	11	9,7	8,3	11,1
Volumenstrom Susp. $V_{\text{WS}} [\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]^{10}$	6	6,3	6,6	6,2	7,9	6,2	6,6
Massenanteil Susp. $w_{\text{Kreide}} [\%]$	0,66	0,63	0,5	0,64	0,5	0,7	0,5
abgereinigter CO <sub>2</sub> -Anteil $X_{\text{CO}_2, \text{ges}} [\%]$	43	34	34	30	25	21	15
Gesamt-Stoffstrom CO <sub>2</sub> $\Delta n_{\text{CO}_2, \text{ges}} [\text{mol/h}]$	206	261	228	218	208	197	170

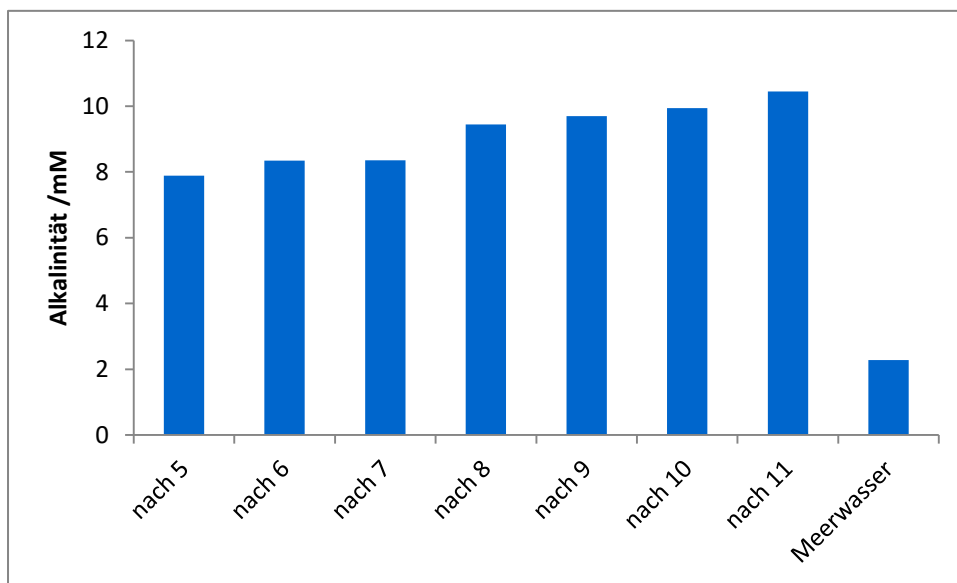
Tab. 7: Übersicht der Ergebnisse der Versuche mit synthetischem Rauchgas (nur Gaswerte, keine Flüssigkeitsproben)

<sup>10</sup> Der Volumenstrom der Suspension ist hier als Durchschnittswert pro Absorberkolonne angegeben

## 4.7.2 Analyse weiterer chemischer Parameter

### 4.7.2.1 Alkalinität

Die Alkalinität entspricht dem Säurebindungsvermögen von Lösungen und ist u.a. proportional zu den vorhandenen Calciumionen. Deshalb kann sie als Maß für die erfolgreiche Reaktion von Kohlensäure und Kalk zu Calcium- und Hydrogencarbonationen genutzt werden. Die Differenz der Alkalinitäten der untersuchten Proben, die jeweils aus der Waschsuspension vor Eintritt in und nach Austritt aus dem Versuchswäscher genommen wurden, ist in Tab. 6 in der Zeile „Alkalinität [mol/m<sup>-3</sup>]“ aufgeführt. Die Alkalinitäten des sogenannten Kreislaufversuchs, bei dem das bereits prozessierte Waschwasser wieder in die Anlage gegeben und erneut mit dem Abgas in Kontakt gebracht wurde, sind *Abb. 32* zu entnehmen.



*Abb. 32: Entwicklung der Alkalinität während des Kreislaufversuchs. Beprobte wurde hinter der Strahlpumpe („vor“ Wäsche) sowie bei Abgabe der Waschlösung in den Dortmundbrunnen („nach“ Wäsche).*

### 4.7.3 Stickstoffspezies

Eine Verbrennung von fossilen Brennstoffen, wie sie in Kohlekraftwerken vollzogen wird, ist mit der Freisetzung von Stickoxiden verbunden. In wässriger Lösung können sich aus den Stickoxiden Stickstoffspezies wie Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), Nitrit (NO<sub>2</sub>) oder Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) bilden. Alle drei Spezies haben toxische Eigenschaften und dürfen nach deutscher Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) Grenzwerte von 0,01 mM (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 0,03 mM (NO<sub>2</sub>) bzw. 0,8 mM (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) nicht überschreiten. Ammonium und Nitrat sind zudem Stickstoff-Quellen und tragen zur Eutrophierung von Gewässern bei. Um auszuschließen, dass sich Stickstoffspezies in umweltrelevanten Konzentrationen in der Waschlösung anreichern, wurden alle Proben auf Ammonium, Nitrit und NO<sub>x</sub><sup>-</sup> untersucht. Lediglich für Nitrit konnte in den Praxistests eine minimale Anreicherung festgestellt werden (*Abb. 33*). Mit maximal 0,0025 mM liegt die Konzentration aber noch deutlich unter dem Grenzwert.

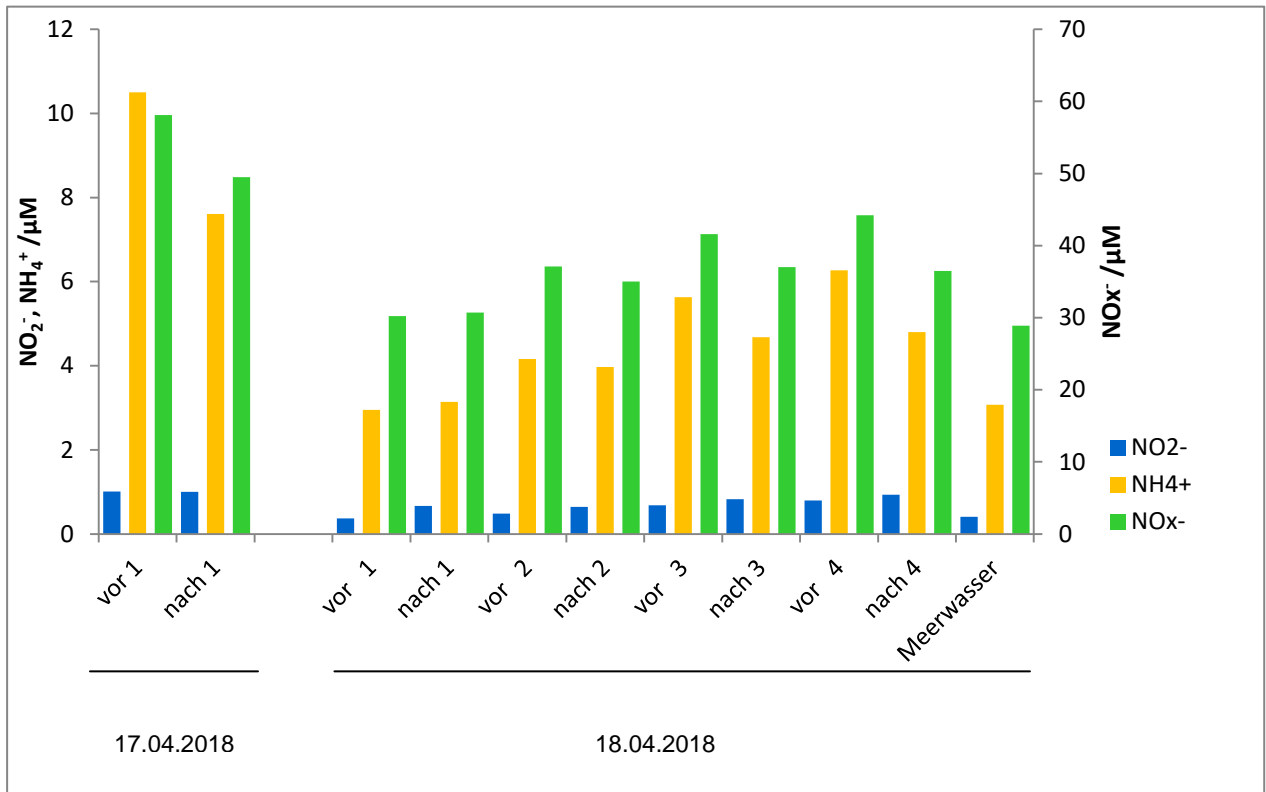


Abb. 33: Änderung der Stickstoffspezies durch die Carbonat -CO<sub>2</sub>-Wäsche.

Probenahme wie in Abb. 32

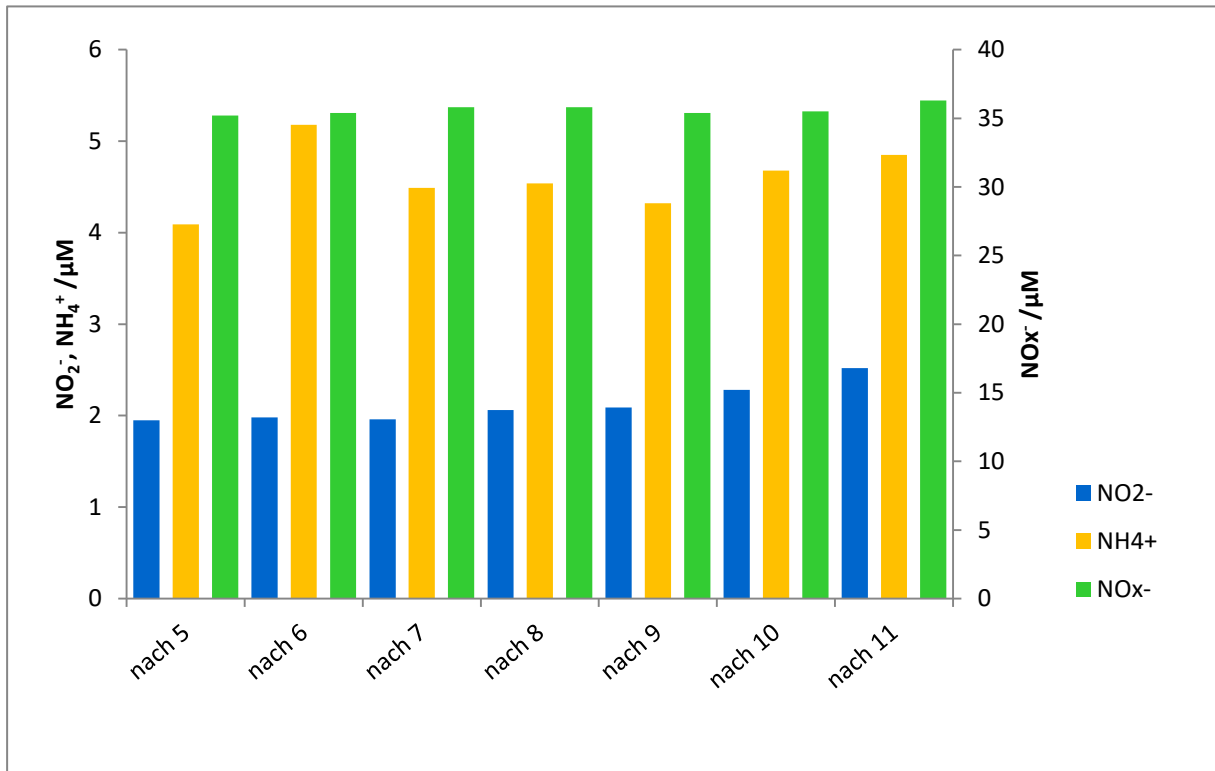


Abb. 34: Entwicklung der Stickstoffspezies während des Kreislaufversuchs.

Probenahme wie in Abb. 32

#### **4.7.4 Elementzusammensetzung des Waschwassers und der Kreide**

Für alle Hauptelemente war zu erkennen, dass der Kontakt des Waschwassers mit CO<sub>2</sub> in der Demonstrationsanlage zu einem geringen Anstieg der Konzentrationen führte (siehe auch Abb. 78 im Anhang). Die Auflösung des Calciumcarbonats führte je nach Versuchseinstellung teilweise auch zu einer deutlichen Erhöhung der Calciumionenkonzentration. Bei den Magnesium und Kalium ergaben sich erwartungsgemäß vor und nach der Wäsche keine bzw. nur geringe Änderungen der jeweiligen Ionenkonzentrationen. Ein Anstieg auch während der Kreislaufversuche konnte aber nur bei Calcium beobachtet werden. Die Konzentrationen der übrigen Hauptelemente blieben während des Kreislaufversuchs konstant.

Auch bei den Spurenelementen konnte ein Effekt durch die Behandlung in der Anlage festgestellt werden. Die Konzentrationen von einigen Elementen wie z.B Barium wurden geringer. Mangan und Cobalt reicherten sich hingegen etwas an. In den Kreislaufversuchen gab es keine weiteren Änderungen, nur bei Mangan konnte eine leichte Anreicherung beobachtet werden.

Viele der in der Kreide untersuchten Elemente lagen in sehr geringen Konzentrationen vor oder konnten nicht nachgewiesen werden (Anhang G: ICP-OES Analysen). Bei sämtlichen Elementen, deren Konzentrationen bestimmbar waren, konnte weder eine Anreicherung noch eine Abreicherung beobachtet werden.

### **4.8 Diskussion der Ergebnisse**

#### **4.8.1 Praxisbetrieb der Demonstrationsanlage**

In Abb. 35 sind die in Tab. 6 aufgeführten Ergebnisse der praxisnahen Versuche mit Rauchgas aus dem Kamin des Kraftwerks grafisch dargestellt. (Die Ergebnisse mit synthetischem Kraftwerksabgas wurden aufgrund des nicht ausreichenden Praxisbezugs und der aufgrund von Einstellungsschwierigkeiten im Vergleich zu Kraftwerksrauchgas zu hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rohgas hier nicht berücksichtigt.) Dabei wird der prozentuale CO<sub>2</sub>-Anteil, um den das Rauchgas durch die CO<sub>2</sub>- Carbonat -Wäsche bei den jeweiligen Versuchen durchschnittlich gemindert wurde, über der Verweilzeit aufgetragen. Die Verweilzeit  $\tau$  quantifiziert dabei die Zeit in Sekunden, die ein Rauchgasmolekül zum Durchströmen des Versuchswäschers von dessen Eintritt zu dessen Austritt benötigt.

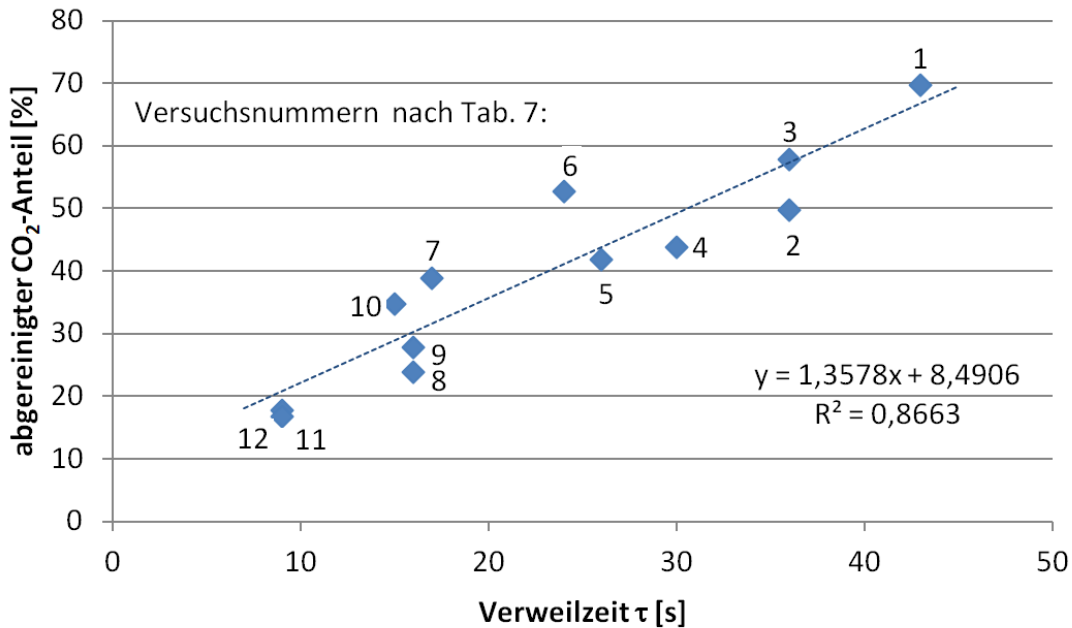


Abb. 35: Zusammenhang zwischen CO<sub>2</sub>-Abreinigungsleistung und Verweilzeit des Rauchgases im Versuchswäscher

Trotz der im Feldbetrieb unvermeidbaren Abweichungen einzelner Versuchsparameter wie die Meerwasser- und Umgebungstemperatur (Sommer- und Winterbetrieb), der lastabhängige CO<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas sowie die Rauchgastemperatur, der Kreidgehalt in der Suspension etc. ist dennoch die Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Abreinigungsleistung von der Verweilzeit klar zu erkennen. Bei Verweilzeiten über ca. 24 s (entsprechend 76...42 Nm<sup>3</sup>/h Rauchgas, Versuche Nr. 6...1) werden durchgängig CO<sub>2</sub>-Minderungen im Bereich oberhalb von 40 bis 60 % im Extremfall sogar 70 % erreicht. Verweilzeiten unter ca. 24 s bis zu 9 s (entsprechend einem maximal getesteten Rauchgas-Volumenstrom von 200 Nm<sup>3</sup>/h, Versuche Nr. 7...12) führen zu Abreinigungsgraden, die von ca. 40 % bis auf Werte knapp unterhalb von 20 % abnehmen.

Weiterhin geht aus Abb. 35 hervor, dass neben der Verweilzeit auch die Temperatur der Waschsuspension einen für den CO<sub>2</sub>-Abscheidegrad relevanten Parameter darstellt. Zu erkennen ist dies daran, dass alle oberhalb der Tendenzlinie eingetragenen Versuchsnummern, den Frühling durchgeführten Experimenten zuzuordnen sind, bei denen die Umgebungs- und somit auch die Waschmitteltemperaturen mit ca. 5 – 11°C deutlich unterhalb der im Sommertrieb anzutreffenden Temperaturen gelegen haben. Für einen Praxisbetrieb ist es daher empfehlenswert, das zur Erzeugung der Waschsuspension erforderliche Wasser, möglichst tief aus dem jeweiligen Gewässer zu beziehen.

Wenngleich insbesondere die Versuche mit höheren Verweilzeiten somit zu einer beträchtlichen CO<sub>2</sub>-Minderung des Rauchgases führen, liegen die Ergebnisse dennoch unterhalb der Erwartungen, die auf der Grundlage der Resultate des Vorgängerprojektes sowie optimistischen Prämissen für die Strömungs- und Stoffübertragungsbedingungen bei einem Scale-up getroffen wurden. Die Hochrechnung der Abreinigungsleistung eines einstufigen Versuchswäschers auf die Bedingungen einer fünfstufigen kaskadierten Demonstrationsanlage für bis zu 200 m<sup>3</sup>/h Abgas, ergab rechnerisch eine CO<sub>2</sub>-Minderung des Abgases von bis zu 80 %. Obwohl die bei der vorläufigen Auslegungsrechnung

zugrunde gelegte Dimensionierung der Anlage bei der technischen Realisierung eingehalten wurde, liegt die tatsächlich erreichte CO<sub>2</sub>-Minderung unterhalb der getroffenen Vorhersage.

Die fünf Absorptionskolonnen weisen bei einer Gesamthöhe von jeweils 1950 mm und einem Durchmesser von 280 mm eine Füllkörperhöhe von je 1500 mm auf. Als Füllung wird eine Schüttung aus VSP®-Füllkörpern aus Kunststoff [39] (siehe auch Abb. 26) in der Größe 25 mm verwendet. Diese zeichnen sich durch ein kleines Volumen-Oberflächen-Verhältnis  $a$ , eine große Porosität  $\varepsilon$  und einen geringen Strömungswiderstand  $\Delta p$  aus. Wichtig für eine gute Abreinigungsleistung ist, dass die Füllkörper von der Waschsuspension vollständig benetzt werden und die Flüssigkeitsverteilung sich über den kompletten Querschnitt der Kolonne  $A_C$  erstreckt. Dies darf jedoch nicht durch eine zu hohe Flüssigkeitsbelastung geschehen, da es sonst zum Fluten der Kolonne kommen kann und die Flüssigkeit nicht mehr gegen den Gasstrom abfließen kann. Eine zu geringe Flüssigkeitsbelastung kann zum Entnetzen der Füllkörperschüttung führen. Beide Fälle bedingen eine geringere Absorptionswirkung und somit schlechtere Wirkungsgrade.

Zur Überprüfung der Auslegung des kaskadierten Versuchswäschers können die Betriebspunkte während der Versuche herangezogen werden. Ein wichtiger Faktor, um einen guten Stoffübergang des CO<sub>2</sub> aus der Gas- in die Flüssigphase zu garantieren, ist das richtige Verhältnis zwischen Gas- und Flüssigkeitsbelastung  $\dot{V}_i \cdot A_C^{-1} = w_i$  in den Absorbern. Die daraus resultierenden Betriebspunkte können mithilfe der spezifischen Daten  $A_{spez}$  und  $\varepsilon$  der VSP®-Füllkörperschüttung [39] sowie den Dichten  $\rho$  und dynamischen Viskositäten  $\eta$  der Gas- und Flüssigkeitsströme berechnet werden. Bei einer Temperatur von 20 °C der eingesetzten Waschsuspension ergab sich für diese durchschnittlich eine Dichte  $\rho_{WS}$  von  $\approx 1080 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  und für die des Gases  $\rho_{Rauchgas}$  von  $\approx 1,25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Die dynamische Viskosität von Wasser liegt bei 1,37 mPa·s [40, pp. 133, 286]. Zur Einordnung der Betriebspunkte wird ein Diagamm zur „Allgemeinen Flutungs- und Druckverlust-Korrelation“ aus „Perry's chemical engineers' handbook“ [41] herangezogen. Die Funktionen der Ordinate  $y$  und Abszisse  $x$  lauten wie folgt [41, S. 18-22].

$$y = \frac{(w_{Rauchgas})^2 \cdot A_{spez} \cdot \rho_{Rauchgas} \cdot \eta_{WS}^{0,2}}{9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot \varepsilon^3 \cdot \rho_{WS}} \quad (21)$$

$$x = \frac{w_{WS} \cdot \sqrt{\rho_{WS}}}{w_{Rauchgas} \cdot \sqrt{\rho_{Rauchgas}}} \quad (22)$$

Als Beispielrechnung dienen wiederum die Ergebnisse des Versuchs 4. Eine Übersicht über die Werte der übrigen Versuche unter Verwendung von Kraftwerksabgas können in Tab. 8 eingesehen werden.

$$y = \frac{\left(0,3 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 \cdot 185 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \cdot 1,25 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot (1,37 \text{ mPa} \cdot \text{s})^{0,2}}{9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 0,92^3 \cdot 1080 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 3 \cdot 10^{-2} (\text{mPa} \cdot \text{s})^{0,2} \quad (23)$$

$$x = \frac{2,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \sqrt{1080 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}}{0,3 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \sqrt{1,25 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}} = 2,6 \quad (24)$$

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flüssigkeitsbelastung $\dot{V}_{\text{WS}} \cdot A_C^{-1}$ [ $10^{-2} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Gasbelastung $\dot{V}_{\text{Rauchgas}} \cdot A_C^{-1}$ [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	0,19	0,23	0,23	0,27	0,32	0,34	0,49	0,52	0,52	0,54	0,88	0,90
Abszisse x [ ]	4,2	3,5	3,4	2,9	2,5	2,3	1,6	1,5	1,5	1,5	0,9	0,9
Ordinate y $10^{-3} \cdot (\text{mPa} \cdot \text{s})^{0,2}$	0,0011	0,0014	0,0015	0,002	0,0027	0,0032	0,0067	0,0074	0,0075	0,0081	0,022	0,022

Tab. 8: Betriebspunkte der durchgeführten Versuche im Flutungs- und Druckverlust-Diagramm [41]

Nach Eintragung im Flutungs- und Druckverlust-Diagramm [41] ergeben sich die in Abb. 36 dargestellten Betriebspunkte. Aus dem Diagramm lässt sich ableiten, dass die Betriebspunkte aller durchgeführten Versuche im Arbeitsbereich unterhalb der Flutlinie liegen. Somit ist von einem stabilen Betrieb der Kolonne mit einem ausreichenden Stoffübergang des CO<sub>2</sub> von der Gas- in die Flüssigphase auszugehen.

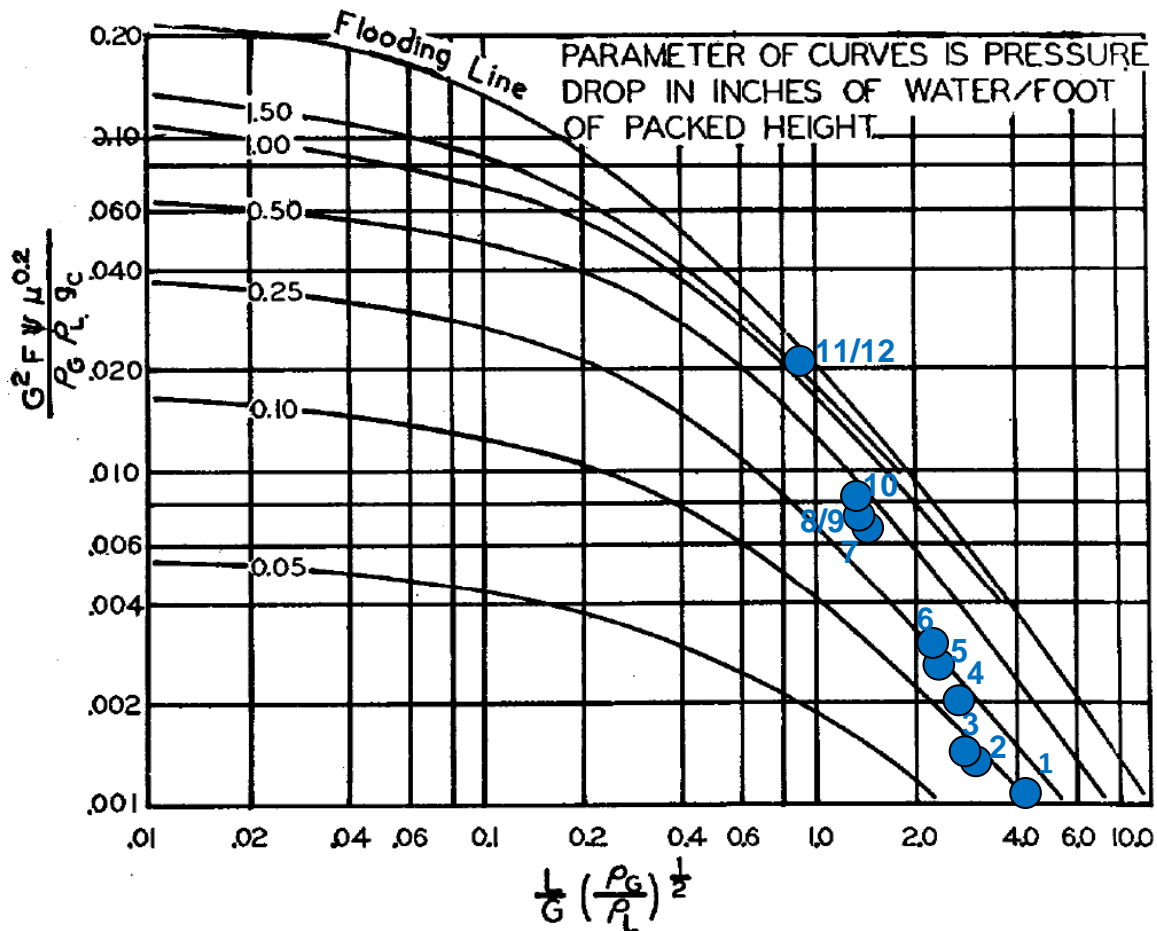


Abb. 36: Betriebspunkte der durchgeführten Versuche im Flutungs- und Druckverlust-Diagramm [41]

Die oben durchgeführte, überschlägige Berechnung zu den relevanten Betriebsgrößen in den Füllkörperkolonnen zeigt, dass die Auslegung des Versuchswäschers einen optimalen Stoffaustausch gewährleisten sollte.

Unter Berücksichtigung der im Verlauf der Versuchskampagne erzielten Ergebnisse insbesondere bzgl. der bei unterschiedlichen Rauchgasvolumenströmen (bzw. der Verweilzeiten  $\tau$ ) erzielten  $\text{CO}_2$ -Abreinigungsgrade erfolgte abschließend ein Kreislaufversuch, bei dem das bereits prozessierte Washwasser wieder in die Anlage eingeleitet und erneut mit dem Abgas in Kontakt gebracht wurde. Durch die hierdurch erzielte Verlängerung der Kontaktzeit zwischen Washwasser und Rauchgas sollten Aussagen zum zeitlichen Verlauf der Einstellung des Kalk-Kohlenstoff-Gleichgewichts gewonnen werden. Die technische Realisierung dieses Versuchs-Setups erfolgte durch die zusätzliche Installation von zwei Tauchpumpen im Dortmundbrunnen. Nach einem regulären Versuchslauf wurden bei Erreichen des maximalen Füllstands im Dortmundbrunnen die Washsuspensions-Einlässe des Versuchswäschers von der Strahlpumpe getrennt und stattdessen mittels Schläuchen jeweils mit einer der beiden Tauchpumpen verbunden. Die bereits prozessierte Washsuspension aus dem Dortmundbrunnen wurde erneut in den Versuchswäscher gepumpt und kam dort

nochmals in Kontakt mit „frischem“ Rauchgas. Die Zunahme der Alkalinität des Waschwasser bei der so realisierten Versuchsführung als Kreislaufprozess ist in Abb. 37 dargestellt.

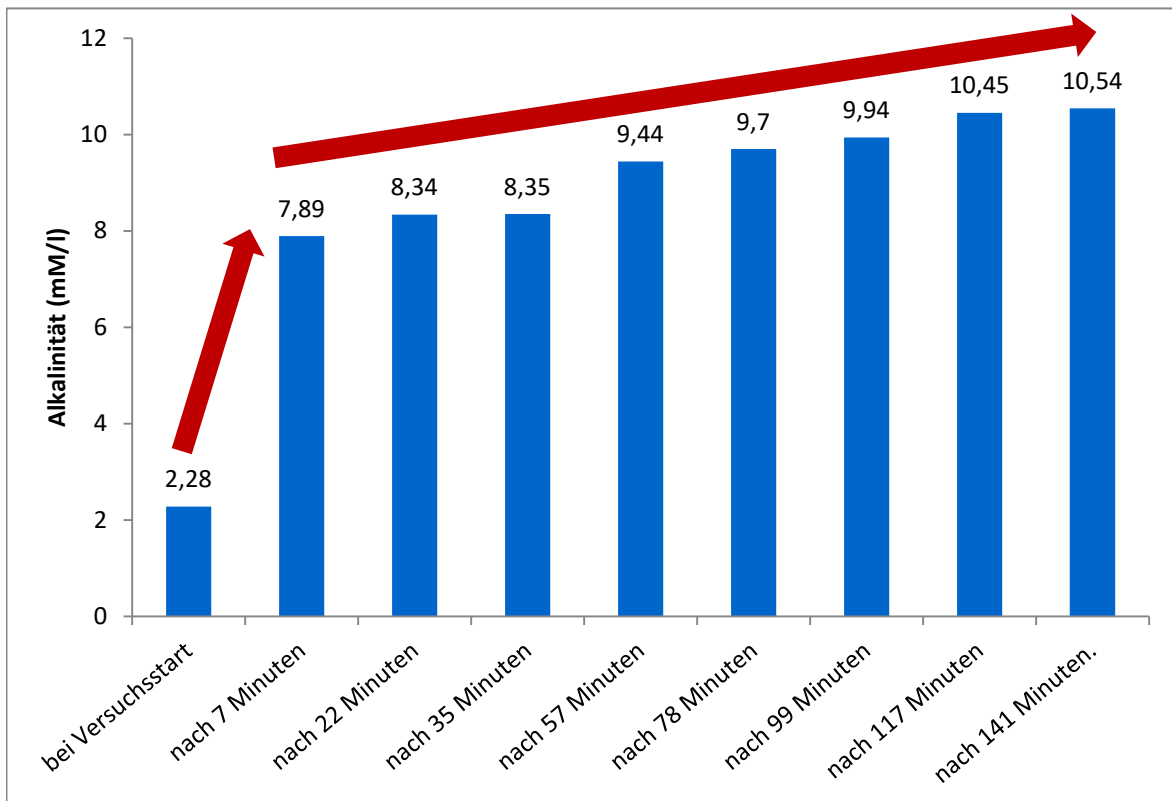


Abb. 37: Zunahme der Alkalinität bei Kreislaufführung der Waschsuspension

Zu Beginn des Kreislaufversuchs erfolgte zunächst die initiale Befüllung des Dortmundbrunnens. Dabei fand die erste Probenahme der Suspension zur analytischen Bestimmung u.a. der Alkalinität vor Eintritt in den Versuchswäscher (hinter Strahlpumpe) statt. Die weiteren Werte entstammen den Proben, die nach 7, 22, 35...141 Minuten Kreislaufführung der Waschsuspension genommen wurden. Es ist zu erkennen, dass die Alkalinität in den ersten 7 Minuten stark von ca. 2,3 auf 7,9 mmol l<sup>-1</sup> zunimmt und sich in den daran anschließenden ca. 130 Minuten Versuchsdauer langsam an einen Gleichgewichtszustand von ca. 10,6 mmol l<sup>-1</sup> annähert. Prozentual ausgedrückt werden demnach beim ersten Durchlauf der Waschsuspension durch den Versuchswäscher zuzüglich 7 Minuten Kreislaufführung ca. 70 % der Gleichgewichtskonzentration der Alkalinität erzeugt. Absolut gesehen beträgt die Zunahme während dieses Zeitraums 5,6 mmol l<sup>-1</sup>. Bei den regulären Versuchen (siehe Tab. 6) betrug die Zunahme der Alkalinität meist ca. 3 bis 4 mmol l<sup>-1</sup>. Hieraus und aus der kontinuierlichen Zunahme der CO<sub>2</sub>-Abscheidung mit zunehmender Verweilzeit (vergleiche Abb. 35) lässt sich ableiten, dass die Verweilzeit von bis zu ca. 40 Sekunden zu gering ist, um den chemischen CO<sub>2</sub>-Umsatz näher in Richtung Gleichgewichtskonzentration zu bringen.

Die der Auslegung des Versuchswäschers zugrundeliegenden Daten zum Stoffaustausch beruhen überwiegend auf den Versuchen mit dem modifizierten Schlaufenreaktor. Durch gaseitige Reihenschaltung der 5 Absorptionskolonnen wurde eine wirksame Betthöhe von 7,5 m erzeugt. Offensichtlich ist der in den Füllkörperkolonnen vorherrschende

Stoffaustausch aber nur bedingt auf die Verhältnisse im Schlaufenreaktor übertragbar. Die im Schlaufenreaktor auftretenden hohen Turbulenzen führen scheinbar zu einer höheren Kinetik als bei den Füllkörperkolonnen. Daher müsste beim Bau einer realen CO<sub>2</sub>-Wäscheranlage die Verweilzeit durch Ausdehnung der wirksamen Betthöhe vergrößert werden. Dies kann durch Vergrößerung der Absorptionsturmhöhen und/oder durch Erhöhung der Anzahl der Wäschermodule erfolgen.

Weitere Parameter, die für eine gegenüber der formalen Scale-up-Berechnung geminderte Abscheideleistung infrage kommen könnten, sind der Einsatz eines ursprünglich nicht vorgesehenen Kalkprodukts sowie dessen Anwendung in einer gegenüber der Auslegung wesentlich geringeren Konzentration.

Wie in Kapitel 4.1.1 erläutert, erfolgte die endgültige Auslegung des Versuchswäschers nach Festlegung des Versuchsstandorts anhand der am dortigen Kraftwerk vorliegenden Betriebsparameter. Ein für die Auslegung der Strahlpumpe entscheidender Parameter ist der prozentuale Kreideanteil der in der REA eingesetzten Suspension. Diese Suspension dient als Vorlage für die Strahlpumpe und soll mit Meerwasser auf eine für den Waschprozess in den Laborversuchen als optimal identifizierte Konzentration von 3 Gew.-% verdünnt werden.

Die Konzentration der Kalksteinsuspension wurde bei den Vorgesprächen vom Laborleiter des Kraftwerks mit 35 Gew.-% angegeben. Bei den Versuchen vor Ort betrug die Konzentration allerdings nur ca. 10 Gew.-%. Eine Nachfrage im Kraftwerk ergab, dass zur Zeit der Versuchsdurchführung ungewollt tatsächlich geringere Suspensionsdichten in der REA eingesetzt wurden. Bei den während der Versuche festgestellten Dichten von nur ca. 10 Gew.-% muss nach Ansicht der Laborleitung allerdings noch ein zusätzlicher Einfluss durch die örtliche Lage der Zapfstelle vorgelegen haben.

Da die nach dem Venturi-Prinzip arbeitenden Strahlpumpen fest eingebaute Düsen besitzen, war eine Regulierung an dieser Stelle nicht möglich. Höhere Kalkkonzentrationen konnten nur zeitlich aufwändig erzeugt werden, indem die Suspension über Nacht zum Absetzen im IBC-Behälter belassen und die obere Wasserschicht am nächsten Morgen mit einer Pumpe abgezogen wurde oder indem die eingedickte Suspension aus dem Dortmundbrunnen in den IBC-Behälter zurückgepumpt wurde.

Die geringere Kreidekonzentration in der Vorlage der Strahlpumpe führte zu - gegenüber der optimalen Waschmittel-Konzentration von 3 Gew.-% - geminderten Konzentrationen von 0,5 bis 0,8 Gew.-%. Mit zusätzlichem Aufwand konnte die Konzentration auf bis zu 1,9 Gew.-% erhöht werden. Die Einzelwerte pro Versuch sind in Tab. 6 in der Zeile mit der Bezeichnung „*Massenanteil Susp.  $w_{Kreide}$  [%]*“ angegeben.

Aus den Versuchen des Vorgängerprojekts sowie den in Kapitel 3.3.2 durchgeführten Experimenten mit einem Schlaufenreaktor ist bekannt, dass die besten Ergebnisse hinsichtlich Kinetik und Umsatz bei einer Waschmittel-Konzentration von ca. 3 Gew.-% erzielt wurden. Wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben trifft diese Aussage bei Einsatz von Meerwasser allerdings nur in abgemilderter Form zu. Im Gegensatz zu deionisiertem Wasser zeigten die Versuche mit künstlichem Meerwasser keine gravierenden

Unterschiede bezüglich der gelösten Menge an Calciumcarbonat. Dies lässt sich mit der hohen Ionenstärke von Meerwasser begründen, durch die sowohl der Umsatz als auch die Umsatzgeschwindigkeit des Verfahrens direkt beeinflusst werden. [42, p. 91]

Trotz des unplanmäßig Einsatzes von Waschmitteln mit stark geminderten Kreidekonzentrationen, ist daher nicht von einer hierdurch aufgetretenen deutlich negativen Beeinflussung des CO<sub>2</sub>-Abreinigungsgrades auszugehen. Belegt wird dies zudem durch die Versuche 4 und 8, bei denen - durch die oben beschriebenen Maßnahmen zur Anreicherung des Kreideanteils - höhere Kreidekonzentrationen vorlagen (1,3 Gew.-% bei Versuch 4 bzw. 1,9 Gew.-% bei Versuch 8, siehe Tab. 6). Diese beiden Versuche weisen weder in Bezug auf die abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Menge noch in Bezug auf den chemisch umgesetzten CO<sub>2</sub>-Anteil irgendwelche Auffälligkeiten gegenüber den Versuchen mit Kreidekonzentrationen im Bereich von 0,5 bis 0,8 Gew.-% auf.

Wie in Kapitel 4.6.1 erläutert, musste aufgrund der Umstellung des Einsatzstoffes der REA von Kalksteinmehl zu Kreide auch der Betrieb des Versuchswäschers mit Kreide erfolgen. In den Technikumsversuchen des Vorgängerprojekts zeigte sich, dass der CO<sub>2</sub>-Abscheidegrad einerseits von der Zusammensetzung des Rauchgases und andererseits von der Wahl der waschaktiven Substanzen abhängt. So wurden bei Rauchgasen mit 15 Vol.-% CO<sub>2</sub> die höchsten Abscheideraten mit kalkhaltigen Waschmitteln erzielt, während bei den Rauchgasen mit 30 Vol.-% CO<sub>2</sub> kreidebasierte Suspensionen zu den besten Abscheideleistungen führten. Bei den Praxisversuchen des Vorgängerprojektes in Bad Orb, bei dem mit einer Versuchs-Absorptionsanlage das Abgas eines Klärgas-BHKW behandelt wurde, erfolgte ebenfalls ein Einsatz sowohl von Kalksteinmehl als auch von Kreide. Die Versuche mit synthetischem Meerwasser führten bei CO<sub>2</sub> Konzentrationen des Rauchgases in Höhe von ca. 12 Vol.-% zu durchschnittlichen Abreinigungsgraden von 6 % (Kreide) bzw. 7,8 % (Kalksteinmehl) bei niedrigen Waschmittelströmen und zu durchschnittlich 9,5 % (Kreide) bzw. 15,1 % (Kalksteinmehl) bei hohen Waschmittelströmen. [42, p. 91]

Die Auslegung des im Kraftwerk Wilhelmshaven eingesetzten Versuchswäschers orientierte sich an den im Vorgängerprojekt durchgeführten Versuchen mit hohen Waschmittelströmen. Unter Berücksichtigung der o.g. Ergebnisse ist bei den genannten Versuchsparametern (ca. 12 Vol.-% CO<sub>2</sub> im Rauchgas, Verwendung von Meerwasser) von einer Verringerung der CO<sub>2</sub>-Abscheideleistung bei Einsatz von Kreide statt Kalksteinmehl als waschaktive Substanz auszugehen. Im Umkehrschluss begründet dies die Annahme, dass die Abreinigungsgrade bei Verwendung von Kalksteinmehl - als der ursprünglich zur Verwendung eingeplanten waschaktiven Substanz - über den in Tab. 6 aufgeführten Werten liegen würden.

#### **4.8.2 Elementzusammensetzung des Waschwassers und der Kreide**

Die hier durchgeführten Analysen dienen dem Nachweis der ökologischen Unbedenklichkeit der Waschlösung und der Kreide bei einer nachfolgenden Abgabe in natürliche Systeme.

Eine lückenlose Bestimmung aller Quellen und Senken der einzelnen Elemente war nicht möglich, da die Gasphase nicht näher untersucht wurde. Weil viele untersuchte Spurenelemente in der Kreide unterhalb der Nachweisgrenze (NWG) waren, hätte nur eine Anreicherung über die Bestimmungsgrenze festgestellt werden können, geringe An- bzw. Abreicherungen jedoch nicht. Dies war vor allem für die Elemente interessant, die durch die Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Wäsche im Waschwasser abgereichert wurden, wie z.B. Barium. Insgesamt waren die Konzentrationen der untersuchten Spurenelemente jedoch so gering, dass negative Auswirkungen auf die Umwelt bei einer weiteren Verwendung der Kreide nicht zu erwarten sind.

Die Effekte der Einleitung der Calciumionen wurden indirekt über die modellierte Veränderung der Alkalinität untersucht und sind minimal. Von den Spurenelementen wurde nur Mangan in den Kreislaufversuchen angereichert. Diese Versuche stellen ein Worst-Case-Scenario dar, da das Waschwasser mehrfach mit dem Abgas in Kontakt kommt. Der Grenzwert für Mangan laut TrinkwV liegt bei 50 µg/L und wurde am Ende der Kreislaufversuche leicht überschritten. Dieser Grenzwert ist laut Umweltbundesamt (UBA, 2017) nicht toxikologisch, sondern technisch, begründet. Oberhalb des Grenzwerts kann es zu Verschlammungen durch Manganoxid bzw. -hydroxid im Verteilernetz kommen., was bei einer Einleitung ins Meer und relativ kurzen zu überbrückenden Distanzen von geringer Bedeutung wäre. Im Anhang 47 der Abwasserverordnung (Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen) ist kein Grenzwert für Mangan aufgeführt. Aufgrund der starken Verdünnung bei einer Einleitung würde die Mangankonzentration des Meerwassers ebenfalls nur minimal verändert werden. Schädliche Effekte bei Einleitung von Waschwasser wie es bei Betrieb der Demonstrationsanlage anfällt sind nicht zu erwarten.

## 5 Modellierung Gesamtprozess

### 5.1 Das Carbonatsystem

Im Ozean existiert Kohlenstoffdioxid in freier, gelöster Form (CO<sub>2</sub>(aq)) sowie als Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und Carbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ist ebenfalls Bestandteil von Meerwasser, kommt jedoch in so geringen Mengen vor, dass es mit CO<sub>2</sub>(aq) als CO<sub>2</sub> zusammengefasst wird. Die Summe dieser drei Carbonatspezies wird als gelöster anorganischer Kohlenstoff (*dissolved inorganic carbon*: DIC) bezeichnet. Zusammen mit der Alkalinität (ALK) und dem pH-Wert besteht das Carbonatsystem aus insgesamt sechs Variablen: CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; DIC, ALK und pH-Wert. Sind davon zwei Variablen bekannt, lassen sich die übrigen Variablen berechnen [43]. Calciumcarbonat liegt im Meer vor allem als Calcit und Aragonit vor. Der Sättigungsindex von Calcit bzw. Aragonit (Ω<sub>cal</sub> bzw. Ω<sub>arg</sub>) ist ein Maß für das Lösungsverhalten der beiden Minerale. Ist Ω = 1 so ist die Lösung mit dem entsprechenden Mineral im Gleichgewicht. Bei Werten größer 1 liegt eine Übersättigung vor und Calciumcarbonat kann präzipitieren. Liegt der Sättigungs Index unter 1, so wird das Mineral aufgelöst.

## 5.2 Modelldefinition

Klassische Ozeanmodelle werden angewendet, um die Zirkulation von Wassermassen dreidimensional darzustellen. Mit Hilfe von Input Variablen, wie Wind, Niederschlag, Luftdruck, Wärmestrahlung und Gezeiten, werden Änderungen in der Temperatur, Salinität und Bewegungen der Wassermassen simuliert. Zu einem solchen Modell zählt [44]. Die numerischen Berechnungen werden auf einem triangulären Gitter durchgeführt, das besonders für komplexe Küstenlinien geeignet ist.

Ein Modul zur Berechnung des Carbonatsystems [45] wurde an FVCOM gekoppelt. In mocsy werden Gesamt-Phosphor und Gesamt-Silizium zusätzlich zu DIC und ALK verwendet, da sie einen geringen Einfluss auf die Alkalinität haben. Alle vier Parameter verhalten sich konservativ, d.h. sie sind unabhängig von Änderungen in Temperatur, pH-Wert oder Umgebungsdruck. Aus diesem Grund werden in mocsy diese vier Variablen als prognostische Variablen verwendet. Die übrigen Carbonatsystem-Variablen werden aus ihnen berechnet. Der pH-Wert wird auf der totalen Skala angegeben.

Das bei der Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Wäsche entstehende Waschwasser ist nicht im Gleichgewicht mit der Atmosphäre, da der CO<sub>2</sub>-Partialdruck innerhalb der Demonstrationsanlage deutlich über dem atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Partialdruck ist. Um eine Aussage über die Dauer der Kohlenstoff-Speicherung treffen zu können, musste dem Modellsystem ein Modul hinzugefügt werden, das Austausch von CO<sub>2</sub> zwischen Ozean und Atmosphäre ermöglicht. Dies wurde nach Wanninkhof [46] vollzogen. Dabei ist der Fluss von CO<sub>2</sub> über die Grenzschicht:

$$F = k K_0 (fCO_{2w} - fCO_{2a}) \quad (25)$$

mit  $k$ : Gas-Transfer-Geschwindigkeit,  $K_0$ : Löslichkeit von CO<sub>2</sub> und  $fCO_{2w}$  bzw.  $fCO_{2a}$  sind die Fugazitäten von CO<sub>2</sub>, das im Gleichgewicht mit dem Oberflächenwasser bzw. der Atmosphäre ist.

Die Gas-Transfer-Geschwindigkeit, die hauptsächlich von Windgeschwindigkeit und Temperatur abhängt, kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$k = 0.251 \langle U_{10} \rangle^2 (660/Sc)^{0.5} \quad (26)$$

„mit  $\langle U_{10} \rangle$ : mittlere Windgeschwindigkeit 10 m über der Meeresoberfläche und  $Sc$ : Schmidtnummer.

Da der Rechenbedarf für das Modell bereits jetzt sehr hoch ist und um die Ausbreitung des eingeleiteten Waschwassers besser verfolgen zu können, wurden keine biologischen Prozesse in das Modell eingebaut. Die Küstenregionen der Nordsee sind stark Phosphor-limitiert, während in der offenen Nordsee Stickstoff-Limitierung vorherrscht [47]. Eine starke Erhöhung der Primärproduktion und zusätzliche Speicherung von Kohlenstoff in Form organischen Materials ist daher in dem von uns simulierten Zeitraum von einem Jahr nicht zu erwarten. Für längere Zeiträume ist eine Berücksichtigung der Biologie sinnvoll. Dafür müsste jedoch das Untersuchungsgebiet deutlich gröber aufgelöst sein, um die Rechenleistung zu verringern. Dies war im Rahmen des Projekts aus Zeitgründen nicht möglich.

### 5.3 Testkanal

Um im Vorfeld einige grundlegende Fragestellungen zu untersuchen, ohne viel Rechenkapazität zu verbrauchen, wurde ein Testkanal als einfaches Modellsetup verwendet. Dieser umfasst nur ein kleines Areal mit wenig Elementen und einer geringen Rechenleistung. Mit diesem Setup wurden einige Sensitivitätsstudien durchgeführt, die den Einfluss z.B. von Temperatur und Wind auf das Ausgasverhalten von CO<sub>2</sub> zeigen (Tab. 9). Außerdem wird in diesem System ein Gleichgewichtszustand relativ schnell erreicht. So kann herausgefunden werden wie viel des eingefangenen CO<sub>2</sub> in welchem Zeitraum wieder ausgast und welche Werte die einzelnen Variablen des Carbonatsystems im stationären Zustand aufweisen.

Parameter	Werte
Temperatur /°C	5; 15; 25
$\langle U_{10} \rangle$ /m/s	5; 10; 15
DIC-Konzentration bzw. Alkalinität /mol/m <sup>3</sup>	2,025 bzw. 2,2 2,2 bzw. 2,4
CO <sub>2</sub> in Atmosphäre /ppm	400; 500
Eingeleitetes Waschwasser /m <sup>3</sup> /h	0,3; 30

Tab. 9: Eingesetzte Werte verschiedener Parameter in den Sensitivitätsstudien.

$\langle U_{10} \rangle$ : Durchschnittliche Windgeschwindigkeit in 10 m über der Meeresoberfläche.

#### 5.3.1 Setup

Der Testkanal (Abb. 37) besteht aus einem ringförmigen Wasserkörper mit einem äußeren Durchmesser von einem Kilometer. Er setzt sich aus 980 Dreiecks-Elementen und 556 Knotenpunkten zusammen. Vertikal ist er in vier Schichten aufgeteilt. Temperatur und Windgeschwindigkeiten werden für unsere Studien konstant gehalten. Ein Fluss drainiert in den Testkanal wodurch z.B. eine Einleitung von Waschwasser simuliert werden kann.

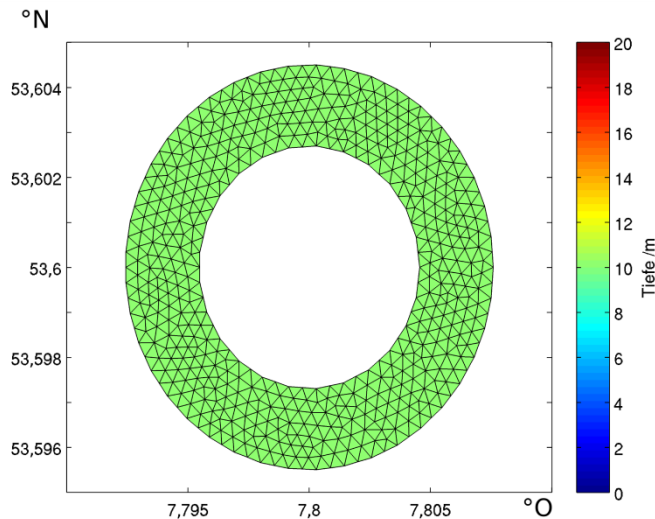


Abb. 38: Bathymetrie und Gitter des Testkanals.

### 5.3.2 Ergebnisse

Um ein besseres Verständnis des Ausgasprozesses von  $\text{CO}_2$  zu erlangen, wurde eine Sensitivitätsstudie im Testkanal durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Parameter variiert und das Ausgasverhalten von  $\text{CO}_2$  über einen Zeitraum von einem Monat simuliert. Insbesondere wurden die Auswirkungen von Temperatur und Wind betrachtet, aber auch Hintergrundwerte von DIC und ALK im Meerwasser, bzw. die Konzentration von  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre wurde variiert. Zusätzlich wurde Waschwasser in verschiedenen Größenordnungen eingeleitet. Die Ergebnisse dieser Sensitivitätsstudie sind in Abb. 39 zusammengefasst. Auffallend ist die generelle Anordnung in zwei Gruppen. Simulationen mit einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 400 ppm, wie sie derzeit in der Atmosphäre vorliegt, liegen durchweg oberhalb der Simulationen mit einer Atmosphären- $\text{CO}_2$ -Konzentration von 500 ppm. Bei Temperaturen von 5 °C nimmt das Meer  $\text{CO}_2$  auf, unabhängig von den anderen Parametern. Mittlere Windgeschwindigkeiten beschleunigen die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme. Bei weiterer Erhöhung der Windgeschwindigkeiten sind nur noch geringe Veränderungen sichtbar. Liegt die atmosphärische  $\text{CO}_2$ -Konzentration bei 500 ppm und die Wassertemperaturen bei 15 °C, wird nur geringfügig  $\text{CO}_2$  vom Meer abgegeben. Das System befindet sich nahe des Gleichgewichtszustands. Die anderen Parameter haben in den hier untersuchten Größenordnungen nur einen geringen Einfluss auf das Ausgasverhalten.

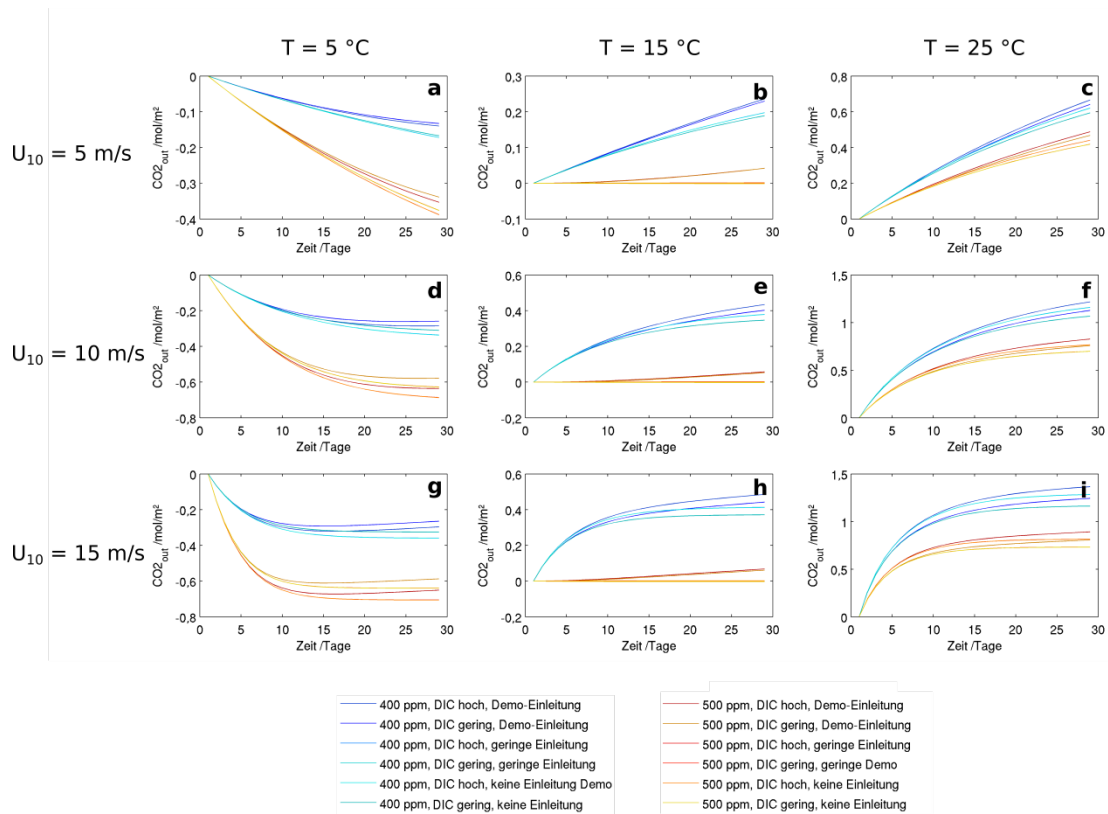


Abb. 39: Ausgasverhalten von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern. Variiert wurden Temperatur, Windgeschwindigkeiten in 10 m über der Meeresoberfläche, DIC- und ALK-Konzentrationen im Meerwasser und  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre und die Menge an eingeleitetem Waschwasser.  $\text{CO}_{2out}$  ist positiv:  $\text{CO}_2$  wird vom Meer in die Atmosphäre abgegeben;  $\text{CO}_{2out}$  ist negativ:  $\text{CO}_2$  wird vom Meer aufgenommen.

### 5.3.3 Diskussion

Mit fortschreitender Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre wird auch die Konzentration von  $\text{CO}_2$  im Meer ansteigen. Dieser Prozess dominiert zusammen mit der Temperatur die Speicherung von  $\text{CO}_2$  im Meer. Da durch die ansteigende  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre auch mit steigenden Temperaturerhöhungen zu rechnen ist, wird bereits im Ozean aufgenommenes  $\text{CO}_2$  wieder ausgasen und kann zur weiteren Temperaturerhöhung beitragen. Da in dem Waschwasser noch viel  $\text{CO}_2$  in gelöster Form vorhanden ist, ist für eine möglichst lange Speicherung im Ozean vor allem die Wassertemperatur am Einleitungsort entscheidend. Sinnvoll ist eine Einleitung vor allem, wenn die Temperatur bei etwa  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt. Werden die eingeleiteten Wassermassen, durch natürliche Zirkulation oder direkt bei der Einleitung, in tiefere Meeresbereiche transportiert, ist die Temperatur nicht mehr von Bedeutung, da der Kontakt zur Meeresoberfläche nicht mehr vorhanden ist. Eine Einleitung des mineralisierten Wassers in tiefere, kältere und im Idealfall der Zirkulation des offenen Ozeans ausgesetzte Wasserschichten stellt für die Praxis also den bevorzugten Einleitungspunkt ins Gewässersystem dar.

Kleinere Einleitungsmengen, wie in Größenordnung der Demonstrationsanlage (die in etwa der Abgasmenge eines kleinen BHKWs entspricht), zeigten sich in den Sensitivitätsstudien als nicht entscheidend für ein potentielles Ausgasen von  $\text{CO}_2$ . Falls

größere Mengen eingeleitet werden sollen, die entsprechend viel gelöstes  $\text{CO}_2$  in das System eintragen, kann das Ausgasverhalten aber entscheidend verändert werden. Dies muss für jeden möglichen Standort und jede Anlagengröße (= Abgasmenge) separat überprüft werden.

## 5.4 Nordsee Modell

Die Carbonat- $\text{CO}_2$ -Wäsche wird an einem Steinkohlekraftwerk in Wilhelmshaven an der Nordseeküste getestet. Die Nordsee liegt über dem nord-westlichen Europäischen Kontinentalschelf und weist eine durchschnittliche Tiefe von 95 m. Meerwasser aus dem Atlantischen Ozean fließt hauptsächlich an der Nord-West-Grenze sowie durch den Ärmelkanal in die Nordsee. Die generelle Zirkulation ist gegen den Uhrzeigersinn und die Wassermassen werden vor der norwegischen Küste wieder an den Atlantik abgegeben [48]. Die südliche Nordsee ist sehr flach und entlang ihrer Küste wird ein Gebiet von ca. 5.000  $\text{km}^2$  zweimal am Tag überflutet: das Wattenmeer. Wilhelmshaven selber liegt an der Jade, die bei Niedrigwasser nicht in allen Teilen trockenfällt und eine Fahrrinne bestehen bleibt. Aufgrund der Nähe des Kraftwerks zur Jade kann das bei der Carbonat- $\text{CO}_2$ -Wäsche entstehende Waschwasser Gezeiten-unabhängig eingeleitet werden und eine kontinuierliche Vermischung mit Meerwasser ist gegeben.

### 5.4.1 Setup

Das Nordsee-Modell besteht aus 168.684 Elementen und 86.292 Knotenpunkten. Die Seitenlänge der Elemente variiert von 30 m in unmittelbarer Entfernung zur Einleitstelle bis zu 25 km in der offenen Nordsee. Aufgrund der flachen Bathymetrie in der südlichen Nordsee fallen ca. 50 % der Elemente bei Niedrigwasser trocken. Vertikal ist das Modell in 20 Schichten unterteilt. An drei offenen Grenzen (Ärmelkanal, Grenze zur Ostsee und nördliche Grenze) wird das Modell durch Gezeiten angetrieben (Abb. 40). Vier große Flüsse (Elbe, Weser, Ems und Rhein) und zehn kleinere Flüsse in Umgebung zur Einleitestelle sind im Modell berücksichtigt. Als Einleitestelle für die Simulationen wurde der Ort festgelegt, an dem derzeit Kühlwasser des Kraftwerks in die Nordsee abgegeben wird. Bei einer praktischen Umsetzung in der Zukunft wäre die Einleitung in tiefere, küstenfernere Wasserschichten, wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben, zu bevorzugen.

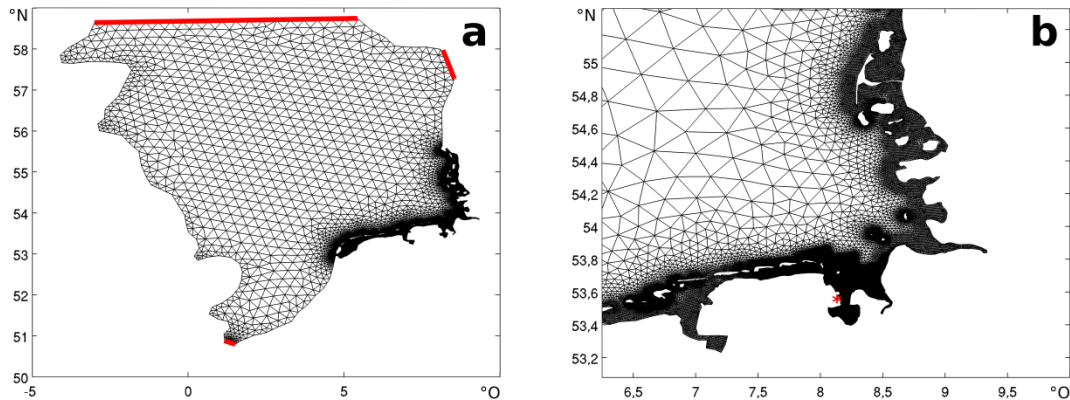


Abb. 40: a) Angefertigtes unstrukturiertes Gitter für die deutsche Küste der Nordsee als Grundlage des Strömungsmodells FVCOM. Rote Linien: Offene Ränder an denen das Modell u.a. mit Hilfe von Gezeitendaten angetrieben wird. b) Vergrößerte Ansicht der Deutschen Bucht. Roter Stern: Standort für die Praxisversuche in Wilhelmshaven und Einleitestelle des Waschwassers in die Jade.

Die Initialwerte der Variablen des Carbonatsystems wurden im Modell räumlich konstant gesetzt und an den offenen Rändern sowie durch Flüsse gelangt Wasser in das Modellgebiet, das die gleiche Carbonatchemie aufweist wie zu Modellstart. Nur durch die Einleitung des Waschwassers werden DIC und ALK verändert.

#### 5.4.2 Validierung

Um die Hydrodynamik des Nordsee-Modells zu validieren, wurden Wassertemperatur, Fließgeschwindigkeit und Oberflächenauslenkung wie sie im Modell berechnet wurden mit gemessenen Daten in der Innenjade (Abb. 41) verglichen.

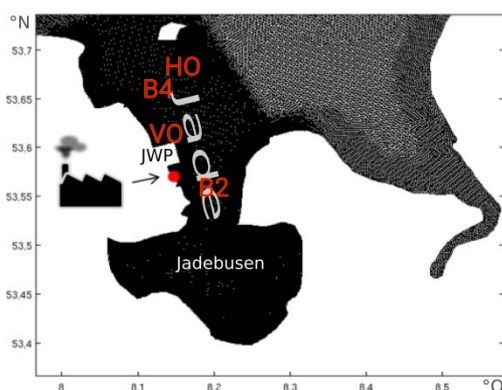


Abb. 41: Ausgewählte Messstellen in der Innenjade zur Validierung der Hydrodynamik. B2, B4: Messbojen 2 und 4 für Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit in 3 m über dem Meeresboden; VO (Voslapp), HO (Hooksielplate): Pegel-Messstellen; JWP: Jade-Weser-Port.

Nach Anpassung einiger Parameter (Bodenrauigkeit, Luftdruck, Abschwächung der Gezeitenwelle an den offenen Rändern, etc.) entspricht die Hydrodynamik weitestgehend den gemessenen Werten und das Modell läuft stabil. Abb. 42 zeigt den Vergleich von gemessenen und modellierten Werten für die Temperatur (a), Strömungsgeschwindigkeit (b) und Oberflächenauslenkung (c) an verschiedenen Messstellen in der Innenjade. Nach einer kurzen Einschwingzeit zu Beginn der Simulation entsprechen die modellierten

Temperaturen den jeweils gemessenen Temperaturen bis Mitte Februar sehr genau. Im weiteren Verlauf steigt die Temperatur an und Unterschiede werden größer. Bis zum Ende der Validierungsläufe beträgt der maximale Unterschied ca. 1 °C.

Unterschiede in dieser Größenordnung sind für die Ausbreitung des eingeleiteten Waschwassers bzw. eventuelles Ausgasen von eingeleitetem CO<sub>2</sub> von geringer Bedeutung. Während der zeitliche Verlauf und die Amplitude der modellierten Strömungsgeschwindigkeit mit den Messwerten an Boje 4 gut übereinstimmt, wird die Amplitude an Boje 2 im Modell leicht überschätzt. Da auch die Oberflächenauslenkung an den überprüften Stationen im Wesentlichen gut wiedergegeben wird, kann insgesamt jedoch davon ausgegangen werden, dass das Modell die Hydrodynamik realistisch simuliert und die aufgetretenen Abweichungen bei der Strömungsgeschwindigkeit an Boje 2 auf lokale Besonderheiten der Topographie zurückzuführen sind. Durch die ausgeprägte Tide wird auch viel Sediment bewegt, sodass die Topographie zum Zeitpunkt der Strömungsgeschwindigkeitsmessung von den hier zur Verfügung stehenden Topographiedaten von 2010 abweichen kann.

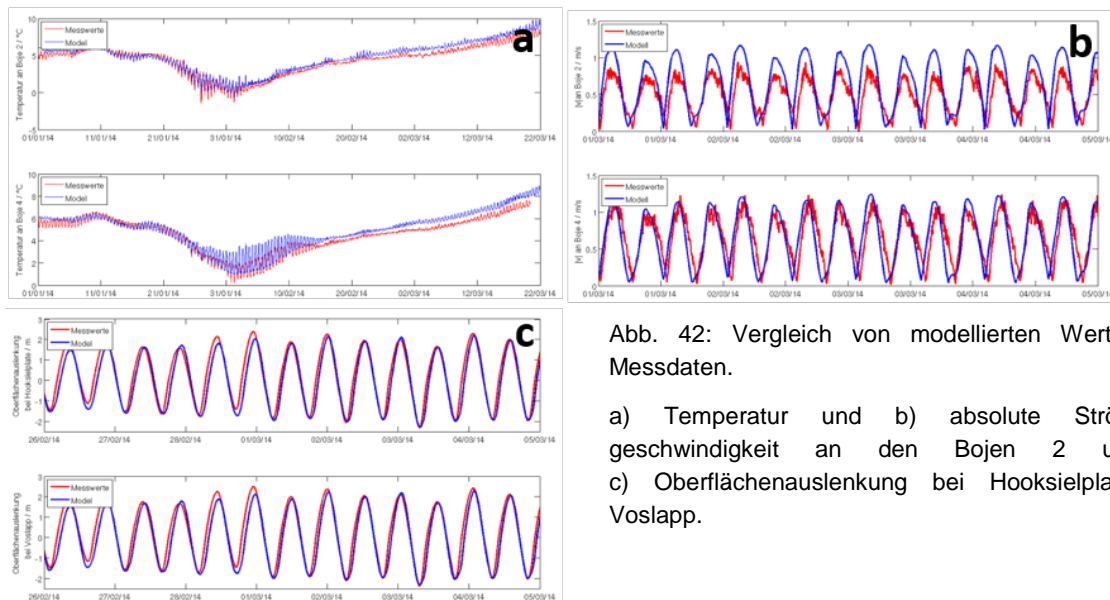


Abb. 42: Vergleich von modellierten Werten und Messdaten.

a) Temperatur und b) absolute Strömungsgeschwindigkeit an den Bojen 2 und 4. c) Oberflächenauslenkung bei Hooksielplate und Voslapp.

### 5.4.3 Einleitungsszenarien

Mit dem Nordsee-Setup wurden vier Simulationsläufe auf dem Großrechner des Norddeutschen Verbundes für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) durchgeführt. Aufgrund der hohen räumlichen Auflösung des Modellgebiets und des damit verbundenen großen Rechenbedarfs, dauerte jeder Simulationslauf über ein Jahr etwa acht Wochen Rechenzeit. Mit einem Kontrolllauf ohne Einleitung von Waschwasser (Szenario 1) wurden die natürlichen Schwankungen des Carbonatsystems durch Temperatur- und Salinitätsveränderungen des Meerwassers im Jahresgang nachvollzogen. Ergebnisse aus dem Vorgängerprojekt dienten für die weiteren Szenarien als Grundlage der DIC- und Alkalinitätswerte des einzuleitenden Waschwassers. Als Alkalinität wurden 12 mol/m<sup>3</sup> angesetzt, der pH lag bei 6,8. Mit dem Programm csys wurde die entsprechende DIC-Konzentration (14 mol/m<sup>3</sup>) ermittelt.

	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3	Szenario 4
<b>Menge gereinigten Gases / Nm<sup>3</sup> · h<sup>-1</sup></b>	-	200	1.250.000	1.250.000
<b>Menge produzierten Waschwassers / m<sup>3</sup> · h<sup>-1</sup></b>	-	30	187.500	187.500
<b>Eingeleitete Alkalinität / mol · s<sup>-1</sup></b>	-	0,1025	641	641
<b>Eingeleiteter DIC / mol · s<sup>-1</sup></b>	-	0,1166	729	521
<b>Szenarien-Fokus</b>	Simulation des Ist-Zustands	Abreinigung wie mit Demonstrationsanlage möglich (z.B. von BHKWs)	Abreinigung eines gesamten Kraftwerks	Abreinigung eines gesamten Kraftwerks, anschließend gezielte Entgasung (Verwendung des Waschwassers zur pH-Wert Anhebung)

Tab. 10: Übersicht über die simulierten Szenarien

In Szenario 2 wurde die Menge an Waschwasser eingeleitet, die bei einem dauerhaften Betrieb der Demonstrationsanlage anfällt. Ein drittes Szenario umfasste die theoretische Abreinigung des gesamten Steinkohlekraftwerks in Wilhelmshaven mit einem konstanten Abgasstrom von 1,25 Millionen Nm<sup>3</sup>/h über ein Jahr (Szenario 3). Szenario 4 diente der Untersuchung einer Puffererhöhung kombiniert mit einer pH-Wert Anhebung durch gezieltes Ausgasen von CO<sub>2</sub>, um der Ozeanversauerung entgegenzuwirken. Hierzu wurde ebenso wie in Szenario 3 ein gesamtes Kraftwerk abgereinigt, das im Waschwasser gelöste CO<sub>2</sub> wurde jedoch vor der Einleitung ins Meer bis zum Gleichgewichtszustand gezielt entgast. Dabei verbleiben noch etwa 35 % des abgereinigten CO<sub>2</sub> im Waschwasser. Das vierte Szenario umfasste nur einen Zeitraum von Januar bis Mai (4 Monate). Aus den anderen Szenarien (2-3) zeigte sich, dass dieser Zeitraum ausreichend ist, um stabile Zustände für die Ausbreitung zu bekommen. In Tab. 10 werden die einzelnen Szenarien zusammengefasst.

## **5.4.4 Ergebnisse**

### **5.4.4.1 Ausbreitungsverhalten während der Tide**

Das generelle Ausbreitungsmuster nach Einleitung von Waschwasser in die Nordsee ist unabhängig davon welche Menge eingeleitet wird. Abb. 43 zeigt beispielhaft einen Tidenzyklus nach zweimonatiger Einleitung von Waschwasser (Szenario 2).

Bei ablaufendem Wasser sammelt sich das Waschwasser um die Einleitestelle herum und südlich vom Jade-Weser-Port an. Der Jade-Weser-Port fungiert als eine Barriere, der den Austausch des eingeleiteten Waschwassers mit der Nordsee minimiert. Mit Beginn der Flut wird das angesammelte Wasser entlang der Küstenlinie in südlicher Richtung in den Jadebusen transportiert. Dabei reichert es sich auch in den anliegenden Hafenbecken an. Im Jadebusen verteilt sich das Waschwasser dann schließlich auch in östlichere Gebiete und gelangt von dort mit ablaufendem Wasser über die Jade in die Nordsee. Die Menge an ausgetauschtem Wasser mit der Nordsee bleibt insgesamt gering und das Waschwasser, was die Nordsee erreicht wird dort stark verdünnt. Der Einfluss einer Einleitung von Waschwasser bleibt daher zunächst auf den Jadebusen und die Jade begrenzt. Langfristig kommt es aber zu einem Austausch mit der offenen Nordsee.

Modellierung Gesamtprozess

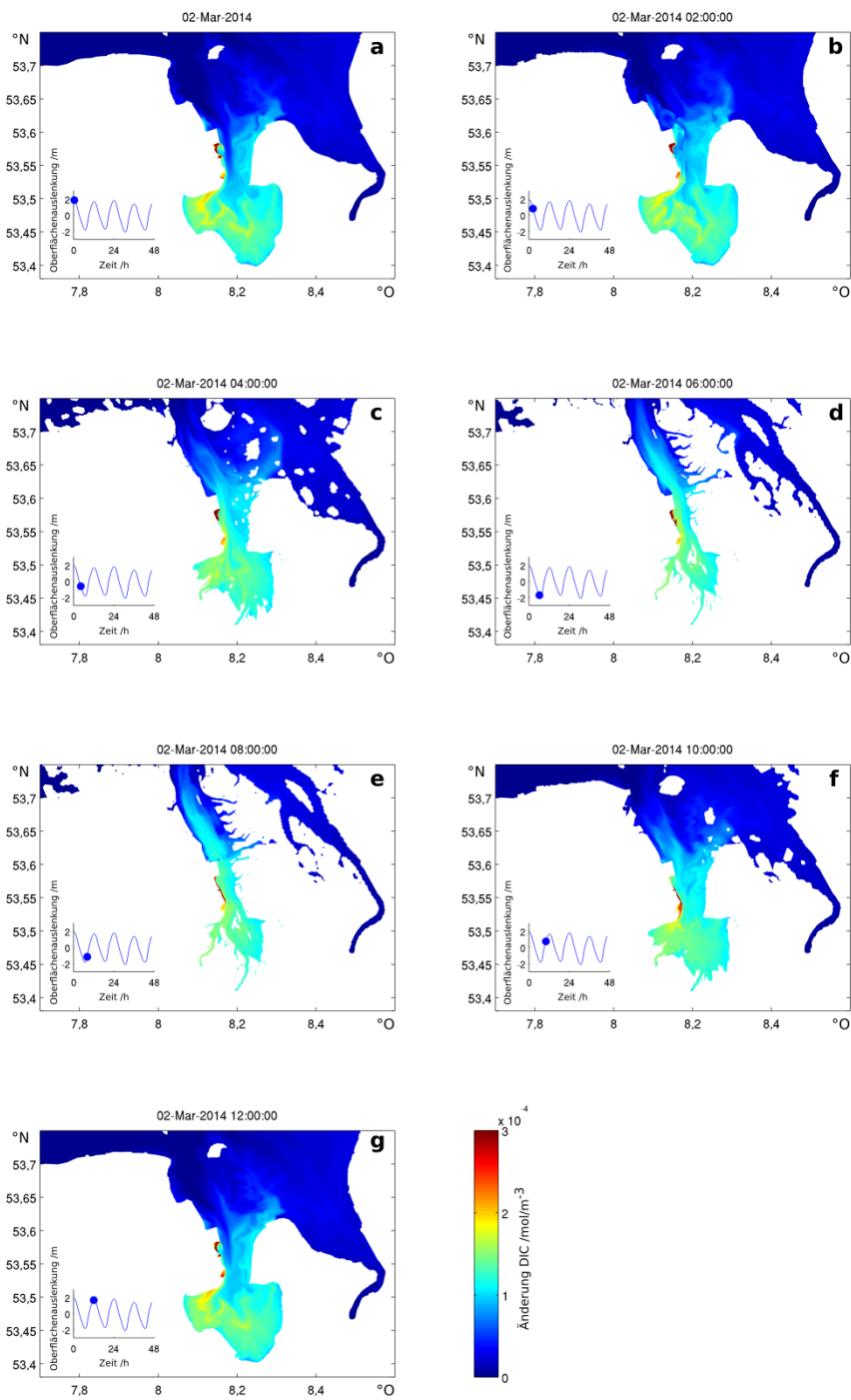


Abb. 43: Änderung der DIC-Konzentration im Verlauf der Tide. Eingeleitet wurde Waschwasser aus der Demonstrationsanlage seit Beginn 2014.

#### 5.4.4.2 Einfluss auf die DIC-Konzentration

Nach einer einjährigen Einleitung von Waschwasser, das bei Betrieb der Demonstrationsanlage anfällt, bleiben die Veränderungen der DIC-Konzentration gering (Abb. 44). Unterschiede von maximal  $0,001 \text{ mol/m}^3$  - bei einer Hintergrundkonzentration von  $2,15 \text{ mol/m}^3$  - treten an einem schmalen Streifen entlang der Küste um die Einleitestelle auf. Bei Abreinigung des vollen Kraftwerks sind für diesen Streifen Änderungen von bis zu  $5 \text{ mol/m}^3$  zu erwarten. Im gesamten Bereich des Jadebusens und der Jade liegen die erwarteten Änderungen bei ca.  $2 \text{ mol/m}^3$ . Die natürliche DIC-Konzentration würde somit verdoppelt werden.

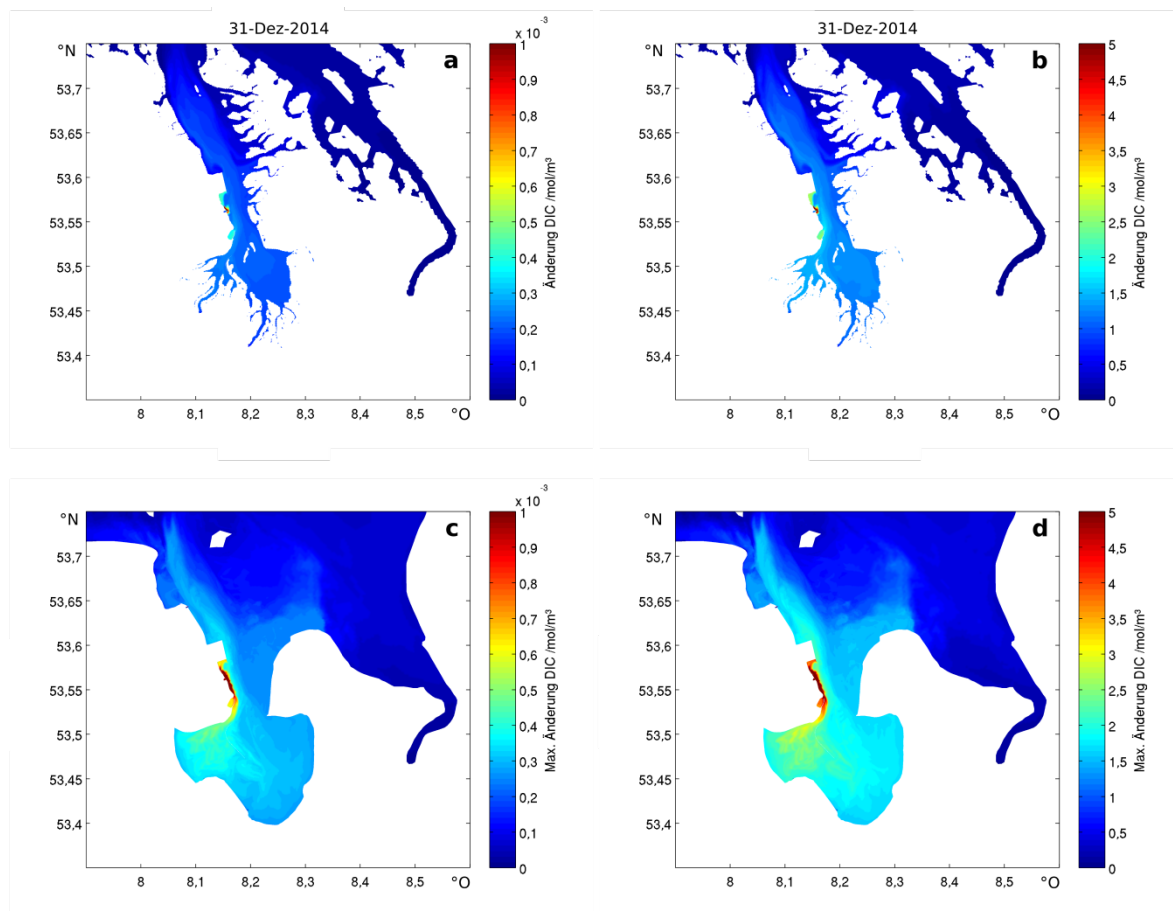


Abb. 44: Änderung der DIC-Konzentration bei Einleitung von Waschwasser. Unterschiede ein Jahr nach Beginn der Einleitung bei Betrieb der Demonstrationsanlage (a) und bei Abreinigung des vollen Kraftwerks (b). Maximale Änderung während des gesamten Jahres bei Betrieb der Demonstrationsanlage (c) und bei Abreinigung des vollen Kraftwerks (d).

#### 5.4.4.3 Einfluss auf den pH-Wert

Das Muster der pH-Änderungen entspricht dem der Änderungen in der DIC-Konzentration. Eingeleitetes Waschwasser bedingt eine pH-Wert Absenkung von maximal  $1 \cdot 10^{-4}$  (Szenario 2) bzw. 1,3 pH-Einheiten (Szenario 3). Der pH-Wert des Meerwassers in der Jade und im Jadebusen würde um etwa 0,2 absinken.

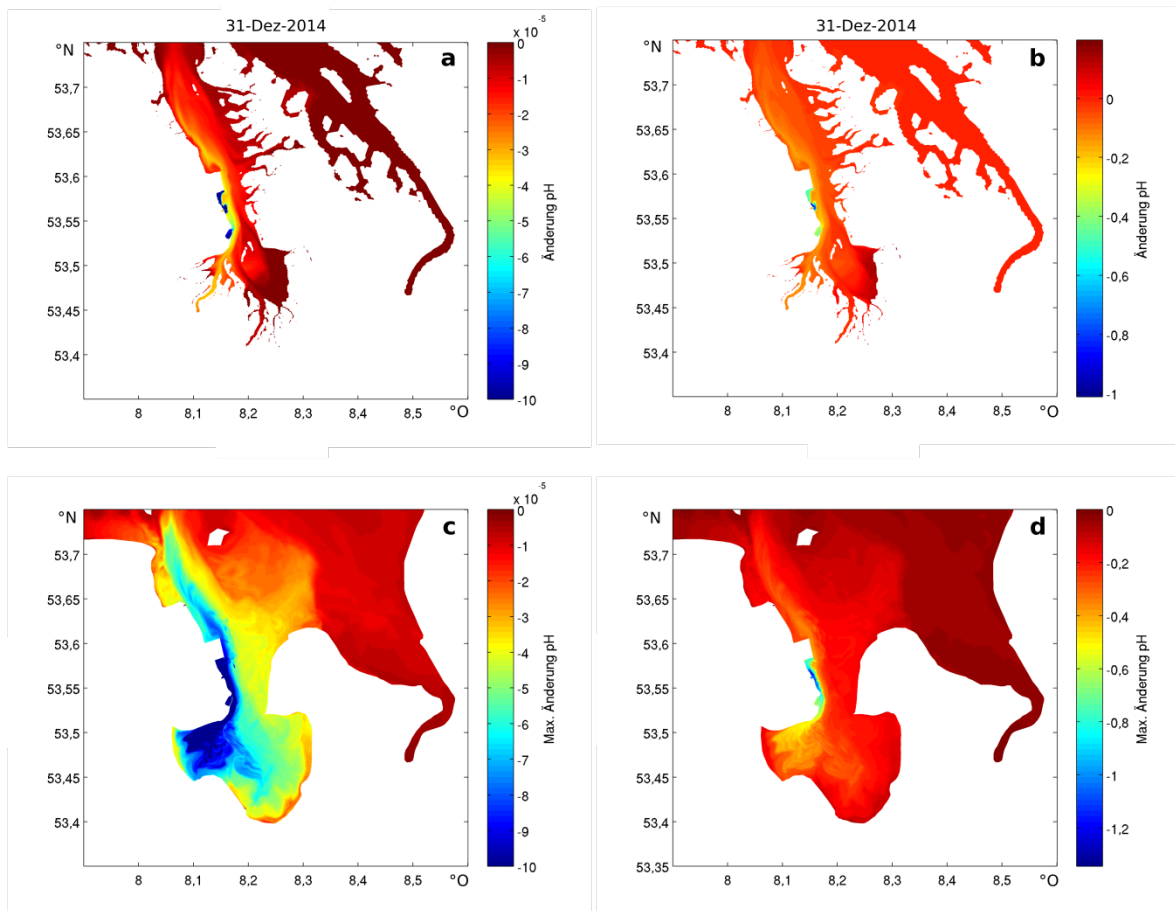


Abb. 45: Änderung des pH-Werts nach Einleitung von Waschwasser. Szenarien und Auswertung wie in Abb. 43 beschrieben.

#### 5.4.4.4 Ausgasverhalten von CO<sub>2</sub>

Da das abzureinigende Abgas eine CO<sub>2</sub>-Konzentration von etwa 12.000 ppm hat, das Meerwasser als Basis der Waschlösung aber etwa im Gleichgewicht mit der Atmosphäre (400 ppm) ist, löst sich in der Demonstrationsanlage viel CO<sub>2</sub> in der Waschlösung. Ein Teil des gelösten CO<sub>2</sub> reagiert aber nicht mit dem Kalk, sondern gast bei Verlassen der Anlage wieder aus, damit ein Gleichgewicht zwischen gelöstem CO<sub>2</sub> im Waschwasser und in der Atmosphäre erreicht wird. In Tab. 11 wird die Menge an eingeleitetem und wieder ausgegastem Kohlenstoff gegenübergestellt. Der eingeleitete Kohlenstoff setzt sich aus etwa gleichen Teilen an CO<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> zusammen sowie des in der Waschlösung bereits vorhandenen DIC. Unabhängig von der Menge an eingeleitetem Waschwasser werden nach einem Jahr noch ca. 79 % des eingeleiteten Kohlenstoffs in der Nordsee gespeichert.

	C eingeleitet /mol	C <sub>CO2</sub> eingeleitet /mol	C ausgegast* /mol	C gespeichert /%	C gespeichert von C <sub>CO2</sub> eingeleitet /%
Szenario 2	36,70 · 10 <sup>5</sup>	15,53 · 10 <sup>5</sup>	7,73 · 10 <sup>5</sup>	78,94	50,23
Szenario 3	22,93 · 10 <sup>9</sup>	9,70 · 10 <sup>9</sup>	4,89 · 10 <sup>9</sup>	78,67	49,59

\* Die Nordsee ist eine CO<sub>2</sub>-Senke, d.h. sie nimmt insgesamt mehr CO<sub>2</sub> auf als sie abgibt. Das Modell unterscheidet jedoch nicht, ob eingeleiteter Kohlenstoff wieder ausgast oder durch die veränderte Carbonatchemie weniger CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre aufgenommen wird. „C ausgegast“ ist die Differenz von insgesamt aufgenommenen CO<sub>2</sub> zwischen Szenario 2 bzw. 3 und dem Kontrollscenario. C<sub>CO2</sub>: anteiliger Kohlenstoff der von abgereinigtem CO<sub>2</sub> kommt, der übrige Kohlenstoff kommt von CaCO<sub>3</sub> oder dem Meerwasser, das in die Anlage gegeben wird.

Tab. 11: Verhältnis eingeleiteter zu wieder ausgegastem Kohlenstoff nach einem Jahr.

#### 5.4.4.5 Einleitung von ausgegastem Waschwasser

Da das Waschwasser noch viel gelöstes CO<sub>2</sub> enthält, wenn es aus der Anlage kommt, ist der pH-Wert mit ca. 6,8 im Vergleich zum Meerwasser deutlich geringer. Wird das Waschwasser direkt ins Meer eingeleitet, so kommt es zu einer Verringerung des pH-Werts. Wird das Waschwasser vor der Einleitung gezielt entgast, so erhöht sich dessen pH-Wert auf ca. 8,5. Mit diesem entgastem Waschwasser kann der Versauerung der Meere entgegengewirkt werden. Zu berücksichtigen ist, dass in dem verwendeten Modell ein Ausfallen von CaCO<sub>3</sub> nicht integriert ist. Das vollständig entgaste Waschwasser weist Sättigungsindices von 34 (Aragonit) und 54 (Calcit) auf. Abiotisches Ausfallen von CaCO<sub>3</sub> ist bei natürlichen Bedingungen von untergeordneter Rolle, muss bei solch hohen Werten jedoch in Betracht gezogen werden. Auf eine rechtzeitige Verdünnung des Waschwassers bei einer Entgasung ist deshalb zu achten. Bei Abreinigung eines gesamten Kraftwerks und anschließender Einleitung von entgastem Waschwasser könnte der pH-Wert des Jadebusens und der Jade um ca. 0,2 angehoben werden (Abb. 46).

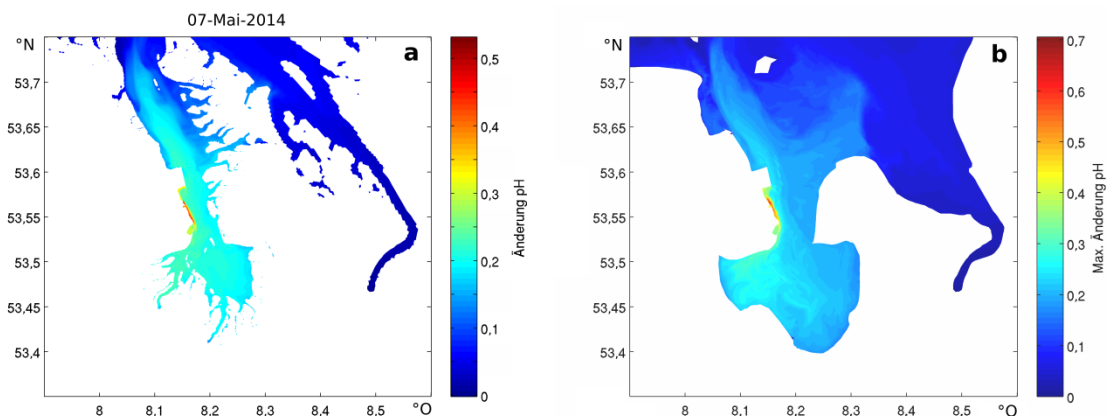


Abb. 46: Änderung des pH-Werts nach viermonatiger Einleitung von entgastem Waschwasser bei Abreinigung eines gesamten Kraftwerks. a) Änderungen wie sie am Simulationende (7.Mai) vorliegen, b) maximale Änderungen während der Simulation.

#### 5.4.5 Diskussion

Eine Einleitung von Waschwasser, wie es bei Betrieb der Demonstrationsanlage anfällt, wird die Parameter des Carbonatsystems im Meer so geringfügig verändern, dass keine negativen Eigenschaften auf das Ökosystem zu erwarten sind. Dies ließe sich auch auf andere Anlagen mit ähnlichen Abgasmengen, wie BHKWs übertragen.

Bei der Abreinigung eines gesamten Kraftwerks ist jedoch mit deutlichen Veränderungen im Jadebusen und der Jade also im Nahbereich der Einleitestelle zu rechnen. Durch die massiven Änderungen in der Wasserchemie könnte sich die Zusammensetzung der Tier- und Pflanzenarten in diesem Gebiet ebenfalls stark ändern. Da es keine vergleichbaren DIC- bzw. Alkalinitätswerte in natürlichen Systemen gibt, lässt sich nicht vorhersagen, wie sich das neue Ökosystem entwickeln würde. Interessant ist insbesondere die Frage, ob die hohe Alkalinität Organismen mit Kalkskeletten hilft mit den Folgen der Ozeanversauerung zurechtzukommen.

Durch eine (Teil-) Entgasung des Waschwassers könnten potentiell negative Auswirkungen auf das Ökosystem durch den reduzierten pH-Wert deutlich abgeschwächt werden. Der pH-Wert würde weniger sinken oder bei einer kompletten Entgasung sogar angehoben werden können. Da das Ausgasen von CO<sub>2</sub> die Alkalinität nicht verändert, bleibt sie wie im Szenario 3 deutlich über natürlichen Werten. Auswirkungen von erhöhten Alkalinitätswerten auf das marine Ökosystem sind bisher kaum untersucht, da sie in natürlichen Systemen nicht zu erwarten sind. Die Effizienz der CO<sub>2</sub>-Abreinigung würde bei gezielter Entgasung zum Zwecke der pH-Wert Erhöhung bei gleichzeitiger Erhöhung der Pufferkapazität aber gleichermaßen reduziert werden.

Eine Möglichkeit die generellen Auswirkungen auf das Ökosystem abzuschwächen, ist die Verlagerung der Einleitestelle in die Jade. Waschwasser könnte somit bei ablaufendem Wasser in die Jade geleitet werden, was einen noch stärkeren Verdünnungseffekt durch das Nordseewasser zur Folge hätte. Dies würde jedoch bedingen, die Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche nicht kontinuierlich zu betreiben. Eine weitere Möglichkeit ist die Einleitung in die offene Nordsee, welche jedoch nur mit Hilfe von Wasserpipelines möglich ist.

#### 5.4.6 Datenquellen und Rechenzeit-Ressourcen

Randbedingungen und Antriebsdaten für das Modell wurden vom Naval Oceanographic Office Global Hybrid Coordinate Ocean Model (HYCOM), National Centers for Environmental Prediction (NCEP) und Finite Element Solution Tide Model (FES2012) zur Verfügung gestellt. Die Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes (WSV) und der Niedersächsische Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) lieferten Abflussmengen, Temperatur und Salinität der Flüsse bzw. Siele.

Messdaten aus der Jade zur Validierung des Modells stammen vom Wasserstraßen- und Schifffahrtsamt Wilhelmshaven.

Die Ressourcen zur Erstellung des Modells und Simulation der verschiedenen Szenarien wurden vom HLRN bereitgestellt.

## 5.5 Ökologische Bewertung

Die ökologische Bewertung bezieht sich zum einen auf Veränderungen des Carbonatsystems des Meeres, die durch die Einleitung von Waschwasser mit stark erhöhten Konzentrationen an DIC, ALK und CO<sub>2</sub> entstehen können. Zum anderen wird eine mögliche Kontamination des Meeres mit umweltrelevanten Komponenten (Stickstoff-Spezies, Schwermetalle) betrachtet, die im Abgas vorhanden sind und sich im Waschwasser oder an Kreidepartikeln anreichern könnten.

In das Jadegebiet fließen mehrere Siele ein, die im Vergleich zur Nordsee deutlich erhöhte Werte an DIC und ALK aufweisen. Das Maadesiel, in unmittelbarer Nähe zum Versuchsstandort, beispielsweise weist DIC- und Alkalinitätskonzentrationen von je 5.500 – 6.000 µmol/kg [49] auf. Das bei Betrieb der Demonstrationsanlage entstehende Waschwasser liegt mit ca. 14.000 µmol/kg (DIC) bzw. 12.300 µmol/kg (ALK) zwar deutlich darüber, jedoch ist das Volumen der Einleitung um den Faktor 500 geringer. Durch die Modellierung wurde bestätigt, dass bei Betrieb der Demonstrationsanlage nur minimale Änderungen des Carbonatsystems zu erwarten sind und negative Auswirkungen auf das Ökosystem daher ausgeschlossen werden können.

Wird jedoch das CO<sub>2</sub> eines gesamten Kraftwerks abgereinigt, ist mit spürbaren Auswirkungen auf das Ökosystem zu rechnen. Während sich die Alkalinität stark erhöht, sorgt das im Waschwasser gelöste CO<sub>2</sub> für eine merkliche Versauerung des Meerwassers. Wie viel Waschwasser ein Ökosystem verträgt und welche potentiellen positiven und negativen Auswirkungen sich ergeben, muss für jeden Einzelfall überprüft werden. Entscheidend ist dabei vor allem, wie stark das eingeleitete Waschwasser mit der Strömung abtransportiert, durchmischt und somit verdünnt wird.

Durch eine gezielte Entgasung des Waschwassers (siehe Szenario 4), bevor es ins Meer eingeleitet wird, kann der pH-Wert des Waschwassers auf bis ca. 8,5 angehoben werden. Wird entgastetes Waschwasser ins Meer eingeleitet, könnte man gezielt einige Buchten vor fortschreitender Ozeanversauerung bewahren und dort Refugien für säureempfindliche Arten schaffen. Die Alkalinität in diesen Buchten würde, wie bei nicht entgastem Waschwasser, stark erhöhte Werte annehmen. Die Auswirkungen dieser Erhöhung auf die Organismen sind bisher noch nicht untersucht und deshalb schwer abschätzbar.

Durch den Kontakt mit dem Abgas in der Demonstrationsanlage wurden einige Spurenelemente im Waschwasser leicht angereichert. Es wurden jedoch keine Konzentrationen erreicht die Grenzwerte überschreiten würden. Eine Einleitung in den Küstenbereich ist daher ohne Gefahr für die Umwelt möglich. Gleiches gilt für die weitere Verwendung der Kreide, die während der Behandlung ggf. nicht vollständig gelöst wurde. In der Kreide konnten keine Anreicherungen von Spurenelementen festgestellt werden oder die Konzentration der Spurenelemente war nahe der NWG bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die geringe Veränderung in der Zusammensetzung der Spurenelemente im Waschwasser und der Kreide liegt vermutlich daran, dass das Abgas bereits vorher in der Rauchgasentschwefelung einer Kalkwäsche unterzogen wurde. Das in der Demonstrationsanlage prozessierte Abgas war also schon vergleichsweise arm an Spurenelementen. Bei Kontakt mit dem Waschwasser konnten sich somit auch nur wenige Spurenelemente im Wasser lösen.

Wird ein gesamtes Kraftwerk durchschnittlicher Größe abgereinigt, so werden > 150.000 m<sup>3</sup> Waschwasser pro Stunde anfallen. Je nach gegebener Nähe der Entnahme- und Einleitestelle des Waschwassers wird ein Teil des bereits prozessierten Wassers wieder aus dem Meer entnommen und in der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche erneut eingesetzt. Selbst bei geringen Anreicherungen einzelner Spurenelemente während der Wäsche könnten so eventuell auch höhere Konzentrationen, mit möglichen Effekten auf das Ökosystem, erreicht werden. Um solche Effekte zu umgehen kann es nötig sein, bei Einleitungen von großen Wassermengen auf eine gute Durchmischung des Wasserkörpers mit frischem, unbehandeltem Meerwasser zu achten.

## 5.6 Fazit der Modellierung

Aus der Modellierung der verschiedenen Szenarien des Gesamtprozesses (siehe 5.4.3) ergeben sich je nach Zielsetzung der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche mehrere Anwendungsmöglichkeiten und diverse Voraussetzungen für eine ideale Umsetzung besonders mit Blick auf die Einleitung und Nutzung des prozessierten gepufferten Wassers. Die in Szenario 3 und 4 simulierte vollständige Abreinigung eines Kohlekraftwerks der Größe vom Uniper Kraftwerk in Wilhelmshaven ist hierbei mit stärkeren Auswirkungen auf die Ökologie und Wasserchemie verbunden, da enorme CO<sub>2</sub>-Emissionen direkt in die Atmosphäre vermieden werden. Bei solchen Größenordnungen ist die Durchführung der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche in erster Linie durch die Anlagengröße und die Verfügbarkeit von großen Wassermengen für die Wäsche begrenzt.

Mit dem Hauptziel der CO<sub>2</sub>-Emissionsreduktion bei gleichzeitig möglichst geringer Auswirkungen auf die vor allem küstennahen Ökosysteme sollte der Einleitpunkt des prozessierten Wassers möglichst in tiefere und kühlere Wasserschichten erfolgen, da dort das CO<sub>2</sub> gelöst bleibt und nicht bzw. nur geringfügig ausgast (siehe Beschreibung in Kapitel 5.3.3.). Die Wäsche ließe sich so als CO<sub>2</sub>-Senke nutzen, wobei jedoch die positiven Auswirkungen durch starke Verdünnungen weniger zum tragen kommen.

Mit dem Fokus einer gezielten pH-Wert Anhebung und Pufferung des Ozeans gegen Versauerung, wie es als Ziel des Projekts formuliert wurde, wäre eine vorherige gezielte Teilentgasung nötig (Szenario 4). Durch diese würde zwar die CO<sub>2</sub>-Abscheideeffizienz sinken, jedoch die Erhöhung der Alkalinität mit all ihren positiven Aspekten erhalten bleiben.

## **6 Verfahrenstechnische Bewertung und Kosten-Nutzen Abschätzung**

### **6.1 Verfahrenstechnische Bewertung**

Nach Abschluss der Versuchsdurchführung und der teilweise darauf aufbauenden Modellbildung sieht der Arbeitsplan des Forschungsvorhabens eine Quantifizierung und Bewertung des entwickelten und im Uniper Kraftwerk Wilhelmshaven unter Praxisbedingungen getesteten Verfahrens im Hinblick auf seine technische und wirtschaftliche Machbarkeit unter Berücksichtigung der ökologischen Auswirkungen vor.

Bei der Bewertung bietet es sich zu Vergleichszwecken an, das hier untersuchte Verfahren der CO<sub>2</sub>-Carbonatwäsche auf der Grundlage der in den Praxisversuchen erzielten Versuchsergebnisse, den bisher diskutierten und zumindest in Teilen bereits erprobten Konzepten auf der Basis der CCS-Technologie (Carbon Capture and Storage) gegenüberzustellen.

Das erklärte Ziel der CCS-Technologie ist es, Kraftwerke emissionsärmer zu machen, indem das Kohlendioxid unmittelbar am Entstehungsort (Punktquelle) abgeschieden und im Anschluss in tiefen geologischen Formationen dauerhaft sicher gelagert werden soll. Die CCS-Verfahren sind nicht unumstritten. Hauptkritikpunkte sind, dass die CO<sub>2</sub>-Abscheidung in den Kraftwerken zu hohen Wirkungsgradverlusten führt und die Abscheidung, der Transport sowie die Endlagerung zudem sehr teuer sind, was sich negativ auf die Strompreise auswirken würde. Bezüglich der Endlagerstätten für CO<sub>2</sub> bestehen zudem Sicherheitsbedenken, da mögliche Umweltauswirkungen nicht genügend erforscht sind und die Auswirkungen in Zeiträumen von bis zu einigen tausend Jahren nicht vorhersehbar sind. Darüber hinaus stehen in Deutschland keine ausreichenden Speicherplätze zur Verfügung, so dass die Lagerstätten bereits nach einigen Jahren erschöpft wären. Die bei der Abreinigung der Rauchgase verwendeten Waschmittel sind zudem toxisch. Hier bestehen Bedenken, dass bei großtechnischer Anwendung durch den Einsatz toxisch wirkender Waschmittel mit zusätzlichen Emissionen (Emission Luft, Emission Böden) zu rechnen ist.

Bei der CO<sub>2</sub>-Carbonatwäsche, als technische Nachbildung des natürlichen Verwitterungskreislaufs von Carbonatgestein, werden hingegen keine umwelttechnisch bedenklichen Substanzen eingesetzt. Das im Rauchgas enthaltene Kohlendioxid reagiert mit dem aus Wasser bzw. Meerwasser und Kalksteinmehl bzw. Kreide bestehenden Waschmedium zu Calciumhydrogencarbonat (auch als Carbonathärte bezeichnet). Dieses wirkt als natürlicher Säurepuffer und kann bei Einleitung ins Meer einen Beitrag gegen die drohende Meeresversauerung leisten.

Im Rahmen der Versuchsdurchführung mit der Demonstrationsanlage im Kraftwerk Wilhelmshaven, konnte zudem gezeigt werden, dass Spurenelemente im Waschwasser nur geringfügig angereichert werden. Eine Verletzung von Grenzwerten war bei den durchgeführten Versuchen in keinem Fall nachweisbar oder zu befürchten. Somit war ein Resultat der Untersuchungen, dass eine Einleitung in den Küstenbereich ohne Gefahr für die Umwelt möglich ist.

Bei Hochskalierung auf die Größenordnung einer CO<sub>2</sub>-Carbonat-Wäsche des Rauchgases eines gesamten Kraftwerks durchschnittlicher Größe ist von einem Anfall von Waschwasser in der Größenordnung > 150.000 m<sup>3</sup> Wasser pro Stunde auszugehen. Um eine zusätzliche Anreicherung einzelner Spurenelemente durch mehrfachen Einsatz des gleichen Waschwassers in der Wäscher-Anlage zu vermeiden, die ggf. zu Auswirkungen auf das Ökosystem führen könnten, sind Entnahme- und Einleitestelle des Waschwassers dann so zu gestalten, dass eine Vermischung von frischem und bereits prozessiertem Waschwasser vermieden wird.

Neben den Vorteilen, die die CO<sub>2</sub>-Carbonatwäsche gegenüber CCS-Verfahren bezüglich der Inhaltsstoffe des Waschmediums aufweist, ist auch der einfache und energetisch günstige Verfahrensablauf der Carbonatwäsche positiv herauszustellen. Im Gegensatz zu den CCS Verfahren, bei denen das vom Waschmedium im Absorber aufgenommene Kohlendioxid unter Zufuhr großer Mengen an Wärmeenergie im Desorber wieder abgetrennt wird, verbleibt das CO<sub>2</sub> nach der Carbonatwäsche im Waschmedium und wird zurück ins Meer geleitet. Für die Wäsche sind daher nur Meerwasser, Kalksteinmehl bzw. Kreide und Pumpenenergie erforderlich. Auch die Energie zur Verpressung des CO<sub>2</sub> im Untergrund entfällt. Die durchgeführten Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass bei der Carbonatwäsche die CO<sub>2</sub>-Aufnahme durch einen Überschuss an Kalksteinmehl oder Kreide zwar begünstigt wird, der überschüssige Kalkanteil aber ohne Wirkungsgrad-einbußen erneut für die Wäsche eingesetzt werden kann. In der Kosten-Nutzen-Abschätzung im folgenden Kapitel zeigt eine überschlägige Kalkulation, dass nur verhältnismäßig geringe Mengen an Kalksteinmehl oder Kreide für das Waschverfahren benötigt werden. In Kombination mit den energetischen Vorteilen des Verfahrens führt dies zu vergleichsweise geringen Betriebskosten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die hier betrachtete CO<sub>2</sub>-Carbonatwäsche unter ökologischen und verfahrenstechnischen Gesichtspunkten erhebliche Vorteile gegenüber den diskutierten CCS-Verfahren aufweist. Ob das Verfahren auch unter ökonomischen Gesichtspunkten eine Alternative gegenüber den CCS-Verfahren sein kann, wird im nachfolgenden Kapitel zur Kosten-Nutzen-Abschätzung erörtert.

## 6.2 Kosten-Nutzen-Abschätzung

In Analogie an die Vorgehensweise im Vorgängerprojekt soll aufbauend auf den Ergebnissen aus den unter Praxisbedingungen im Uniper Kraftwerk Wilhelmshaven durchgeführten Versuchen eine Kosten-Nutzen-Abschätzung für eine CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche mit carbonathaltigen Waschmitteln erarbeitet werden. Für die Kalkulation sollen zwei verschiedene Datenbasen herangezogen werden, wobei die erste Berechnung die unter den Versuchsbedingungen im Kraftwerk Wilhelmshaven erzielten Ergebnisse zur Grundlage hat und die dort eingestellten Betriebsparameter strikt beachtet. Im zweiten Schritt soll das Potenzial des Verfahrens bei einer verfahrenstechnischen Optimierung bewertet werden, wobei insbesondere die Auswirkungen der bei der Versuchsdurchführung aufgetretenen Hemmnisse wie beispielsweise der notwendige Einsatz von Kreide statt Kalksteinmehl, die zu geringe Menge des Zusatzes an waschaktiven Komponenten oder die nicht ausreichende Verweilzeit in der Absorptionsanlage Berücksichtigung finden sollen.

Für die erste Berechnung unter strikter Beachtung der Resultate der Praxistests im Kraftwerk Wilhelmshaven wurden folgende Versuchsdaten als Grundlage für die Kalkulation genutzt.

Rohgas [Vol-% CO <sub>2</sub> ]	12
c(Kalkstein) [Gew.-%]	0,5
Anzahl kaskadierter Absorber	5
Radius r (Absorber) [m]	0,14
Höhe h (Absorber) [m]	1,9
Schüttbetthöhe Absorber [m]	1,5
Stoffaustauschfläche [m <sup>2</sup> ]	85
Ø Volumenstrom (Gas) [Nm <sup>3</sup> /h]	58
Ø Volumenstrom (Suspension) [m <sup>3</sup> /h]	30,3
Ø CO <sub>2</sub> -Minderung [%]	53 (mit Kreide)
Waschmedium	Meerwasser (Salinität: 25‰)

Tab. 12: Mittelwerte der Versuchsdaten von Versuch 1 – 6 zur Abschätzung der Dimensionierung der Absorptionsanlagen (Daten aus den Versuchen im Kraftwerk Wilhelmshaven)

Die Durchschnittswerte für die Gas- und Suspensions-Volumenströme sowie die CO<sub>2</sub>-Minderung wurden dabei als Mittelwerte aller Versuche mit einer Verweilzeit  $\tau \geq 24$  s (siehe Kapitel 4.8.1 und Tab. 6) berechnet, um z.B. witterungs- oder lastabhängige Schwankungen der Waschmitteltemperaturen oder des CO<sub>2</sub>-Gehalts im Rauchgas zu nivellieren.

Um sowohl einen Vergleich mit den im Vorgängerprojekt getroffenen Abschätzungen bzgl. der CO<sub>2</sub>-Abreinigungsgrade einer Kraftwerks-Demonstrationsanlage zu erlauben als auch die Werte denen von aminbasierten Waschverfahren gegenüberstellen zu können, erfolgt eine Berechnung auf die Verhältnisse einer Anlage auf der Basis von 1000 m<sup>3</sup>/h zu behandelndem Rauchgas.

Beim Scale-up der Adsorptionskolonnen sind der Einfluss des Oberflächen/Volumen- sowie des Höhen/Durchmesser-Verhältnisses auf die Waschmittelverteilung, die Gas/Flüssigkeits-Dispersion sowie auf den Wärmeaustausch als kritische Größen zu betrachten. Mit steigendem Absorberdurchmesser wachsen die Herausforderungen, die bewältigt werden müssen, um eine gleichmäßige Verteilung des Waschmittels über die Oberfläche der Füllkörper oder einer strukturierten Packung zu gewährleisten. Darüber hinaus steigt mit zunehmendem Absorberdurchmesser auch der konstruktive Aufwand zur Aufnahme der aus dem Gewicht der Einbauten resultierenden Kräfte, was mit einer Reduzierung der zur Verfügung stehenden Austauschfläche einhergeht. Die sonst beim Scale-up einer Desorberstufe zusätzlich gegebene Problematik bei der Übertragung des Stoff- und Wärmeübergangs auf den Großmaßstab entfällt bei dem hier betrachteten Verfahren der CO<sub>2</sub>-Carbonatwäsche.

Trotz der genannten Schwierigkeiten scheint ein Scale-Up unter Beachtung des Höhen/Durchmesser-Verhältnisses (L/D – length to diameter) sowie des Verhältnisses des Flüssigkeitsvolumenstroms/Gasvolumenstrom (L/G - liquid to gaseous) möglich zu sein. In erster Näherung wird dieser Abschätzung zugrunde gelegt, dass positive Einflüsse wie z. B. die verbesserte Berieselungsdichte und verringerte Randgängigkeit der Waschlösung im größeren Absorber negative Einflüsse wie z. B. eine Maldistribution des Gaststroms im Absorber sowie weitere Strahlenbildung überkompensieren. Eine exakte

Bewertung der genannten Aspekte sollte aufgrund ihrer Schwierigkeit Gegenstand eines eigenständigen Forschungsvorhabens sein.

Der Rauchgasvolumenstrom der im Kraftwerk Wilhelmshaven verwendeten Demonstrationsanlage wurde in Reihe durch die fünf eingesetzten Absorptionsbehälter geführt, die Waschsuspension hingegen wurde jedem Behälter separat (parallel) zugeführt. Diese Prozessführung erlaubt beim Scale-up unter Beachtung des Höhen/Durchmesser- und Oberflächen/Volumen-Verhältnisses eine Aufteilung auf mehrere parallel geschaltete Module, um den konstruktiven Aufwand gering zu halten. Bei einer Anlage zur CO<sub>2</sub>-Abreinigung von 1000 m<sup>3</sup>/h Rauchgas erscheint eine Aufteilung in zwei parallelgeschaltete Anlagenmodule mit jeweils fünf Absorptionskolonnen mit Durchmessern von je 2,5 m und Schüttungshöhen von je 13,5 m sinnvoll. Alternativ wäre auch der Einsatz von strukturierten Packungen möglich, um die Baugröße der Anlage und somit die Investitionskosten zu reduzieren. Die in der Demonstrationsanlage verwendeten VSP®-Füllkörper weisen eine spezifische Oberfläche  $A_{\text{spez}}$  von 185 m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup> bei einer Porosität  $\epsilon$  von 93 % auf. Strukturierte Packungen, wie beispielsweise die des Herstellers Sulzer Chemtech mit der Bezeichnung Mellapak 350, die in einer stationären Technikumsanlage des IUTA zur CO<sub>2</sub>-Abreinigung zum Einsatz kommen, weisen eine Oberfläche von 350 m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup> auf. Überschlägig lässt sich durch deren Einsatz die erforderliche Austauschfläche und somit die Anlagengröße im Idealfall knapp halbieren. Um jedoch zunächst die beim Versuchsbetrieb im Kraftwerk Wilhelmshaven erzielten Ergebnisse formal auf eine Anlage zur Abreinigung von 1000 m<sup>3</sup>/h zu übertragen, kommen in diesem Ansatz weiterhin VSP®-Füllkörper zum Einsatz und das Rauchgas wird in zwei Teilgasvolumenströme aufgesplittet, die in zwei redundanten Absorptionsanlagen mit je 5 Waschstufen behandelt werden.

Beim Scale-up auf Basis der in Tab. 12. für die Demonstrationsanlage angegebenen Gas- und Flüssigkeitsvolumenströme auf eine Anlage zur Behandlung von 1000 m<sup>3</sup>/h Rauchgas ergibt sich ein erforderlicher Waschmittelvolumenstrom von 52,2 m<sup>3</sup>/h (Wasser mit Kreidezusatz, wie in der Versuchsanlage im Kraftwerk Wilhelmshaven) pro Waschstufe, woraus sich bei einer Rauchgasdichte von ca. 1,37 kg/m<sup>3</sup> ein Flüssigkeitsvolumenstrom/Gasvolumenstrom (L/G - liquid to gaseous in kg/kg) von ca. 38 ergibt.

Die Förderung des Meerwassers und dessen Bereitstellung an der Absorptionsanlage bei dem für den Betrieb der Strahlpumpen erforderlichen Arbeitsdruck von 6 bis 8 bar könnte wie bei der Versuchsanlage mittels entsprechend dimensionierter Kreiselpumpe erfolgen. Zur Abschätzung des Invests und der Betriebskosten eingeholte Angebote ergaben beispielsweise die Eignung von Kreiselpumpen (MAS-DAF SPLT 150-315 oder Modo Pump XS200-520, Invest ca. 15 - 20 T€) mit maximaler Leistungsaufnahme von 250 kW. Gemäß Pumpenkennlinie beträgt die Leistungsaufnahme bei der o.g. Wassermenge von 522 m<sup>3</sup>/h (2 Anlagen x 5 Stufen x 52,2 m<sup>3</sup>/h) ca. 145 kW.

Abb. 47 zeigt eine der beiden redundanten Absorptionsanlagen mit einer Abschätzung der Ausführungsgrößen und der Stoffströme. Zu Vergleichszwecken ist in Abb. 48 die Anlagendarstellung einer aminbasierten Wäsche auf MEA-Basis mit den im Rahmen des IGF-Forschungsvorhabens „Alkalicarbonatwäsche zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung“ errechneten Prozessdaten bei Übernahme von 1000 m<sup>3</sup>/h Kraftwerksabgas dargestellt. Die kalkulierten Stoffströme wurden als Basis für eine energetische Bilanzierung der Waschverfahren

herangezogen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in den schematischen Anlagendarstellungen jeweils an den einzelnen Aggregaten eingetragen und werden im Folgenden für eine grobe Kalkulation der Verfahrenskosten verwendet. Bei der MEA-Wäsche ist aufgrund der kontinuierlichen Degradation des Waschmittels eine kontinuierliche Aufbereitung der MEA-Lösung in einem Reclaimer vorzusehen. Hierbei wurde angenommen, dass 1 % der Lösung (ca. 126 kg/h) aufbereitet werden muss. Ein Teil des Waschmittels wird kontinuierlich ausgeschleust und muss ersetzt werden (bleed and feed: 3,3 kg/h). Beim Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren wird in Analogie zu den Bedingungen bei der Versuchsdurchführung im Kraftwerk Wilhelmshaven lediglich eine Startbefüllung des Vorlagebehälters von 18 t Kreidesuspension (3,6 t Kreide, bei 20 %iger Kreidesuspension) angenommen. Die im Abschlussbericht des Vorgängerprojektes durchgeführten Berechnungen zur Kalksteinlöslichkeit in Wasser zeigen eine Abhängigkeit dieser Größe vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck [13, pp. 106-107]. Unter Berücksichtigung des über die fünf Waschstufen abnehmenden CO<sub>2</sub>-Partialdrucks ergibt sich unter der Voraussetzung des Wiedereinsatzes von nicht in Lösung gegangener Carbonatmasse ein Kalksteinmehl- bzw. Kreideverbrauch von ca. 100 kg/h.

Verfahrenstechnische Bewertung und Kosten-Nutzen Abschätzung

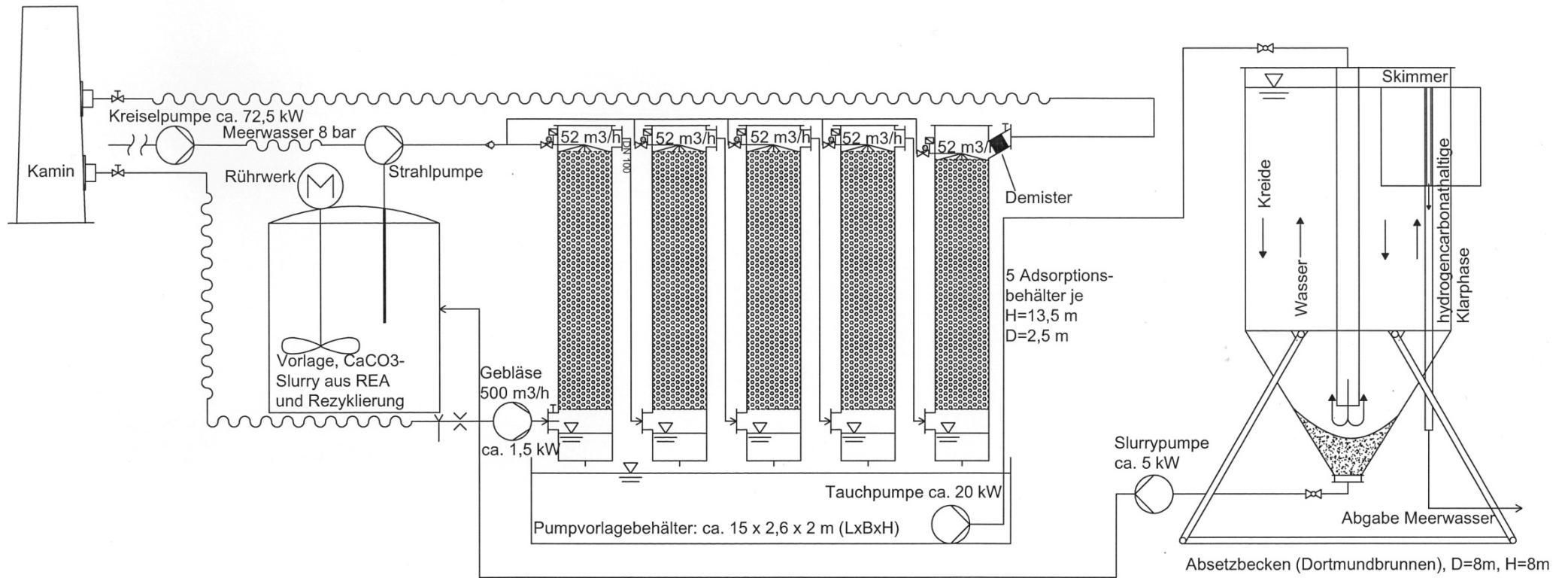


Abb. 47: Schematische Darstellung einer von zwei redundanten CO<sub>2</sub>-Absorptionsanlagen zur Abreinigung von 1000 m<sup>3</sup>/h Kraftwerksabgas

Verfahrenstechnische Bewertung und Kosten-Nutzen Abschätzung

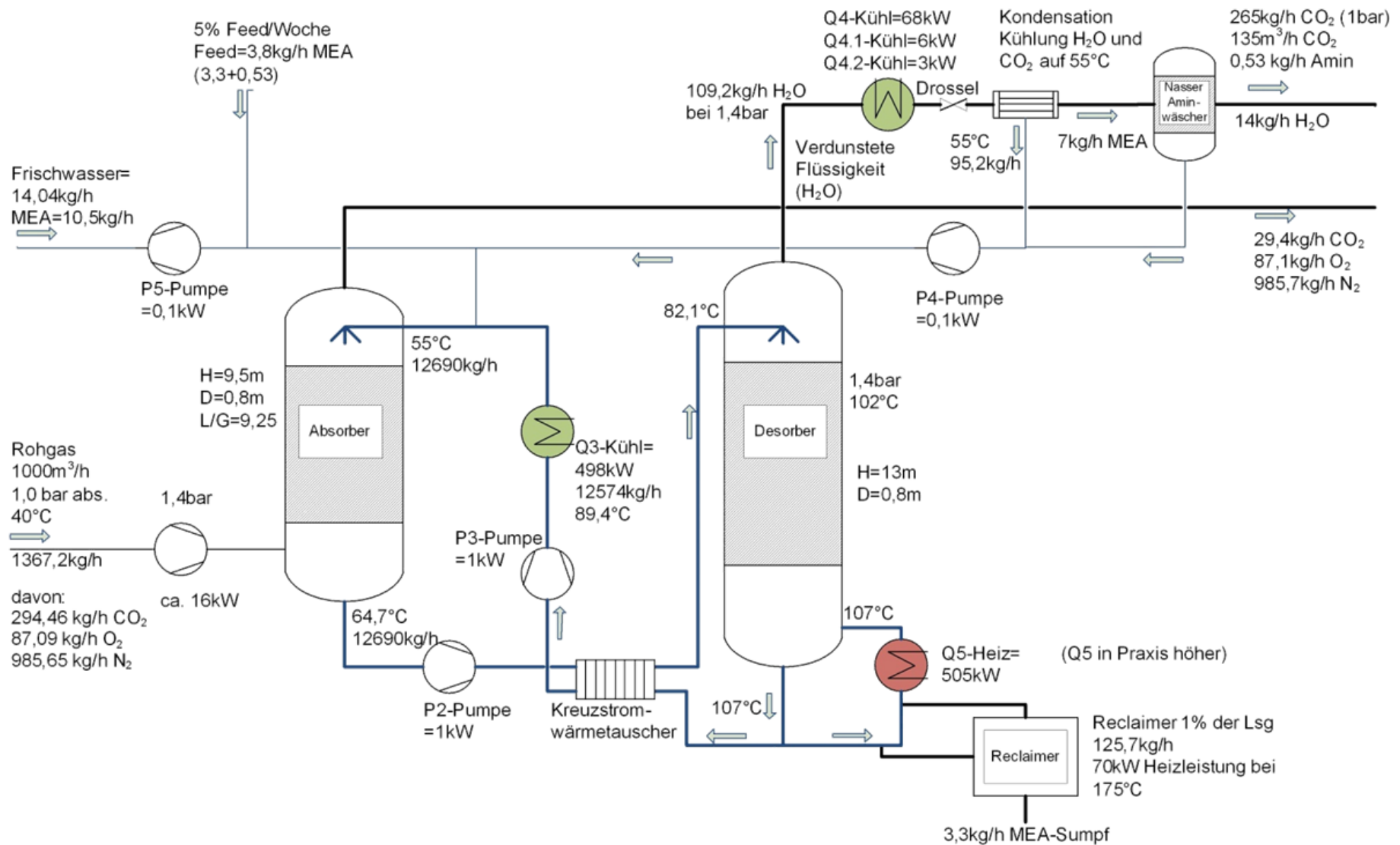


Abb. 48: Schematische Darstellung einer CO<sub>2</sub>-Wäsche auf MEA-Basis mit errechneten Prozessdaten bei Übernahme von 1000 m<sup>3</sup>/h Kraftwerksabgas

Durch das gewählte Verfahrenskonzept mit Rückführung von nicht in Lösung gegangener Kreide oder Kalksteinmehl aus dem Dortmundbrunnen in den Vorlagebehälter wird der Wiedereinsatz der nicht in Lösung gegangenen Carbonatmasse sichergestellt. Unter Berücksichtigung von beim Handling und der Rezyklierung auftretenden Verlusten wird der Gesamtverbrauch in den beiden redundanten Anlagenteilen mit insgesamt 220 kg/h abgeschätzt. Die Kosten für Kalksteinmehl liegen bei ca. 25 €/t. Sowohl bei der Aminwäsche als auch beim Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren wird ein Austausch der gesamten Waschmittelbefüllung nach einem Jahr Betriebszeit angenommen.

Die oben getroffenen Annahmen führen zunächst zu der in der linken Spalte von Tab. 13 dargestellten Abschätzung der Betriebskostenanteile für das Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren, das in diesem Fall für den Betrieb mit einer Kreidesuspension berechnet wurde. Zum Vergleich sind in der rechten Spalte die Kosten der in Abb. 48 skizzierten MEA-basierten Wäsche gegenübergestellt. Diese Kalkulation wurde im Rahmen des im Zeitraum 2008 bis 2010 durchgeführten IGF-Forschungsvorhabens „Alkalicarbonatwäsche zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung“ aufgestellt und für den hier vorgenommenen Vergleich mit aktualisierten Kostenanteilen an die heutigen Verhältnisse angepasst.

Die Abschätzung der Investitionskosten erfolgte bei der Aminwäsche aufgrund von Erfahrungswerten und beinhaltet die typischen Kosten für die technischen Komponenten wie Absorber, Desorber, Wärmetauscher, Pumpen, Verdichter, Rohrleitungsbau, Steuerung und Regelung etc. Schwieriger ist die Abschätzung der Investitionskosten für die Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschanlage, da es sich um ein neues Konzept handelt, bei dem Erfahrungswerte nur bzgl. einzelner Komponenten vorliegen.

Bei der Aminwäsche führen die getroffenen Annahmen in Verbindung mit Praxiswerten der IUTA-Technikumsanlage (u. a. Annahme einer Austauschbeladung von 0,2 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA bei einer 5 molaren MEA-Lösung) zu einem Waschmittelvolumenstrom in Höhe von ca. 12.700 kg/h MEA-Lösung (L/G-Verhältnis: 9,25). Da der Waschmittelvolumenstrom der MEA-Wäsche nur einen Bruchteil (1/41) des für die Carbonatwäsche benötigten Volumenstroms ausmacht, werden sich für die Aminwäsche wesentlich kleinere Reaktorbaugrößen ergeben. Auf der anderen Seite sind die Anforderungen, die an eine Anlage zur Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche zu stellen sind, wesentlich geringer als bei einer Aminwäsche. Aufgrund des Betriebs bei einem Temperaturniveau > 100 °C (Desorber) und der Verwendung korrosiv wirkender Lösemittelbestandteile (Amine) sowie ggf. unter Druck ist die Aminwäsche zwingend auf metallische Konstruktionswerkstoffe mit verhältnismäßig großen Wandstärken angewiesen. Beim Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren sind bis auf die wasserdruckbeaufschlagten Rohrleitungen für die Zuleitung der Waschsuspension zu den Absorptionsbehältern keine erhöhten Anforderungen hinsichtlich Druck, Temperatur oder Korrosionsbeständigkeit an die Anlagenkomponenten zu stellen. Es ist daher möglich, wie bei der Demonstrationsanlage, bei der die Absorptionsbehälter und die Strahlpumpe aus thermoplastischen Kunststoffen und der Dortmundbrunnen aus GFK (glasfaserverstärktem Kunststoff) gefertigt wurden, kostengünstige Konstruktionswerkstoffe für den Bau der Anlage zu verwenden. Bei den darüber hinaus benötigten peripheren Anlagenkomponenten handelt es sich überwiegend um Pumpen und Gebläse, die, wie diesbzüglich eingeholte Angebote zeigen,

kalkulatorisch eine untergeordnete Rolle spielen (für 1000 m<sup>3</sup>/h-Anlage insgesamt ca. < 50 T€).

Im Rahmen des o.g. bis 2010 durchgeführten IGF-Vorhabens wurden die Investitionskosten der in Abb. 48 dargestellten Aminwäsche-Anlage auf ca. 950 T€ veranschlagt. Unter Berücksichtigung einer jährlichen Preissteigerung von durchschnittlich 2%, wären die heutigen Investitionskosten mit ca. 1300 T€ zu veranschlagen.

Für eine erste Abschätzung der Investitionskosten des Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens bietet es sich an, das Kapazitätsverfahren heranzuziehen, das den Scale-Up Faktor einer bestehenden Anlage zu der neu zu errichtenden Anlage berücksichtigt und welches insbesondere für Kostenabschätzungen in frühen Planungsphasen Verwendung findet. Das Verfahren kann sowohl für Anlagenkomponenten, als auch für ganze Anlagen genutzt werden. Die mathematische Beziehung zeigt Gleichung (27).

$$C_2 = C_1 \cdot \left( \frac{Q_2}{Q_1} \right)^X \quad (27)$$

(mit C<sub>2</sub> = neue Kosten der Kapazität Q<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> = alte Kosten der Kapazität Q<sub>1</sub> und X = Degressionskoeffizient) [50] [51]

Neben den direkten Kosten für den Bau der Demonstrationanlage, sind bei der Bewertung der Investitionskosten der Kapazität Q<sub>1</sub> auch die Kosten für Anlagenteile einzubeziehen, die durch das Uniper Kraftwerk Wilhelmshaven zur Verfügung gestellt wurden. Unter zusätzlicher Berücksichtigung dieser Anlagenkomponenten ergeben sich die Investitionskosten der Demonstrationsanlage zu ca. 90 T€.

Die beschriebene Methode nach dem Kapazitätsverfahren wird oft als 0,6 oder 0,7 Regel bezeichnet, da der arithmetische Mittelwert der Exponenten bei 0,6 für Equipment und 0,7 für ganze Anlagen liegt [51]. Für die Kostenabschätzung beim Up-Scaling der Demonstrationsanlage auf eine Anlage zur Behandlung von ca. 1.000 m<sup>3</sup>/h wird an dieser Stelle - unter Berücksichtigung eines Sicherheitszuschlags - ein Degressionskoeffizient von X=0,8 angesetzt. Unter Berücksichtigung aller Anlagenkomponenten ergäbe sich damit aus (27) eine Investitionssumme von ca. 880 T€.

Der in Tab. 13 durchgeführte rein formale Vergleich ergibt, dass das Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren auch bei Einsatz von Kreide als waschaktive Substanz unter Berücksichtigung der Investitions- und Betriebskosten zu einem Kostenvorteil von ca. 40 % gegenüber einem aminbasierten Waschverfahren führt. Dies ist vorrangig auf den Wärmebedarf in der Desorptionsstufe, den Kältebedarf zur Rückkühlung des Waschmittels sowie den Entsorgungskosten für das toxische Waschmittel zurückzuführen. Zu einem weiteren Kostenvorteil führt, trotz der insgesamt größer bauenden Anlage, der mögliche Einsatz günstigerer Konstruktionswerkstoffe aufgrund der geringen thermischen und mechanischen Beanspruchung der Anlage.

	<b>Carbonatwäsche 1.000 m<sup>3</sup>/h-Anlage</b>	<b>MEA-Wäsche 1.000 m<sup>3</sup>/h-Anlage</b>
Kosten Strom /m <sup>3</sup> Abgas	0,01520 €	0,00144 €
Kosten Wärme /m <sup>3</sup> Abgas	0,00000 €	0,01752 €
Kosten Kühlung/m <sup>3</sup> Abgas (Wasserkühl. bis 25°C)	0,00000 €	0,01035 €
<b>Summe Energiekosten/m<sup>3</sup></b>	<b>0,01520 €</b>	<b>0,02931 €</b>
Kosten Waschmittel /m <sup>3</sup> Abgas (jährl. Ersatz)	0,000011 €	0,00095 €
Kosten Waschmittelergänzung /m <sup>3</sup> Abgas	0,00550 €	0,00529 €
Entsorgungskosten Waschmittel /m <sup>3</sup> Abgas	0,00000 €	0,00220 €
<b>Summe Betriebsmittel/m<sup>3</sup></b>	<b>0,00551 €</b>	<b>0,00844 €</b>
Geschätzte Investkosten	880 T€	1.300 T€
Abschreibung: 10 Jahre linear	88.000 €	130.000 €
Instandhaltung/Wartung (5 % von Invest/a)	4.400 €	6.500 €
Sonstige Betriebskosten (2 % von Invest/a)	1.800 €	2.600 €
<b>Summe Investkosten/m<sup>3</sup></b>	<b>0,01177 €</b>	<b>0,0179 €</b>
<b>Gesamtkosten/m<sup>3</sup> (8000 h/a)</b>	<b>0,0325 €</b>	<b>0,0551 €</b>

Tab. 13: Betriebskosten für CO<sub>2</sub>-Wäschen mit Kreide bzw. MEA

Die oben durchgeführte Kalkulation bezieht sich auf eine behandelte Abgasmenge von 1.000 m<sup>3</sup>/h. Betrachtet man die Kosten für die Abscheidung von einer Tonne CO<sub>2</sub> ist das Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren noch immer günstiger als die Aminwäsche, der Kostenvorteil geht allerdings auf ca. 11 % zurück. (258 €/t CO<sub>2</sub> bei Anwendung der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche bzw. 290 €/t CO<sub>2</sub> bei der Abscheidung mittels MEA-Wäsche). Ursächlich hierfür ist der unter den Bedingungen der Versuchsdurchführung mit der Demonstrationsanlage durchschnittlich erzielte CO<sub>2</sub>-Abreinigungsgrad von ca. 53 % gegenüber dem für ausgereifte Aminwäschen angenommenen Abscheidegrad von ca. 80 %.

Wie in diesem Kapitel eingangs erwähnt, beruht diese erste Kalkulation auf der strikten Übertragung der erzielten Ergebnisse unter den Betriebsbedingungen bei der Versuchsdurchführung im Kraftwerk Wilhelmshaven. In Kapitel 4.8.1, in dem die Ergebnisse des Praxisbetriebs diskutiert werden, werden die bei der Versuchsdurchführung aufgetretenen Hemmnisse aufgezeigt. Als wesentliche Abweichungen gegenüber einer als optimal zu betrachtenden Betriebsführung wurden der Einsatz von Kreide statt Kalksteinmehl, die nicht ausreichende Verweilzeit in der Absorptionsanlage sowie die zu geringe Menge des Zusatzes an waschaktiven Komponenten erkannt. Während der letztgenannte Punkt, aufgrund der Verwendung von (ionenstarkem) Meerwasser keinen nennenswerten Einfluss auf die Performance des Versuchswäschers hatte, ist von einer erheblichen Minderung der CO<sub>2</sub>-Abreinigungsleistung durch die beiden erstgenannten Faktoren auszugehen.

In Kapitel 4.8.1 wurde ebenfalls gezeigt, dass bei Verwendung von Kalksteinmehl - als der ursprünglich zur Verwendung eingeplanten waschaktiven Substanz – der Abreinigungsgrad über den unter Einsatz von Kreide erzielten CO<sub>2</sub>-Reinigungsgraden liegt. Es ist somit

davon auszugehen, dass durch den Einsatz von Kalksteinmehl als waschaktive Substanz die in Tab. 12 aufgeführte durchschnittliche CO<sub>2</sub>-Minderung bei ansonsten konstanten Betriebsparametern noch wesentlich gesteigert werden kann. Eine überschlägige Berechnung, die auf den diesbezüglichen Ergebnissen des Vorgängerprojekts beruht, führt beim durchgeführten Betriebskostenvergleich zu einer Kostensenkung auf 163 € pro Tonne abgeschiedenes CO<sub>2</sub> und damit zu einem weiter steigenden Kostenvorteil gegenüber einer MEA basierten Aminwäsche (290 €/t CO<sub>2</sub>).

Einen ebenfalls großen Einfluss auf den Wirkungsgrad der CO<sub>2</sub>-Abreinigung hat die Verweilzeit des Rauchgases in den Absorptionskolonnen. In Kapitel 4.8.1 wurde gezeigt, dass bei der Versuchsdurchführung im Kraftwerk Wilhelmshaven durchschnittlich nur etwa 60 % der Alkalinität erreicht werden konnte, die sich nach ca. zwei Stunden Versuchsbetrieb (Kreislaufführung) einstellte. Dies zeigt auf, dass durch eine weitere Optimierung der Verfahrenstechnik, die insbesondere auf die Erhöhung der Verweilzeit des Rauchgases im Wäschersystem ausgerichtet sein sollte, noch erhebliches Potenzial zur Steigerung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung besteht. Konstruktive Möglichkeiten zur Erhöhung der Verweilzeit bei konstanter Baugröße sind beispielsweise durch den Austausch der in den Absorptionskolonnen verwendeten Füllkörper gegen die oben bereits erwähnten strukturierten Packungen gegeben.

Die für die beiden Waschverfahren zu Vergleichszwecken kalkulierten Kosten gelten lediglich für den Maßstab 1000 m<sup>3</sup>/h Rauchgas. Bei Großanlagen gehen diese Kosten deutlich zurück. So werden für ausgeführte Kraftwerke, die Abgasströme in einer Größenordnung von ca. 1 bis 2 Millionen Nm<sup>3</sup>/h produzieren, in der Literatur die Kosten für die Abscheidung von 1 t CO<sub>2</sub> aus dem Kraftwerksabgas mittels MEA-Wäsche mit ca. 30 bis 70 €/t CO<sub>2</sub> abgeschätzt [52]. Aufgrund der Struktur der Kostenanteile bei der Carbonatwäsche - mit vergleichsweise günstigen Betriebskosten - ist davon auszugehen, dass der Kostenvorteil gegenüber der aminbasierten Wäsche beim Hochskalieren auf die Anlagengröße ausgeführter Kraftwerke noch deutlich ausgeprägter wird. Aufgrund der großen Wassermengen ist der Kostenvorteil des Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens in der dargestellten Form allerdings nur für küstennahe Standorte oder bei Vorliegen vergleichbarer Bedingungen bzgl. der Verfügbarkeit von Wasser gültig. Bei küstenfernen Anlagestandorten müssten zusätzlich die Kosten für Meerwasserpipelines und Pumpstationen berücksichtigt werden. In welchem Verhältnis diese Zusatzkosten zu den hier ebenfalls nicht berücksichtigten Kosten für die beim CCS-Verfahren benötigten CO<sub>2</sub>-Pipelines und Pumpstationen zum Transport und zur Verpressung des CO<sub>2</sub> im Untergrund sowie zusätzlich notwendigen Emissionsminderungsmaßnahmen stehen und ob das Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren auch an küstenfernen Standorten die wirtschaftlichere Alternative darstellen würde, bedarf einer gesonderten Untersuchung.

## **7 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens für kmU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten**

Die Forschungsergebnisse des IGF Vorhabens 18560 N bieten branchenübergreifend eine Vielzahl von Perspektiven und Chancen zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit und Erschließung neuer Absatzmärkte für kleine und mittelständische Unternehmen. Bevorzugt profitieren zunächst die Wirtschaftszweige der Produktion und Rohstoffe und Materialien (Kalkindustrie) von den Ergebnissen, aber auch die Bereiche Verfahrens- und Umwelttechnik sowie der Anlagen- und Maschinenbau können einen erheblichen Nutzen aus dem neu entwickelten Anlagen- und Verfahrenskonzept der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche ziehen. In diesen Wirtschaftszweigen sind zahlreiche kmU tätig und sehr an der Erweiterung Ihres Portfolios um neue Verfahrenstechniken zur CO<sub>2</sub>-Minderung interessiert. Aufgrund der grundsätzlich vorhandenen guten Skalierbarkeit der Versuchsanlage und des Anlagenkonzepts sind die Ergebnisse des Forschungsvorhabens dabei gleichermaßen für kleine wie für große CO<sub>2</sub>-Emittenten anwendbar. Auch aus diesem Grund ist das Konzept weit über die getestete Nutzung an Großkraftwerken hinaus anwendbar. Es eignen sich eine Vielzahl an Industriezweigen und CO<sub>2</sub>-Punktquellen, da das Konzept sowohl mit sehr variablen Mengen von CO<sub>2</sub> im Abgas als auch mit nahezu jeglicher Art von CO<sub>2</sub>-haltigem Rauchgas anwendbar ist. Hierbei sei vor allem auch die Kopplung mit BHKWs zu nennen, wie sie beispielsweise auf/in Kläranlagen, Biogasanlagen, Gartenbaubetrieben, Deponien, Krankenhäusern, Schwimmbädern und vielen weiteren Industriesparten eingesetzt werden. Die Skalierbarkeit des CO<sub>2</sub> Wäschers, aber auch die mögliche Modulbauweise, z.B. als Container-Lösung, erweitert ebenfalls das Einsatzgebiet und somit die kmU-Absatzmärkte oben genannter profitierender Sparten.

Der innovative Beitrag des IGF Forschungsprojektes 18560N liegt in dem neuen Ansatz einer CO<sub>2</sub>-Minderungsstrategie, die nicht auf die Einlagerung von überschüssigem CO<sub>2</sub> setzt, sondern ein Verfahren anstrebt, welches das CO<sub>2</sub> in eine natürlich vorkommende, umweltneutrale Substanz umwandelt (Carbonathärte), die in Form von pufferstarken Wässern in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf zurückgeführt oder in nachfolgende Produktionsprozesse eingebunden werden kann. Neben dem positiven Aspekt der Vermeidung der kritisch gesehenen CO<sub>2</sub>-Speicherung (CCS) lassen die Ergebnisse des Projektes den Schluss zu, dass das neue Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren - über die CO<sub>2</sub>-Minderung von Kraftwerksabgasen hinaus - geeignet ist, der Versauerung von Gewässern entgegenzuwirken. Hierbei sind nahezu sämtliche aquatische Systeme, wie Seen, Flüsse aber auch das Meer denkbar. Ebenso kann die Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche eine Prozesstabilisierung der Wässer auf Kläranlagen bewirken und zur Seensanierung (versauerte Seen) eingesetzt werden.

Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens ist, dass - im Gegensatz zur CCS-Technologie - beim Carbonat-CO<sub>2</sub>-Waschverfahren keine umwelttechnisch bedenklichen Substanzen eingesetzt werden. Des Weiteren ist der einfache und energetisch günstige Verfahrensablauf positiv herauszustellen. Im Gegensatz zu den CCS-Verfahren, bei denen das vom Waschmedium im Absorber aufgenommene Kohlendioxid unter Zufuhr großer Mengen an Wärmeenergie im Desorber wieder abgetrennt wird, verbleibt das CO<sub>2</sub>

Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens für kmU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

als  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  nach der Carbonatwäsche stabil im mineralisierten Wasser und wird als natürlicher Wasserbestandteil zurück ins Meer oder ein beliebiges Gewässersystem geleitet. Für die Wäsche ist lediglich (Meer-)Wasser, Kalksteinmehl und Pumpenenergie erforderlich. Auch die Energie zur Verpressung des  $\text{CO}_2$  im Untergrund entfällt.

Das Carbonat- $\text{CO}_2$ -Waschverfahren kann zudem die Grundlage für weitere innovative umwelt- und biotechnologische Verfahren im Bereich der Kreislaufführung von Kohlenstoff bilden. Es kann maßgeblich zur Reduktion von  $\text{CO}_2$ -Emissionen in nahezu allen Industriezweigen beitragen und dem Klimawandel entgegenwirken. Somit haben die Ergebnisse auch einen großen sozio-ökonomischen Aspekt.

### Ausblick:

Aus den Erkenntnissen des AiF-Forschungsvorhabens 18560 N ergeben sich, neben den zunächst im Antrag angedachten Einsatzmöglichkeiten der Carbonat- $\text{CO}_2$ -Wäsche, vielfältige neue Anwendungsbereiche. Diese können den Fokus sowohl auf der  $\text{CO}_2$ -Emissions-Reduktion als auch auf der gezielten Puffererhöhung des prozessierten Wassers haben oder beide Aspekte kombinieren. Das oberste Ziel sollte darin bestehen vorhandene Kreisläufe zu schließen.

Als Anwendungsfelder mit dem Fokus der Einleitung stark gepufferter Wässer ergeben sich vor allem:

- Sanierung, Stabilisierung und Pufferung von versauerten (Tagebau-) Seen
- Prozessstabilisierung auf Biogasanlagen und Klärwerken
- Pufferung und Stabilisierung von schwach gepufferten Flüssen
- Erhöhung der Selbstreinigungskapazität von eutrophierten Seen
- Erhöhung der Produktion bei Muschel- und Fischzucht

Die Carbonat- $\text{CO}_2$ -Wäsche lässt sich zur Durchführung dieser Anwendungen mit Industrieanlagen bzw.  $\text{CO}_2$ -Punktquellen verschiedenster Größenordnungen koppeln. Der Einsatz von Blockheizkraftwerken (BHKWs) in sämtlichen Industriesparten und Wirtschaftszweigen nimmt immer weiter zu. Diese ließen sich z.B. mit der erforschten Technologie koppeln, wobei kleinere BHKWs Abgasmengen produzieren, die in etwa denen der in der Versuchsanlage des AiF-Vorhabens eingesetzten Mengen entsprechen. Generell sind jedoch prinzipiell alle  $\text{CO}_2$ -Punktquellen für den Einsatz der Carbonat- $\text{CO}_2$ -Wäsche denkbar, an denen das limitierende Element Wasser in ausreichender Menge (je nach Anlagengröße) vorhanden ist und vorzugsweise in einer Kreislaufführung eingesetzt werden kann.

Es existiert bereits die konkrete Projektidee die Carbonat- $\text{CO}_2$ -Wäsche an versauerten Tagebauseen in der Lausitz anzuwenden und die Technologie mit starkem Fokus auf der Gewässersanierung zu optimieren und zu erforschen. Das im AiF-Vorhaben 18560 N erstellte Modell wurde zur Untersuchung der Auswirkungen bei der Einleitung von Waschwasser in marine Systeme entwickelt und kann deshalb nur bedingt verwendet werden, um die Auswirkungen von prozessierten, stark gepufferten Wasser auf limnische Systeme zu untersuchen, da sich die Wasserchemie von marinen und limnischen Systemen stark unterscheiden. Aufgrund des geringeren Salzgehaltes sind z.B.

Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens für kmU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Reaktionskonstanten nicht mehr gültig. In stark versauerten Tagebauseen ist nicht mehr nur das Carbonatsystem für die Pufferung verantwortlich, sondern auch die Aluminium- oder Eisenspezies (Abb. 49). Diese Systeme müssten in das Modellsetup integriert werden, um verlässliche Aussagen über die pH-Entwicklung und die dauerhafte Pufferung verbunden mit einer Stabilisierung eines Sees treffen zu können.

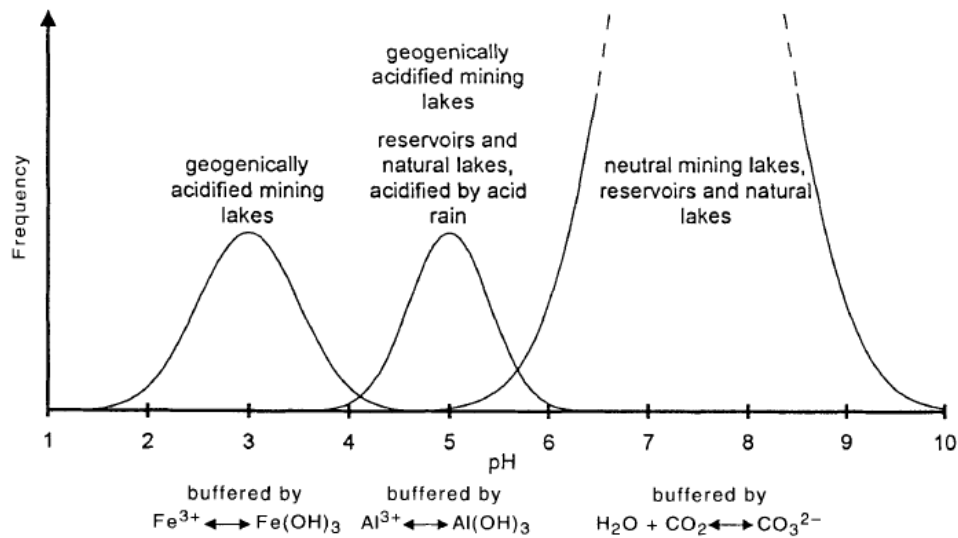


Abb. 49: Häufigkeitsverteilung von deutschen Seen mit unterschiedlichen pH-Werten [53].

Auch wenn der Fokus bei diesen Anwendungsfeldern auf der Nutzung des erzeugten gepufferten Wassers liegt, nimmt sich das Verfahren der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche weiterhin der Problematik der CO<sub>2</sub>-Emissionen und somit der globalen Herausforderung des Klimawandels an.

## 8 Darstellung des durch die Förderung erzielten Ergebnisses im Einzelnen mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

AP	Teilziel lt. Antrag	Erwartete Ergebnisse	Erzielte Ergebnisse
1	Bestimmung der Sorptions- und Lösekinetik des Systems Kalksteinmehl-Wasser-CO <sub>2</sub> mittels eines modifizierten Schlaufenreaktors	Intensive Durchmischung der Reaktionspartner, homogene Verteilung und hohe Stoffaustauschraten; Stoffkoeffizienten ermittelt, Reaktionsdauer bestimmt bis pH Gleichgewicht erreicht ist; Bestimmung der idealen Menge der Zugabe von Kalksteinmehl	Experimente zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Steigerung des Gasdurchsatzes zunimmt.  Suspension: Beste Ergebnisse bei Zugabe von 30 g/l CaCO <sub>3</sub> /Kalksteinmehl zum Wasser  Reaktionsgleichgewichte stellen sich nach etwa 5-8 Minuten ein, was als ideale Reaktionszeit definiert wurde
	Optimale Auslegung der kaskadierten Wäscheranlage für die Praxisversuche	Bestimmung der idealen Parameter und Verhältnisse von Gas-Volumenstrom, Wasserdurchsatz; idealer Menge an gelöstem CaCO <sub>3</sub>	Parameter wurden bestimmt, um kaskadierten Wäscher, Vorlagebehälter, Pumpengrößen (Strahlpumpe und Tauchpumpe) und Volumenströme (Gas/Wasser) zu bestimmen und mobile Versuchsanlage auszulegen und herzustellen.  Rauchgasvolumen: 200 Nm <sup>3</sup> /h  Wasserdurchsatz: 30 m <sup>3</sup> /h
2	Konstruktion der mobilen Demonstrationsanlage in Kaskadenbauweise (5 Absorber)	Absorberhöhe 1,5 - 2 m  Durchmesser: 0,15 - 0,25 m  5 Absorber  Mobilität durch Bauweise im Rahmen	Absorberhöhe 1,9 m (Füllkörperschüttung 1,5 m)  Durchmesser 0,24 m, 5 Absorber  Realisierung einer mobilen Versuchsanlage in Kaskadenbauweise unter Verwendung kostengünstiger, thermoplastischer Kunststoffe
	CO <sub>2</sub> Abscheiderate bis zu 80 %	Abscheideraten zwischen 50 - 80 %	Abscheideraten zwischen 50 – 70 % bei Verweilzeiten $\tau > 24$ s, durchschn. Abscheidung 53 % bei 58 m <sup>3</sup> /h

Darstellung des durch die Förderung erzielten Ergebnisses im Einzelnen mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

3	Modelldefinition der Randbedingungen	<p>Geochemische Charakterisierung des Küstenabschnitts um die Einleitestelle</p> <p>Aufnahme von natürlich vorkommenden Einträgen</p>	<p>Da der entsprechende Küstenabschnitt bereits gut untersucht ist, wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um den Status quo des Küstenabschnitts und die Größenordnung von natürlichen Eintragungsmengen zu ermitteln.</p> <p>Sowohl durch Flüsse und Siele, als auch durch unterirdische Grundwassereinträge werden große Mengen an Kohlenstoff und Alkalinität in das System eingetragen.</p>
4	Validierung der Demonstrationsanlage	<p>Überwachung der Entwicklung von Parametern des Carbonatsystems während des Betriebs</p> <p>Analyse der wässrigen Lösung und der abgesetzten Kreide auf umweltrelevante Komponenten</p>	<p>Bei Betrieb der Demonstrationsanlage stieg die Alkalinität des eingesetzten Wassers stark an, was die erfolgreiche Reaktion des CO<sub>2</sub> mit der Kreide bestätigt. Diese Reaktion konnte bei Kreislaufversuchen, also mehrfacher Behandlung von bereits prozessiertem Waschwasser, noch deutlich gesteigert werden.</p> <p>Im anfallenden Waschwasser und der abgesetzten Kreide konnten keine Stickstoff-Spezies oder Spurenelemente in umweltrelevanten Konzentrationen festgestellt werden.</p>
5	Analyse der ökologischen Auswirkungen	<p>Ausgasverhalten von CO<sub>2</sub></p> <p>Veränderungen des Carbonatsystems durch Einleitung von Waschwasser</p> <p>Literaturrecherche Einleitung in limnische Systeme</p>	<p>Ob CO<sub>2</sub> im Meerwasser gelöst bleibt oder in die Atmosphäre abgegeben wird, hängt im Wesentlichen von den vorherrschenden Konzentrationsunterschieden zwischen Wasser und Atmosphäre sowie der Umgebungstemperatur ab.</p> <p>Das bei Betrieb der Demonstrationsanlage entstehende Waschwasser wird bei einer Einleitung in die Jade so stark verdünnt, dass die Carbonatchemie kaum verändert wird und keine negativen Auswirkungen auf das Ökosystem zu erwarten sind. Ein Großteil des eingeleiteten Kohlenstoffs bleibt über den simulierten Zeitraum von einem Jahr im Meer gespeichert.</p>

Darstellung des durch die Förderung erzielten Ergebnisses im Einzelnen mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

			Da sich die Wasserchemie von marinen und limnischen Systemen stark unterscheiden, kann das hier entwickelte Modell nur für das marine System angewendet werden. Um konkrete Aussagen über eine Einleitung von Waschwasser in limnische Systeme treffen zu können, muss der Chemie-Teil im Modell ausgetauscht werden.
6	Quantifizierung und Bewertung des entwickelten Verfahrens (technische, wirtschaftliche Machbarkeit)	Abschätzung der technischen und wirtschaftlichen Realisierbarkeit des Carbonat-CO <sub>2</sub> -Verfahrens	Die Funktionsfähigkeit der unter Verwendung kostengünstiger Konstruktionswerkstoffe hergestellten Demonstrationsanlage wurde im Praxisbetrieb im Uniper Kraftwerk Wilhelmshaven nachgewiesen.  Der formale Vergleich zwischen einer MEA basierten Aminwäsche und dem neuen Carbonat-CO <sub>2</sub> -Waschverfahren (jeweils im Maßstab zur Behandlung von 1000 m <sup>3</sup> /h Rauchgas) ergibt wirtschaftliche Vorteile für das letztgenannte Verfahren. Aufgrund niedriger Betriebskosten des Carbonat-CO <sub>2</sub> -Waschverfahrens ist davon auszugehen, dass der Kostenvorteil gegenüber der aminbasierten Wäsche beim Hochskalieren auf die Anlagengröße ausgeführter Kraftwerke noch deutlich ausgeprägter wird.
	Bewertung der ökologische Auswirkungen	Bewertung der in AP 5 erzielten Ergebnisse; positive und potentiell negative Auswirkungen auf das Ökosystem	Einleitungen in Größenordnung der Demonstrationsanlage stellen kein Risiko für das untersuchte Ökosystem dar. Bei Hochskalierung auf die Abreinigung eines gesamten Kraftwerks ist ggf. mit negativen Auswirkungen (lokale pH-Wert Verringerung) und Veränderungen mit unbekanntem Folgen (DIC- bzw. ALK-Erhöhung) zu rechnen. Positive Auswirkungen (pH-Wert Anhebung), begleitend mit noch zu untersuchenden Folgen durch die DIC- bzw. ALK-Erhöhung, können bei z.B. teilweiser Entgasung des Waschwassers erzielt werden.

Darstellung des durch die Förderung erzielten Ergebnisses im Einzelnen mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

	Bewertung der rechtlichen Situation bzgl. der Einleitung	Rechtlich verbindliche Aussage über die Genehmigung der Einleitung	Aufgrund der Situation, dass das mineralisierte Wasser ohne weitere Schritte der Genehmigung ins Kraftwerksabwasser eingeleitet wurde, wurde diese Fragestellung nicht weiter verfolgt
--	--	--	--

## Verwendung der Zuwendung

### 9 Verwendung der Zuwendung

Für das Projekt wurden drei ausgabenneutrale Verlängerungen um insgesamt 11 Monate beantragt. Das Projektende hat sich damit vom 30.06.2017 auf den 31.05.2018 verschoben. Die ausgabenneutralen Verlängerungen wurden hauptsächlich aufgrund von schwierigen klimatischen Bedingungen (Dauerfrost) während Teilen der Praxisversuche sowie wiederkehrenden, außerplanmäßigen Kraftwerksstillständen notwendig.

Im Jahr 2018 wurden im Rahmen der ausgabenneutralen Verlängerung die Projektarbeiten an Arbeitspaket 4 (Validierung), Arbeitspaket 5 (Ökologische Auswirkungen) und Arbeitspaket 6 (Bewertung) abgeschlossen. Dies umfasste auch drei Messkampagnen am Kraftwerk im März, April und Mai 2018.

Die von den drei Forschungseinrichtungen aufgewendeten Mannmonate und entsprechende Verwendung der Zuwendung von 2015 bis 2017 kann den folgenden Tabellen entnommen werden:

#### Forschungsstelle 1:

##### 2015:

<b>Forschungsstelle 1 – FG:</b>	<b>Quartal</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
<b>Arbeitsschritte</b>		01/15- 03/15	04/15- 06/15	07/15- 09/15	10/15- 12/15
Projektkoordination und -verwaltung		X	X	X	X
<b>Versuchsdurchführung</b>					
Auslegung des modifizierten Schlaufenreaktors		X			
Ausarbeitung eines Versuchsprogramms		X	X		
Durchführung von Schlaufenreaktor-Versuchen				X	X
<b>Dazu benötigt und eingesetzt:</b>					
1 Ang. mit wiss. Ausb. Dr. HPA A		1,5	1,5	1,5	1,5
1 Ang. mit staatl. Abschl. Labor./Techn.		0,0	1,5	3,0	1,5

##### 2016:

<b>Forschungsstelle 1 – FG:</b>	<b>Quartal</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
<b>Arbeitsschritte</b>		01/16- 03/16	04/16- 06/16	07/16- 09/16	10/16- 12/16
Projektkoordination und -verwaltung		X	X	X	X
Vorbereitungen/Absprachen Kraftwerk Wilhelmshaven				X	
<b>Versuche und Konzipierung des Demonstrators</b>					
Durchführung von Schlaufenreaktor-Versuchen		X	X		
Auslegung/ Konstruktion Demonstrator (Unterstützung IUTA)			X	X	
Analyse und Laborversuche mit Einsatzstoffen					X
<b>Dazu benötigt und eingesetzt:</b>					
1 Ang. mit wiss. Ausb. Dr. HPA A		1,5	1,5	1,5	1,5
1 Ang. mit staatl. Abschl. Labor./Techn.		1,5	1,5	1,5	1,5

## Verwendung der Zuwendung

2017:

<b>Forschungseinrichtung 1 – FG:</b>	<b>Quartal</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
<b>Arbeitsschritte</b>		01/17- 03/17	04/17- 06/17	07/17- 09/17	10/17- 12/17
Projektkoordination und -verwaltung		X	X	X	X
Vorbereitungen/Absprachen Kraftwerk Wilhelmshaven		X	X	X	
<b>Versuche und Konzipierung des Demonstrators (AP2)</b>					
Auslegung/ Konstruktion Demonstrator (Unterstützung IUTA)			X	X	
Analyse und Laborversuche		X	X	X	X
<b>Validierung unter Praxisbedingungen (AP4)</b>					
Betrieb der Versuchsanlage am Kraftwerk Wilhelmshaven			X	X	X
<b>Dazu benötigt und eingesetzt:</b>					
1 Ang. mit wiss. Ausb. Dr. HPA A		1,5	1,5		

## Forschungsstelle 2:

2015:

<b>Forschungsstelle 2 – IUTA:</b>	<b>Quartal</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
<b>Arbeitsschritte</b>		01/15- 03/15	04/15- 06/15	07/15- 09/15	10/15- 12/15
<b>Versuchsdurchführung</b>					
Entwurf, Auslegung und Aufbau der Laboranlage		X	X		
Mitwirkung an der Durchführung von Schlaufenreaktor-Versuchen			X	X	X
Optimierung des Schlaufenreaktors			X	X	X
Entwurfsplanung der Kalksteinwäsche-Demonstrationsanlage					X
<b>Dazu benötigt und eingesetzt:</b>					
1 Ang. m. abg. wiss. Ausbildung		1,7	1,7	1,7	1,7
1 Ang. m. staatl. Abschluss		0,8	0,8	0,8	0,8

2016:

<b>Forschungsstelle 2 – IUTA:</b>	<b>Quartal</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
<b>Arbeitsschritte</b>		01/16- 03/16	04/16- 06/16	07/16- 09/16	10/16- 12/16
Vorbereitungen/Absprachen Kraftwerk Wilhelmshaven				X	
<b>Versuche und Konzipierung des Demonstrators</b>					
Entwurf des Demonstrators		X	X		
Auslegung/ Konstruktion Demonstrator		X	X	X	
Leistungsbeschreibung, Ausschreibung, Auftragserteilung				X	
Begleitung der Bauarbeiten, Fertigung von Zubehörteilen					X
<b>Dazu benötigt und eingesetzt:</b>					
1 Ang. mit abg. wiss. Ausbildung		2,75	2,25	1,5	2,0
1 Ang. mit staatl. Abschluss		2,5	0,85	0,75	0,45

## Verwendung der Zuwendung

2017:

<b>Forschungseinrichtung 2 – IUTA:</b>	<b>Quartal</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
<b>Arbeitsschritte</b>		01/17- 03/17	04/17- 06/17	07/17- 09/17	10/17- 12/17
Vorbereitungen/Absprachen Kraftwerk Wilhelmshaven		X	X	X	X
<b>Konzipierung und Optimierung des Demonstrators (AP2)</b>					
Besichtigung der Anlage beim Hersteller, Detailengineering		X			
Aufbau der Versuchsanlage im IUTA-Technikum		X			
Ertüchtigung der Versuchsanlage		X	X		
Testbetrieb und Optimierung der Versuchsanlage im IUTA			X		
Transport, Inbetriebnahme der Versuchsanlage im Kraftwerk			X		
Anpassung und Optimierung der Versuchsanlage im Kraftwerk			X	X	X
<b>Validierung unter Praxisbedingungen (AP4)</b>					
Betrieb der Versuchsanlage im Kraftwerk Wilhelmshaven			X	X	X
<b>Dazu benötigt und eingesetzt:</b>					
1 Ang. mit abg. wiss. Ausbildung		3,05	1,45		

## Forschungsstelle 3:

2015:

<b>Forschungsstelle 3 – ICBM</b>	<b>Quartal</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
<b>Arbeitsschritte</b>		01/15- 03/15	04/15- 06/15	07/15- 09/15	10/15- 12/15
<b>Versuchsdurchführung</b>					
Datenerhebung der Modellparameter			X	X	
Kombination der Modelle/Erstellung Gitter			X	X	X
Erste Simulationsrechnungen und -boxmodelle				X	X
<b>Dazu benötigt und eingesetzt:</b>					
Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		0	2,25	2,25	6,63
Ang. mit wiss. Ausb. (Bachelor), HPA B		0	0	0	4,25

2016:

<b>Forschungsstelle 3 – ICBM:</b>	<b>Quartal</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
<b>Arbeitsschritte</b>		01/16- 03/16	04/16- 06/16	07/16- 09/16	10/16- 12/16
Vorbereitungen/Absprachen Kraftwerk Wilhelmshaven				X	
<b>Modellierung</b>					
Validierung der Hydrodynamik		X	X		
Optimierung der Parallelisierung			X	X	X
Implementierung des Gasaustauschs					X
<b>Analytik</b>					
Literaturrecherche über natürliche Eintragsmengen				X	X
Chemische Analyse von Kreide und Kühlwasser					X
<b>Dazu benötigt und eingesetzt:</b>					
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		2,5	2,75	3	3
1 Ang. mit wiss. Ausb. (Bachelor), HPA B		0	0	0,25	2,5

## Verwendung der Zuwendung

2017:

<b>Forschungseinrichtung 3 – ICBM:</b>	<b>Quartal</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
<b>Arbeitsschritte</b>		01/17- 03/17	04/17- 06/17	07/17- 09/17	10/17- 12/17
Vorbereitungen/Absprachen Kraftwerk Wilhelmshaven			X	X	
<b>Modelldefinitionen ökol. Randbedingungen (AP3)</b>					
Validierung der Hydrodynamik		X	X		
Optimierung der Parallelisierung			X	X	X
Implementierung des Gasaustauschs					X
<b>Ökol. Auswirkungen auf aquatische Systeme (AP5)</b>					
Literaturrecherche über natürliche Eintragsmengen				X	X
Chemische Analyse von Kreide und Kühlwasser					X
<b>Dazu benötigt und eingesetzt:</b>					
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		3	3	1,6	
1 Ang. mit wiss. Ausb. (Bachelor), HPA B		0,5		0,5	1,75

### Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Für das IGF-Vorhaben 18560 N wurde im Mai 2015 der Schlaufenreaktor im Wert von 6723,50 € angeschafft. Dieser war durch die Verzögerung zwischen ursprünglicher Angebotseinholung zur Antragstellung und der tatsächlichen Beschaffung teurer als die beantragten 6580 €, die jedoch trotzdem nur bei der AiF angefordert wurden.

Im Januar 2017 wurde der mobile Versuchswäscher im Wert von 50.883 € an das IUTA geliefert. Eine Anzahlung in Höhe von 50 % des Kaufpreises wurde bereits 2016 geleistet. Die Restzahlung erfolgte im Januar 2017.

### Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Im gesamten Zeitraum des Forschungsvorhabens wurden wie geplant keine Leistungen Dritter erbracht.

## **10 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die durchgeführten Arbeiten sowie die dafür aufgewandten Ressourcen waren notwendig und angemessen, da sie der im Projektantrag dargelegten Planung entsprachen und die im Arbeitsplan für den Berichtszeitraum genannten Aufgaben erfolgreich bearbeitet wurden. Für das Projekt wurde eine ausgabenneutrale Verlängerung um insgesamt 11 Monate beantragt und bewilligt. Diese wurde nötig, da es bei den Praxisversuchen am Kraftwerk in Wilhelmshaven zu wiederkehrenden, außerplanmäßigen Kraftwerksstillständen kam (siehe Anträge auf ausgabenneutrale Verlängerung und Kapitel *15.5 Anhang E: Zeiträume des Kraftwerksbetriebs und der Möglichkeit zur Versuchsdurchführung*). Die unter anderem daraus entstandenen Mehraufwendungen, die jedoch auch durch einen großen Aufwand bei der Integration der Versuchsanlage in die Strukturen des Kraftwerks verursacht wurden, wurden zum Großteil vom Kraftwerksbetreiber Uniper gedeckt. Es mussten auch deshalb keine zusätzlichen Ressourcen zur Durchführung des Vorhabens aufgewendet werden.

## 11 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### 11.1 Durchgeführte Transfermaßnahmen

Der Transfer der Forschungsergebnisse erfolgte zunächst über den intensiven Informationsaustausch im projektbegleitenden Ausschuss, dem Vertreter von Firmen aus der der Kalkindustrie, der Zementindustrie, dem Anlagenbau und der chemischen Industrie sowie den Gremien der Bundesverbände dieser Wirtschaftssparten angehörten. Der projektbegleitende Ausschuss hat während der gesamten Projektlaufzeit wie geplant halbjährig, nämlich am 14.04.2015, 27.10.2015, 20.04.2016, 20.09.2016, 03.05.17, 14.11.17 und 25.04.2018 getagt. Die Sitzung am 03.05.2017 fand im Uniper Kraftwerk Wilhelmshaven statt und war mit einer Besichtigung der Versuchsanlage sowie einer Kraftwerksführung durch den Schichtdienstleiter und weiteres technisches Personal des Kraftwerks verbunden. Zudem tagte der AK Prüftechnik am 20.05.2015 und 17.10.2017 der Ausschuss Kalk am 28.10.2015, am 02/03.11.2016 sowie am 25.10.17 und der Ausschuss Klima und Energie am 09.11.2015. Bei allen Terminen und Gremiensitzungen wurde der aktuelle Stand des Forschungsvorhabens, die bisherigen Ergebnisse, die Zielsetzung und der zukünftige Zeitplan vermittelt und diskutiert.

Auf der Jahrestagung der International Lime Association (ILA), dem internationalen Kalkverband, vom 12.-14.10.2016 in Washington D.C. wurde das Forschungsprojekt nationalen und internationalen Industrievertretern und Verbänden vorgestellt. Die Zwischenergebnisse wurden zudem am 05.11.2017 ebenfalls auf der Jahreshauptversammlung des Internationalen Kalkverbandes (ILA) in Kyoto, Japan im Rahmen eines Übersichtsvortrags über innovative Forschungsprojekte zur CO<sub>2</sub> Reduktion präsentiert.

Des Weiteren wurden die Methode der Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Wäsche und das Modell-Setup Wissenschaftlern aus dem Bereich der Meereswissenschaften vorgestellt. Dazu wurden Poster auf den Konferenzen „The Ocean in a High-CO<sub>2</sub> World“ (03.-06.05.2016, Hobart (AUS)), „ECSA 56: Coastal systems in transition“ (04.-07.09.2016, Bremen) und „ASLO 2017: From the Mountains to the Sea“ (26.2.-3.3.2017, Honolulu (USA)) präsentiert. Am ICBM wird der Fortschritt des Projekts regelmäßig im „Geochemical Seminar“ vorgestellt und fließt zusätzlich im Rahmen der Ringvorlesung „Spezielle anorganische Geochemie“ in die universitäre Lehre ein.

Eine umfassende Verbreitung der aktuellen Projektergebnisse wird auf den Internetseiten der FE sichergestellt ([www.iuta.de](http://www.iuta.de); [www.fg-kalk-moertel.de](http://www.fg-kalk-moertel.de); [www.icbm.de](http://www.icbm.de)).

Aus den Vorversuchen am Schlaufenreaktor ergab sich zudem eine Bachelorarbeit von Frau Munima Sultana mit dem Titel: *Lab scale experiments with an Air Lift Reactor for the Determination of dissolution kinetics of calcium carbonate to calcium hydrogen carbonate with H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>*. Diese wurde 30.05.2016 an der Hochschule Rhein-Waal eingereicht. Eine weitere Bachelor-Arbeit mit dem Titel: *Aufbau, Inbetriebnahme und Entwicklung einer Mobilwaschanlage des Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens* wurde von Florian Schmitt angefertigt und an der Hochschule Niederrhein am 11.07.2017 eingereicht. Die Ergebnisse beider Arbeiten fließen ebenfalls in die Lehre der Hochschulen ein.

## Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### 11.2 Geplante Transfermaßnahmen

In den Fachmagazinen „*Geophysical Research Letters*“ und „*Biogeosciences*“ waren für Mitte 2017 zwei Veröffentlichungen geplant. Aufgrund von Problemen im Modell-Setup und den durch die beschriebenen Kraftwerksstillstände aufgetretenen Verzögerungen der Praxisversuche am Kraftwerk sollen diese Veröffentlichungen nun in 2018 erfolgen.

Neben Veröffentlichungen im Rahmen der bestehenden Netzwerke finden die Projektergebnisse auch Eingang in die aktuelle akademische Lehre mittels Erweiterungen der Vertiefungsfachangebote in den Fachgebieten Verfahrenstechnik, Umwelttechnik sowie Energietechnik der Universität Duisburg-Essen (z. B. Dr.-Ing. S. Haep: „air pollution control“, Prof. Dr.-Ing. Bathen: „Energie- und Verfahrenstechnik“ etc.) sowie in den Fachgebieten Umweltwissenschaften und Chemie der Universität Oldenburg.

Der weitere Ergebnistransfer in die Wirtschaft wird wie im Antrag geplant umgesetzt und ist der folgenden Tabelle zu entnehmen.

	Gremium	Zeitraum/Intervall	Zielpersonen	Maßnahme	Ziel
während der Laufzeit	Projektbegleitender Ausschuss	halbjährlich	Techniker / Anwender der KMU	Statusbericht	Diskussion Kenntnisstand. Hinterfragung / Praxisabgleich zum weiteren Vorgehen
	Ausschuss Kalk	jährlich	Vertrieb der KMU		
	Arbeitskreis Chemie der Rauchgasreinigung (VGB)	jährlich	Techniker / Anwender im VGB		
	Ausschuss Umwelt (BVK)	jährlich	Anwenderindustrie	zusammenfassender Statusbericht	Diskussion Kenntnisstand
	Arbeitskreis IFA Gewässerschutz (VGB)	jährlich			
	Arbeitskreis TA Betriebliche Wasserwirtschaft (VGB)	jährlich			
	Geochemical Society, EGU	jährlich	Forschung und Fachpublikum	Vorträge, Poster	Diskussion Kenntnisstand
nach Abschluss des Vorhabens	Abschlussbericht (Druckform, freier Download)	mit Abschluss des Vorhabens	Mitglieder, KMU, andere interessierte Personen	Verteilung	Präsentation der Ergebnisse
	universitäre Lehre	mit Abschluss des Vorhabens	Studenten	Lehrtätigkeit	Schulung
	Kurzinformationen - IUTA e. V. - BVK	drei Monate nach Abschluss	interessiertes Fachpublikum	Infobroschüre, Internetbeitrag	Präsentation der Ergebnisse
	Fachzeitschriften ZKG International	9 Monate nach Ende des	interessiertes Fachpublikum	Beitragsveröffentlichung	Präsentation der Ergebnisse

## Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Cement International VGB Powertech	Bewilligungs- zeitraums			
- Journal of Greenhouse Gas Control - Env. Science and Tech.	ca. 6-9 Monate nach Ende des Vorhabens	Fachpublikum	Beitragsver- öffentlichung	
Fachtagungen EuLA ILA	9 Mon. nach Ende des Bewilligungs- zeitraums	interessiertes Fachpublikum	Vorträge, Posterbeiträge	

Tab. 14: Ergebnistransfer in die Wirtschaft (während/nach der Laufzeit):

### 11.3 Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen

#### Bereits veröffentlicht:

F. Ohnemüller, „Entwicklung des Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens (ECO<sub>2</sub>)“ Geschäftsbericht 2015/2016 des Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie e. V., der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e. V. und des Instituts für Kalk- und Mörtelforschung e. V., S. 55-56, Köln 2016.

F. Ohnemüller, „Entwicklung des Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens (ECO<sub>2</sub>)“ Geschäftsbericht 2017/2018 des Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie e. V., der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e. V. und des Instituts für Kalk- und Mörtelforschung e. V., S. 60-61, Köln 2018.

E. Erich, A. Berry, „ECO<sub>2</sub> – Entwicklung des Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens – Praxisoptimierung und ökologische Bewertung,“ Tätigkeitsbericht IUTA, Bd. 2017, p. 30-34, Duisburg 2017.

M. Sultana, „Lab Scale Experiments with an air lift reactor for the determination of Dissolution Kinetics of calcium carbonate to calcium hydrogen carbonate with H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>“, Bachelor-Arbeit, Rhine-Waal University of Applied Sciences, Faculty of Communication and Environment, Kamp-Lintfort 2016.

F. Schmitt, „Aufbau, Inbetriebnahme und Entwicklung einer Mobilwaschanlage des Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens“, Bachelor-Arbeit, Hochschule Niederrhein, Fachbereich Chemie, Schwerpunkt: Technische Chemie, Krefeld 2017.

F. Ohnemüller et al., „ECO<sub>2</sub> – Economical CO<sub>2</sub> scrubbing“ S.27 in: EuLA TF Innovation report, „Innovation in the lime sector“ Innovationsbericht EuLA, Brüssel, 2017

F. Ohnemüller et al., „ECO<sub>2</sub> – Economical CO<sub>2</sub> scrubbing“ S. 33 in: EuLA TF Innovation report, „Innovation in the lime sector 2.0 – Edition 2018“ Innovationsbericht EuLA, Brüssel 2018

## **Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft**

### **Geplante Veröffentlichungen:**

Kirchner et al., Accelerated Weathering of Limestone: Modeling Local Impacts on Carbonate Chemistry of the Southern North Sea, *Journal of Greenhouse Gas Control*, Manuskript fertig.

J. Kirchner, Dissertation, ICBM - Institut für Chemie und Biologie des Meeres, Universität Oldenburg, 2019.

J. Kirchner, Veröffentlichungen in den Fachmagazinen „*Geophysical Research Letters*“ und „*Environmental Science and Technology*“, 2019.

F. Ohnemüller, Veröffentlichungen in den Fachzeitschriften *ZKG International* und *Cement International*, 2019.

A. Berry, Veröffentlichung im *VGB PowerTech Journal*, der internationalen Fachzeitschrift für Strom- und Wärmeerzeugung, 2019.

### **11.4 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts**

Aufgrund der oben genannten vielfältigen Transfermaßnahmen in die Wirtschaft werden die Anforderungen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft und insbesondere zu kleinen und mittleren Unternehmen erfüllt.

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### 12 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

#### Abkürzungs- und Indexverzeichnis

Abkürzung/Indizes	Bezeichnung
abs.	absorbiert
ALK	Alkalinität
(aq)	Aggregatzustand: aquatisiert
BHKW	Blockheizkraftwerk
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Calciumhydrogencarbonat
Ca <sup>2+</sup>	Calciumkation
CaCO <sub>3</sub>	Calciumcarbonat bzw. Kalk
C <sub>CO2</sub>	Anteiliger Kohlenstoff der aus abgereinigtem CO <sub>2</sub> stammt
CCS	Carbon capture and storage
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
DIC	Gelöster anorganischer Kohlenstoff (dissolved inorganic carbon)
eq	Equilibrium bzw. Gleichgewicht
FK	Füllkörper
(g)	Aggregatzustand: gasförmig
ges.	gesamt
GFK	glasfaserverstärker Kunststoff
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kohlensäure
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydrogencarbonat
HDPE	High density Polyethylen
HLRN	Norddeutscher Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen
H <sub>2</sub> O	Wasser
hin	Hinreaktion
HTS	Hochtemperaturschlauch
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KCW	Kalksteinmehl-CO <sub>2</sub> -Waschverfahren
KS	Kalksuspension
(l)	Aggregatzustand: flüssig
max; high	Maximalwert
min; low	Minimalwert
Na <sup>+</sup>	Natriumkation
NaCl	Natriumchlorid
NO <sub>x</sub> <sup>-</sup>	Summe von Nitrit und Nitrat

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

NWG	Nachweisgrenze
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RGE	Rauchgasentschwefelung
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
rück	Rückreaktion
(s)	Aggregatzustand: fest
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
WS	Waschsuspension

---

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung; physik. Größe	SI-Einheit	übliche Einheit(en)
$a$	Volumen-Oberflächen-Verhältnis	$\text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-2}$	1
$a$	spezifisches Oberflächenverhältnis	$\text{m}^{-1}$	k. A.
$A_{\text{spez}}$	spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	k. A.
$B$	Breite	m	dm; cm; mm
$c$	Konzentration	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$C$	Durchflusszahl bzw. -koeffizient	1	1
$c_{p,v}$	Wärmekapazitäten	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	k. A.
$d; D$	Durchmesser	m	dm; cm; mm
$e$	Regeldifferenz	k. A.	k. A.
$f$	Frequenz	$\text{s}^{-1}$	$\text{min}^{-1}$
$F$	Fluss von $\text{CO}_2$ über die Grenzschicht	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$f_{\text{CO}_{2a}}$	Fugazität von $\text{CO}_2$ in der Atmosphäre	Pa	$\mu\text{atm}$
$f_{\text{CO}_{2w}}$	Fugazität von $\text{CO}_2$ im Wasser	Pa	$\mu\text{atm}$
$g$	Erdbeschleunigung	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	k. A.
$H; h$	Höhe	m	dm; cm; mm
$h_L$	Hold-up	1	1
$I$	Stromstärke	A	mA
$k$	Gas-Transfer-Geschwindigkeit	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$K$	Gleichgewichtskonstante	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n}$	$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-n}$
$k$	Geschwindigkeitskonstante	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$
$K_0$	Löslichkeit von $\text{CO}_2$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$
$K_H$	Henry-Konstante	$\text{Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
$K_s$	Säurekonstante	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$K_v$	Durchflussfaktor	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
$L$	Löslichkeit	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$L$	Länge	m	dm; cm; mm
$M$	Molare Masse	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\dot{m}$	Massenstrom	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	k. A.
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$
$n$	Stoffmenge	mol	kmol
$n$	Reaktionsordnung	1	1
$n$	Drehfrequenz	$\text{s}^{-1}$	$\text{min}^{-1}$
$p$	Druck	Pa	mbar; bar; atm
$P$	Leistung	W	kW

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### Symbolverzeichnis (Fortsetzung)

Symbol	Bezeichnung; physik. Größe	SI-Einheit	übliche Einheit(en)
$\Delta p$	Druckverlust	Pa	mbar; bar
$\Delta p$	Über- bzw. Unterdruck	Pa	mbar; bar
$\Delta p$	Wirkdruck	Pa	mbar; bar
$\Delta p_{\text{spez}}$	spezifischer Druckverlust	$\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$	$\text{hPa}\cdot\text{m}^{-1}$
$pH$	$pH$ -Wert	1	1
$pK_s$	$pK_s$ -Wert	1	1
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$Re$	Reynoldszahl	1	1
$Sc$	Schmidtnummer	-	-
$t$	Zeit	s	min; h
$T; (\vartheta)$	Temperatur	K	(°C)
$V$	Volumen	$\text{m}^3$	L
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ; $\text{Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$
$w$	Gewichtsanteil	1	%
$w$	Führungsgröße	k. A.	k. A.
$X$	Umsatz	1	%
$X$	Degressionskoeffizient	-	-
$x$	Molenbruch	1	%
$x$	Regelgröße	k. A.	k. A.
$y$	Stellgröße	k. A.	k. A.
$\beta$	Blendendurchmesser	1	1
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	k. A.
$\delta$	Grenzschichtdicke	m	mm
$\varepsilon$	Expansionszahl	1	1
$\varepsilon$	Porosität	1	%
$\eta$	dynamische Viskosität	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\text{m Pa}\cdot\text{s}$
$\lambda$	elektr. Leitfähigkeit	$\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
$\nu$	kinematische Viskosität	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	k. A.
$\xi$	Reaktionslaufzahl	mol	k. A.
$\rho$	Dichte	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\sigma$	Grenzflächenspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	k. A.
$\tau$	Verweilzeit	s	min, h
$\omega$	Strömungsgeschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	k. A.
$\langle U_{10} \rangle$	Mittlere Windgeschwindigkeit 10 m über der Meeresoberfläche	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

### 13 Abbildungen

Abb. 1: Generelles CCS-Konzept (Quelle: www.co2crc.com.au)	1
Abb. 2: Kalkalgen aus der Ordnung der Coccolithophoriden	3
Abb. 3: Kurzfristiger und langfristiger Kohlenstoffkreislauf	4
Abb. 4: Chemische Verwitterung von Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ )	10
Abb. 5: Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	11
Abb. 6: Kohlenstoffkreisläufe	12
Abb. 7: Laborversuchsanlage	16
Abb. 8: Funktionsschema der Versuchswäscheranlage nach erfolgtem Umbau	17
Abb. 9: Praxisversuchsdurchführung mit Abgasen eines BHKW-Motors eines Klärwerks	18
Abb. 10: Projektablauf	21
Abb. 11: Skizze des Schlaufenreaktors und Schlaufenreaktor-Versuchsstand am IUTA	25
Abb. 12: Leitfähigkeit (blau) und Säurekapazität (rot) in Abhängigkeit der Zeit	26
Abb. 13: Änderung der Leitfähigkeit über die Zeit bei 360 l/h Gasvolumenstrom und unterschiedlichen Zugabemengen von $\text{CaCO}_3$ (1-5 % $\text{CaCO}_3$ )	27
Abb. 14: Änderung der Leitfähigkeit über die Zeit mit unterschiedlichen Gasvolumenströmen und einer $\text{CaCO}_3$ Zugabemenge von 30 g/l	28
Abb. 15: Schema der mobilen Absorptionsanlage in Kaskadenbauweise	29
Abb. 16: Erster Konstruktionsentwurf der mobilen Adsorptionsanlage	30
Abb. 17: Erster Konstruktionsentwurf der mobilen Adsorptionsanlage	31
Abb. 18: Geplanter Verfahrensablauf mit Versuchswäscher am Standort Kraftwerk Wilhelmshaven	33
Abb. 19: Aufstellungsanordnung der Gesamtanlage im Kraftwerk	34
Abb. 20: R & I Fließbild des $\text{ECO}_2$ -Kalksteinmehl- $\text{CO}_2$ -Waschverfahrens	35
Abb. 21: IBC-Container mit Rührwerk und darin enthaltene Kreidesuspension	38
Abb. 22: Schlauchpumpe zur Rückführung der Kalk- bzw. Kreidesuspension in den IBC-Container	39
Abb. 23: Mischstation und kraftwerksseitig fest installierte Hochleistungs-Kreiselpumpe	40
Abb. 24: Dortmundbrunnen	41
Abb. 25: Abgasrohre auf Flansch DN 600, links: vor Versand, rechts: in Kamin eingebaut	42
Abb. 26: Fünf Absorber (C01-C05) auf dem Pumpvorlagebehälter und VSP®-Füllkörper	43
Abb. 27: Visualisierung der Versuchsanlage auf der labview-Benutzeroberfläche	44
Abb. 28: Visualisierung der Eingabeparameter auf der labview-Benutzeroberfläche	45
Abb. 29: Messgeräte-Aufbau am Versuchswäscher	45
Abb. 30: Modifizierter. Propeller-Rührer	47
Abb. 31: Volumenanteile $\text{CO}_2$ im Roh- und Reingas sowie prozent. Abscheidegrad (Versuch 2 am 01.06.17)	54
Abb. 32: Entwicklung der Alkalinität während des Kreislaufversuchs	59

## Abbildungen

Abb. 33: Änderung der Stickstoffspezies durch die Carbonat-CO <sub>2</sub> -Wäsche	60
Abb. 34: Entwicklung der Stickstoffspezies während des Kreislaufversuchs	60
Abb. 35: Zusammenhang zwischen CO <sub>2</sub> -Abreinigungsleistung und Verweilzeit des Rauchgases im Versuchswäscher	62
Abb. 36: Betriebspunkte der durchgeführten Versuche im Flutungs- und Druckverlust-Diagramm [41]	65
Abb. 37: Zunahme der Alkalinität bei Kreislaufführung der Waschsuspension	66
Abb. 38: Bathymetrie und Gitter des Testkanals	72
Abb. 39: Ausgasverhalten von CO <sub>2</sub> in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern	73
Abb. 40: Angefertigtes unstrukturiertes Gitter für die deutsche Küste der Nordsee als Grundlage des Strömungsmodells FVCOM	75
Abb. 41: Ausgewählte Messstellen in der Innenjade zur Validierung der Hydrodynamik	75
Abb. 42: Vergleich von modellierten Werten und Messdaten	76
Abb. 43: Änderung der DIC-Konzentration im Verlauf der Tide	79
Abb. 44: Änderung der DIC-Konzentration bei Einleitung von Waschwasser	80
Abb. 45: Änderung des pH-Werts nach Einleitung von Waschwasser	81
Abb. 46: Änderung des pH-Werts nach viermonatiger Einleitung von entgastem Waschwasser bei Abreinigung eines gesamten Kraftwerks	82
Abb. 47: Schematische Darstellung einer von zwei redundanten CO <sub>2</sub> -Absorptionsanlagen zur Abreinigung von 1000 m <sup>3</sup> /h Kraftwerksabgas	91
Abb. 48: Schematische Darstellung einer CO <sub>2</sub> -Wäsche auf MEA-Basis mit errechneten Prozessdaten bei Übernahme von 1000 m <sup>3</sup> /h Kraftwerksabgas	92
Abb. 49: Häufigkeitsverteilung von deutschen Seen mit unterschiedlichen pH-Werten	99
Abb. 50: Technische Zeichnung der Absorber und des Pumpvorlagebehälters	127
Abb. 51: Technische Zeichnung des Rohrsystems des Suspensionsstroms vor Eintritt in die Absorber	128
Abb. 52: Technische Zeichnung des Rohrsystems der Mischstation	129
Abb. 53: Technische Zeichnung des Dortmundbrunnens (F01)	130
Abb. 54: Benutzeroberfläche der Prozesssteuerung	131
Abb. 55: Blockschaltbild der Prozesssteuerung	132
Abb. 56: Schematische Darstellung eines Regelkreises [49]	133
Abb. 57: Programmierter Regelkreis für den Suspensionsstrom FIRC002 und FIC004	134
Abb. 58: Zeitlicher Verlauf der Regelgrößen im Betriebszustand	135
Abb. 59: Bestimmung von $T_{\Sigma} : F_1 = F_2$	135
Abb. 60: Bestimmung der Summenzeitkonstanten $T_{\Sigma}$ im Betriebszustand	136
Abb. 61: „Durchflussmessung mittels Drosselgerät“ [50]	138
Abb. 62: Vergleich der Kalibrierreihe mittels Flügelradanemometer und der Auslegung der Messblende	140
Abb. 63: Kalibrierreihe mittels Flügelradanemometer als Normvolumenstrom	142

## Abbildungen

Abb. 64: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrad bei den Versuchen am 18.05.2017 mit synthetischem Rauchgas _____	148
Abb. 65: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrad bei den Versuchen am 19.05.2017 mit synthetischem Rauchgas _____	149
Abb. 66: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrad bei den Versuchen am 30.05.2017 mit Kraftwerks-Rauchgas _____	150
Abb. 67: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrad bei den Versuchen am 31.05.2017 mit Kraftwerks-Rauchgas _____	151
Abb. 68: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrad beim Versuch 1 am 01.06.2017 mit Kraftwerks-Rauchgas _____	152
Abb. 69: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrad beim Versuch 2 am 01.06.2017 mit Kraftwerks-Rauchgas _____	153
Abb. 70: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrade bei den Versuchen am 29.03.2018 mit Kraftwerks-Rauchgas _____	154
Abb. 71: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrade bei Versuch 1 am 29.03.2018 in vergrößerter Darstellung _____	155
Abb. 72: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrade bei den Versuchen 2 bis 4 am 01.06.2018 in vergrößerter Darstellung _____	156
Abb. 73: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrade beim Versuch am 17.04.2018 _____	157
Abb. 74: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrade bei Versuch 1 am 18.04.2018 mit Kraftwerks-Rauchgas _____	158
Abb. 75: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrade bei Versuch 2 am 18.04.2018 mit Kraftwerks-Rauchgas _____	159
Abb. 76: CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO <sub>2</sub> -Abscheidegrade bei Versuch am 18.04.2018 mit Kreislaufführung der Kreidesuspension _____	160
Abb. 77: Calcium- und Kaliumkonzentrationen bestimmt per ICP-OES _____	161
Abb. 78: Magnesium- und Sulfatkonzentrationen bestimmt per ICP-OES _____	162
Abb. 79: Barium- und Mangankonzentrationen bestimmt per ICP-OES _____	163
Abb. 80: Cobaltkonzentrationen bestimmt per ICP-MS _____	164

### 14 Tabellen

Tab. 1: Berechnung von CO <sub>2</sub> -Abreinigung und Waschmittelverbrauch bei Verfahren mit mehreren hintereinandergeschalteten Waschstufen bei vollständiger Hydrogencarbonatlöslichkeit	19
Tab. 2: Übersicht der eingesetzten Apparate, Geräte und Armaturen	36
Tab. 3: Übersicht über eingebaute Mess-, Steuer- und Regelungstechnik	37
Tab. 4: Art und Funktion der zur Anlagenregelung eingesetzten Fieldpoint-Module	44
Tab. 5: Eingesetzte Multikomponenten-Gasanalytoren (Einsatz je nach Verfügbarkeit)	46
Tab. 6: Übersicht der Ergebnisse der Versuche mit Rauchgas aus dem Kamin des Kraftwerks	57
Tab. 7: Übersicht der Ergebnisse der Versuche mit synthetischem Rauchgas	58
Tab. 8: Betriebspunkte der durchgeführten Versuche im Flutungs- und Druckverlust-Diagramm [41]	64
Tab. 9: <i>Eingesetzte Werte verschiedener Parameter in den Sensitivitätsstudien. U10: Windgeschwindigkeit in 10 m über der Meeresoberfläche</i>	71
Tab. 10: <i>Übersicht über die simulierten Szenarien</i>	77
Tab. 11: <i>Verhältnis von eingeleitetem und wieder ausgegastem Kohlenstoff nach einem Jahr</i>	82
Tab. 12: Versuchsdaten zur Abschätzung der Dimensionierung der Absorptionsanlagen mit Daten aus den Versuchen im Kraftwerk Wilhelmshaven	88
Tab. 13: Betriebskosten für CO <sub>2</sub> -Wäschen mit Kreide bzw. MEA	95
Tab. 14: Ergebnistransfer in die Wirtschaft (während/nach der Laufzeit):	111
Tab. 15: Ermittlung der Regelparameter für einen PID-Regler	136
Tab. 16: Übersicht über benötigte Größen zur Blendenauslegung	139
Tab. 17: Messungen der Strömungsgeschwindigkeiten $\omega$ mittels Anemometer	141

## 15 Literaturverzeichnis

- [1] „1. IPCC. *Climate Change 2001: The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the IPCC*. 2001.
- [2] Sabine, S., et al.: *The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>*. *Science*, pp. p. 367-371., 2004.
- [3] Riesebell, U., et al.: *Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO<sub>2</sub>*. *Nature.*, Bd. 407, Nr. 6802, pp. 364-374, 2000.
- [4] Jacobson, M.: *Studying ocean acidification with conservative, stable numerical schemes for nonequilibrium air-ocean exchange and ocean equilibrium chemistry*. *Journal of Geophysical Research*, Bd. 110, Nr. (D7), pp. 2156-2202, 2005.
- [5] Kleypas, J., et al.: [Online]. Available: [http://www.ucar.edu/communications/Final\\_acidification.pdf](http://www.ucar.edu/communications/Final_acidification.pdf). [Zugriff am 24 09 2008].
- [6] Umweltbundesamt: *Klimawandel und marine Ökosysteme*. 2009.
- [7] Makarow, M., Ceulemans, R., Horn, L.: *Impacts of Ocean Acidification*. *Science Policy Briefing*, Bd. 37, p. 12, 2009.
- [8] IPCC, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC*. Cambridge, 2013.
- [9] Hütter, L.: *Wasser und Wasseruntersuchung*. Salle + Sauerländer, Frankfurt/Main, 1992.
- [10] Caldeira, K., Rau, G.: *Accelerating carbonate dissolution to sequester carbon dioxide in the ocean: Geochemical implications*. *Geophysical Research Letters*, Bd. 27, Nr. 2, pp. 255-228, 2000.
- [11] Caldeira, K., Rau, G.: *Enhanced carbonate dissolution: a means of sequestering waste CO<sub>2</sub> as ocean bicarbonate*. *Energy Conversion & Management*, Bd. 40, pp. 1803-1813, 1999.
- [12] Rau, G., et al.: *Enhanced Carbonate Dissolution as a Means of Capturing and Sequestering Carbon Dioxide*. First National Conference on Carbon Sequestration, Washington D. C., 2001.
- [13] Haas, S., et al.: *Rückführung von anthropogenem CO<sub>2</sub> in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf mittels Kalkprodukten*. *Forschungsberichte der Forschungsvereinigung Kalk und Mörtel e.V.* 2013, p. 122., Forschungsvereinigung Kalk und Mörtel e.V, Köln, 2013.

- [14] Moore, W., et al.: *Radium-based pore water fluxes of silica, alkalinity, manganese, DOC and uranium: A decade of studies in the German Wadden Sea*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 75, Nr. 21, pp. 6535-6555.
- [15] Chen, C., Liu, C., Beardsley, R.: *An unstructured, finite-volume, three-dimensional, primitive equation ocean model: application to coastal ocean and estuaries*, " *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, Bd. 20, pp. 159-186, 2003.
- [16] Zeebe, R.: *LOSCAR: Long-term Ocean-atmosphere-Sediment Carbon cycle Reservoir Model v2.0*. *Geosci. Model Dev.*, Bd. 5, Nr. 1, pp. 149-166, 2012.
- [17] Pacquay, F., Zeebe, R.: *Assessing possible consequences of ocean liming on ocean pH, atmospheric CO<sub>2</sub> concentration and associated costs*, " *Int J Greenh Gas Con*, Bd. 17, 2013.
- [18] Schneider, A., Wallace, Körtzinger, D.: *Alkalinity of the Mediterranean Sea*. Bd. 34, Nr. 15, p. L15608, 2007.
- [19] Cyronak, T., Santos, I. Eyre, B.: *Permeable coral reef sediment dissolution driven by elevated pCO<sub>2</sub> and pore water advection*. *Geophysical Research Letters*, Bd. 40, Nr. 18, pp. 4876-4881, 2013.
- [20] Bleich, O.: *Untersuchungen zur Standortabhängigkeit von Kühlwassereinleitungen in die Jade unter dem Aspekt der Temperaturverteilung mit dem Ozean-Modell FVCOM am Beispiel der Wilhelmshavener Kohlekraftwerke*. Institut für Chemie und Biologie des Meeres, 2010.
- [21] Lettmann, K., et al.: *Investigation of the spreading and dilution of domestic waste water inputs into a tidal bay using the finite-volume model FVCOM*. Vienna, 2010.
- [22] Lettmann, K., et al.: *Numerical modelling of cooling water inputs into the Jade bay using the unstructured-mesh model FVCOM : abstract*. *Geophysical research abstracts*, Bd. 13.2011, p. 1, 2011.
- [23] Wolff, J.-O., Lettmann, K.: *High resolution modeling of hydro- and sediment dynamics with structured and unstructured grids*. 2nd International Summer School Oldenburg, Oldenburg, 2010.
- [24] Schloen, J.: *Modellierung des Ausbreitungsverhaltens punktueller Süß- und Salzwassereinleitungen in den Jadebusen zur Abschätzung ihrer Auswirkungen auf das natürliche Ökosystem*. Oldenburg, 2012.
- [25] Sjostedt, C., et al.: *Modelling of pH and inorganic aluminium after termination of liming in 3000 Swedish lakes*. *Applied Geochemistry*, 35, p.21-229, 2013.

- [26] Haas, S., et al.: *Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Wäsche als Technologie des Carbon-Capture and Usage (CCU)*. Cement International, Bd. 3, Nr. 12, pp. 34-45, 2014.
- [27] Miersch, U.: *Entwicklung von Gewässertechnologien zur Sanierung von Talsperren und Seen: BMBF-Forschungsverbundvorhaben "Stehende Gewässer" 1993-1998*. BMBF (ProjektträgerWassertechnologie und Schlammbehandlung), 1998.
- [28] Sverdrup, H.: *Calcite dissolution kinetics and lake neutralization*. Lund, p. 121.,1985,
- [29] Lenhart, B., Steinberg, C.: *Limnochemische und limnobiologische Auswirkungen der Versauerung von kalkarmen Oberflächengewässern*. Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München, 1984.
- [30] maribus gGmbH: *World Ocean Review*. Hamburg, 2010.
- [31] Berry, A., et al.: *Rückführung von anthropogenem CO<sub>2</sub> in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf mittels Kalkproduktion*. VGB Powertech, Bd. 10, pp. 87-93, 2013.
- [32] Haas, S., et al.: *Limestone powder CO<sub>2</sub> scrubber – artificial limestone weathering for reduction of flue gas CO<sub>2</sub> emissions*. Zement-Kalk-Gips International, Bd. 67, Nr. 1-2, pp. 64-71, 2014.
- [33] Joos F.: *Einführung in den Kohlenstoffkreislauf*, K.u.U. Fortunat: Bern, Bern, 2006.
- [34] Sultana, M.: *Lab Scale Experiments with an Air Lift Reactor for the Determination of Dissolution Kinetics of Calcium carbonate to Calcium Hydrogen Carbonate with H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>*. Kamp-Lintfort: Rhine-Waal University of Applied Sciences, 2016.
- [35] Stumm, W., Morgan, J.: *Aquatic Chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & sons, 1995.
- [36] Zeebe , E., Wolf-Gladrow, E.: *CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier Science B.V., Amsterdam 2001.
- [37] Schnetger, B., Lehnert, C.: *Determination of nitrate plus nitrite in small volume marine water samples using vanadium(III)chloride as a reduction agent*. Marine Chemistry, Bd. 160, pp. 91-98, 2014.
- [38] Benesch, R., Mangelsdorf, P.: *Eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Ammoniak in Meerwasser*. Helgoländer wiss. Meeresunters., Bd. 23, pp. 365-375, 1972.
- [39] „VSP-Füllkörper,“ [Online]. Available: <http://rubbersealing.com/TCl/goods-815-Plastic+VSP+packing.html>. [Zugriff am 2.4.2017].

- [40] Kabelac, S.: *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang*. V. V. u. Chemieingenieurwesen, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2006.
- [41] Pey, R., Green, D.: *Perry's chemical engineers' handbook*. Bd. 8, New York, McGraw-Hill, 2008.
- [42] Haas, S. Berry, A., Erich, E., Weber, N.: *Rückführung von anthropogenem CO<sub>2</sub> in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf mittels Kalkprodukten*. AIF, Köln, 2013.
- [43] Deffeyes, K.: *CARBONATE EQUILIBRIA: A GRAPHIC AND ALGEBRAIC APPROACH*. Department of Geology and Geophysics, University of Minnesota, Minneapolis, 1965.
- [44] Chen et al.: *FVCOM 4.0 Finite Volume Community Ocean Model*. 2003.
- [45] Orr, J.; Epitalon, J.-M.: *Improved routines to model the ocean carbonate system: mocsy 2.0*. Geosci. Model Dev., pp. 485-499, 2015.
- [46] Wanninkhof, R.: *Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited*. Limnol. Oceanogr.: Methods, pp. 351-362, 2014.
- [47] Burson, A., Stomp, M., Akil, L., Brussaard, C.P., Huisman, J.: *Unbalanced reduction of nutrient loads has created an offshore gradient from phosphorus to nitrogen limitation in the North Sea*. The Authors Limnology and Oceanography, pp. 869-888, 2016.
- [48] Winther, N., Johannessen, J.: *North Sea circulation: Atlantic inflow and its destination*. Journal of Geophysical Research, Bd. 111, 2006.
- [49] Winde, V.: *Zum Einfluss von benthischen und pelagischen Prozessen auf das Karbonatsystem des Wattenmeeres der Nordsee*. Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, 2012.
- [50] Peters, M., Timmerhaus, K.: *Plant Design and Economics for Chemical Engineering*. McGraw Hill, New York, 1991.
- [51] Lenz, K.: *Musteranlage zur Schätzung der fixen Investition in frühen Projektphasen*. FH Köln, Fakultät für Anlagen-, Energie- und Maschinensysteme, Köln, 2015.
- [52] Janzig, B.: *Emissionhandel in der EU: Vom Preisverfall geerdet*. TAZ, 18.7.2012.
- [53] Klapper, H., Geller, W., Schultze, M.: *Abatement of acidification in mining lakes in Germany*. Lakes & Reservoirs: Research and Management, pp. 7-16, 1996.
- [54] Schultz, H.: *Regelungstechnik*. Vorlesung im Fachbereich 01. Chemie der Hochschule Niederrhein, 2012.

- [55] Bohl, W.: *Technische Strömungslehre: Stoffeigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen, Hydrostatik, Aerostatik, inkompressible Strömungen, kompressible Strömungen Strömungsmesstechnik*. Band 12, Vogel Verlag, Würzburg, 2002.
- [56] Kabelac, S. *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg, 2006.
- [57] CHEMIE.DE: „Gasgemisch,“ [Online]. Available: <http://www.chemie.de/lexikon/Gasgemisch.htm>, Zugriff am 16.05.2017.

**Anhang**

**16 Anhang**



# Anhang

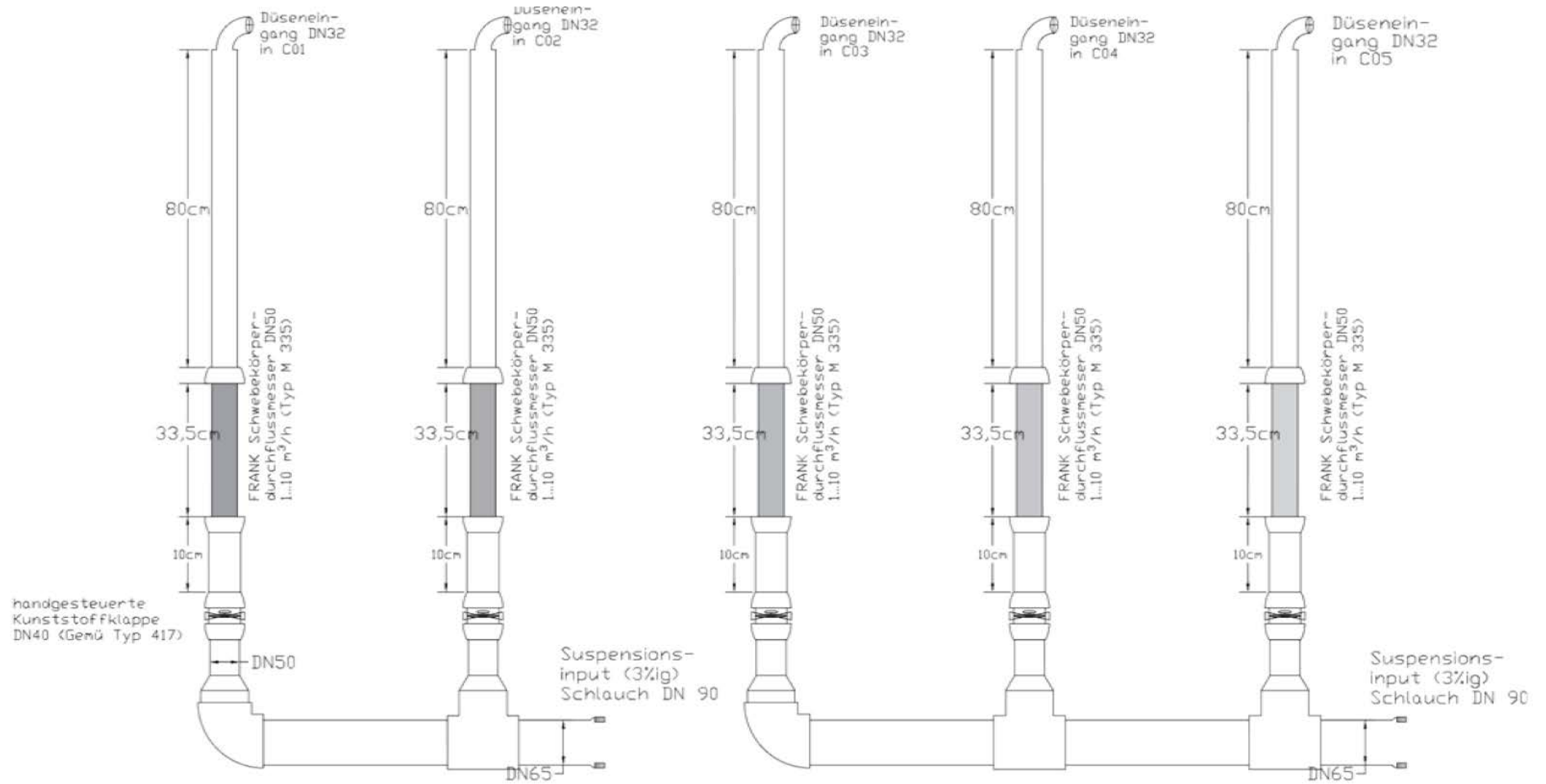


Abb. 51: Technische Zeichnung des Rohrsystems des Suspensionsstroms vor Eintritt in die Absorber

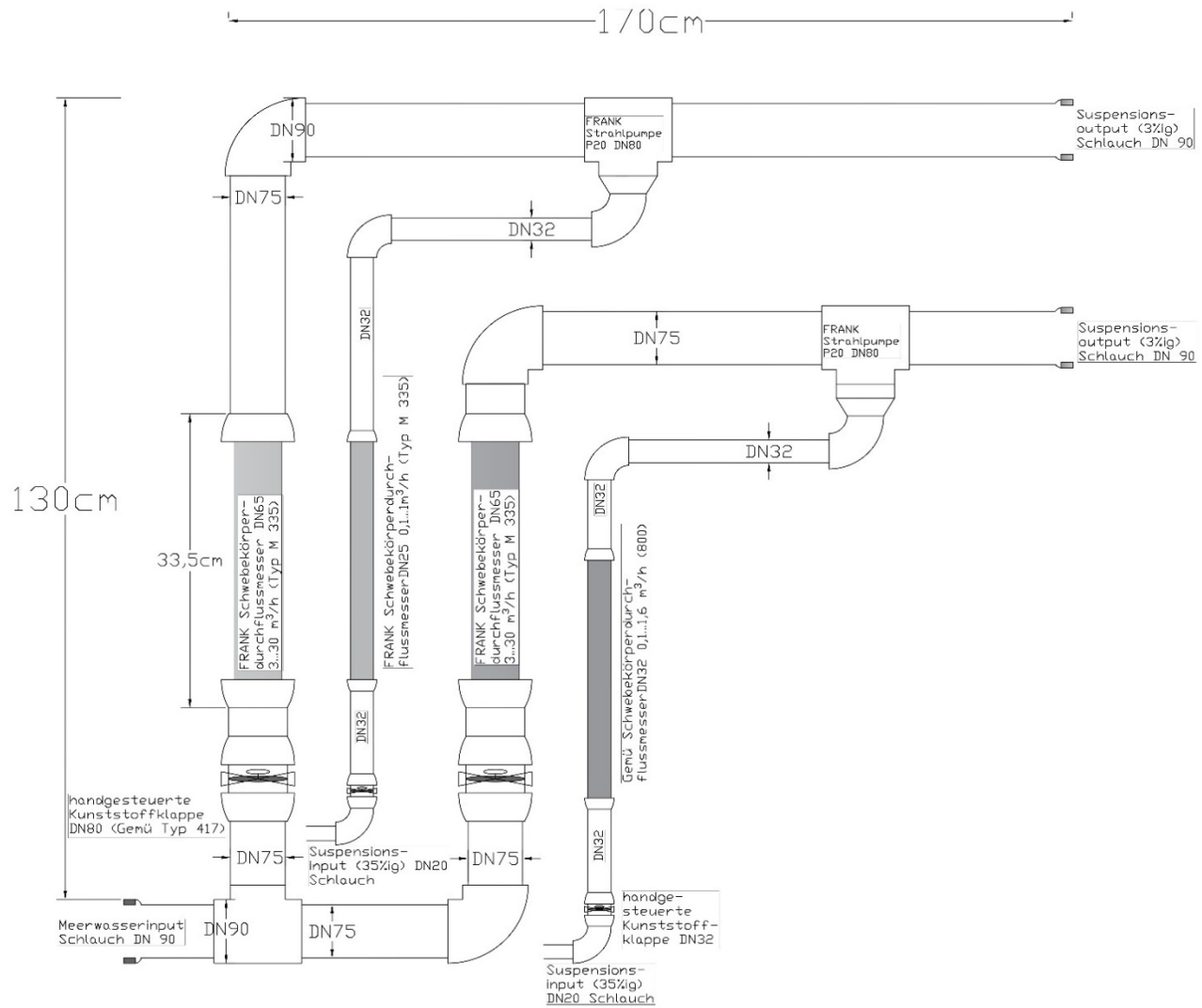


Abb. 52: Technische Zeichnung des Rohrsystems der Mischstation

Anhang

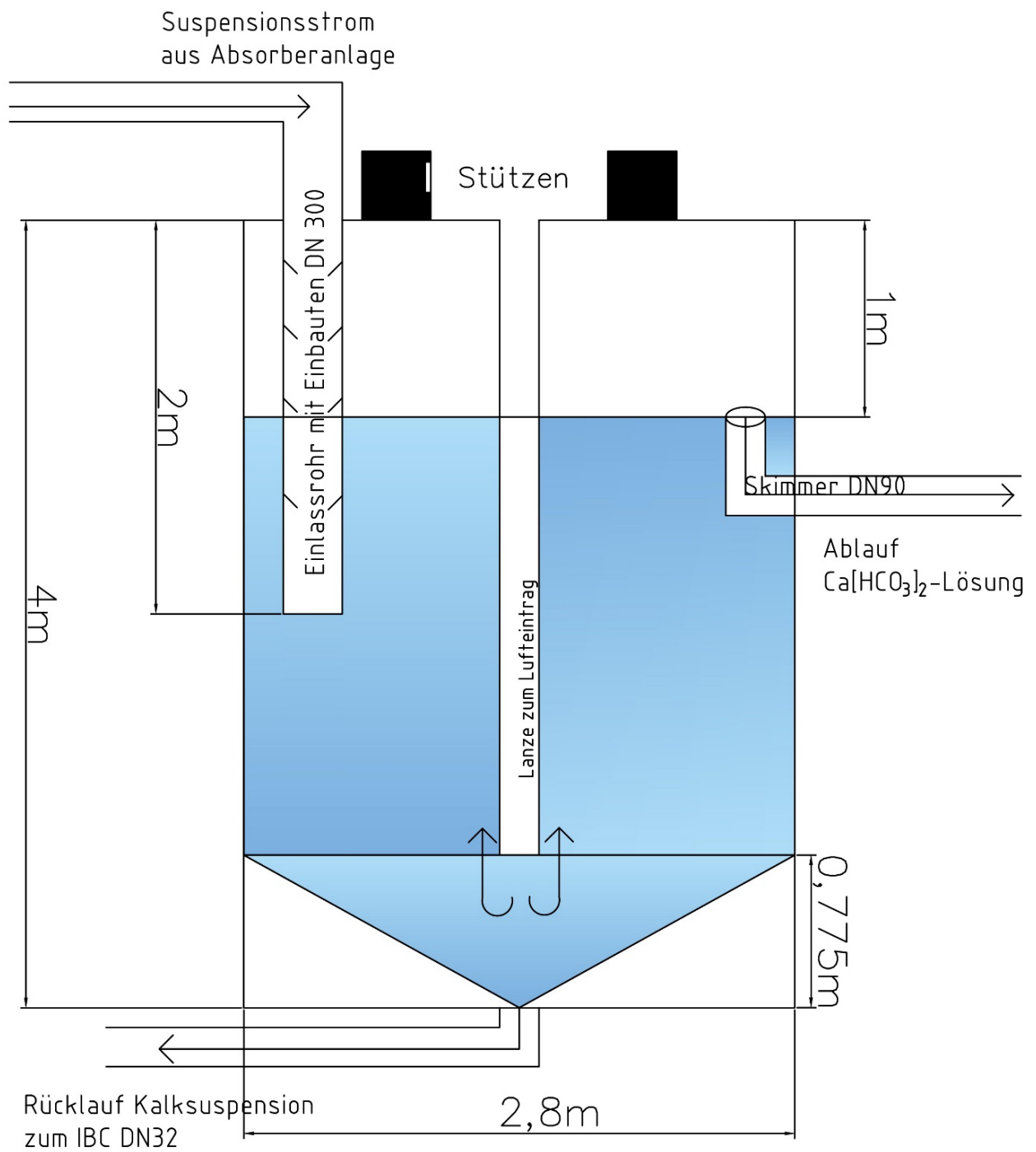


Abb. 53: Technische Zeichnung des Dortmundbrunnens (F01)

16.2 Anhang B: Programmierung des Prozessleitsystems

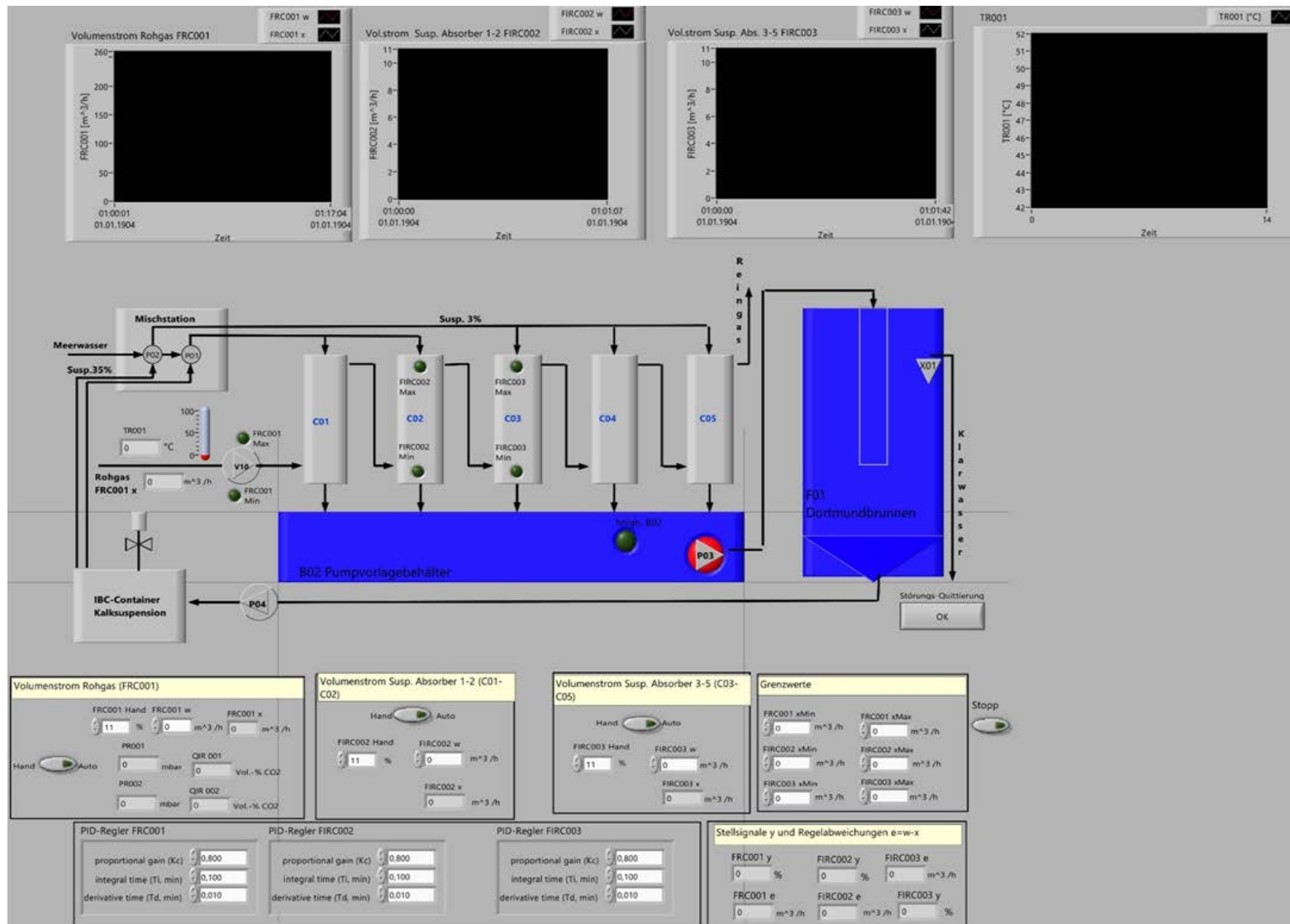


Abb. 54: Benutzeroberfläche der Prozesssteuerung

# Anhang

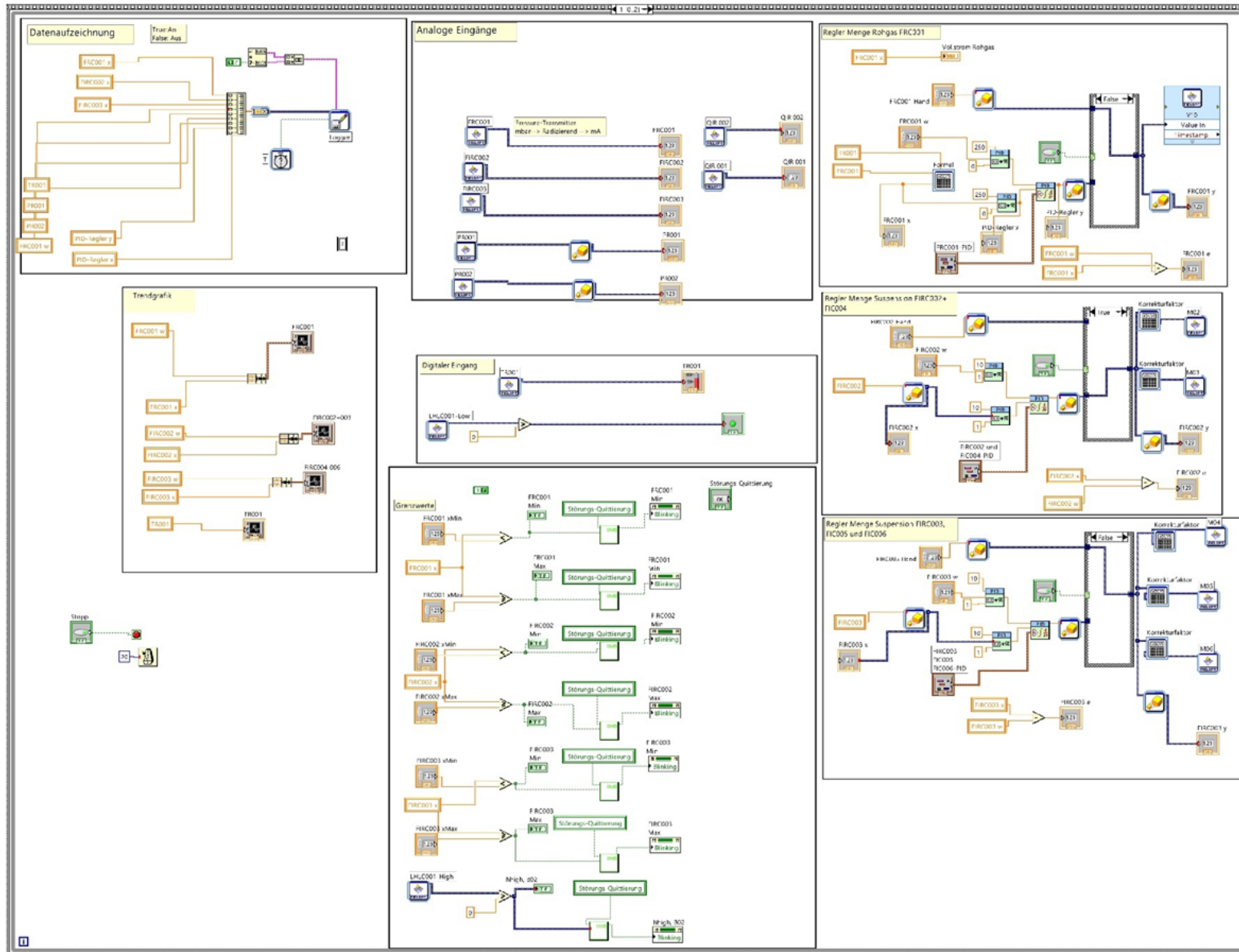


Abb. 55: Blockschaftbild der Prozesssteuerung

## 16.2.1 Regelkreise in der Prozesssteuerung

In den folgenden Abschnitten soll zunächst das allgemeine Prinzip des Programmierens eines Regelkreises erläutert werden, der in folgender Abbildung dargestellt ist.

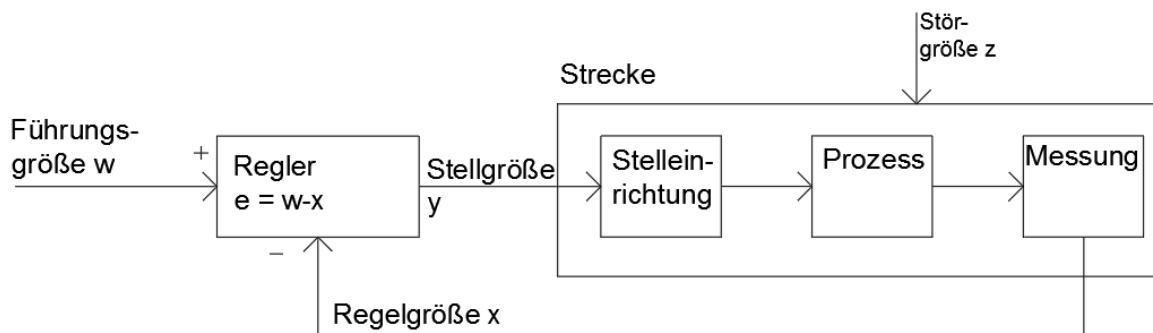


Abb. 56: Schematische Darstellung eines Regelkreises [54]

Als Beispiel dient die Regelung des Stroms der Waschsuspension FIRC002 und FIC004 für die Absorber C01 und C02. Die Bezeichnungen der Prozessgrößen wie z. B. der Regelgröße  $x$  entsprechen denen aus der obigen Abbildung.

Mithilfe eines vorgeschalteten „Input-Fieldpoint“ wird das in diesem Fall analoge Messsignale in das Programm geleitet (FIRC002) und durch den Skalierer in den entsprechenden Volumenstrom  $\dot{V}_{3\%WS}$  proportional umgerechnet. Das analoge Signal zwischen 4 und 20 mA entspricht hier zum Beispiel einem Volumenstrom zwischen 1 und 10  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , welcher durch einen Numeric Indicator „FIRC002 x“ im Front Panel angezeigt wird.

Der PID-Controller vergleicht die Führungsgröße FIRC002  $w$  mit der eben beschriebenen Regelgröße  $x$ . Dies geschieht durch eine vorgeschaltete proportionale Umrechnung in Prozentwerte, die sich aus den definierten Minimal- und Maximalwerten (in diesem Beispiel 1 und 10  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) ergeben. Der PID-Regler erzeugt ein entsprechendes Signal zwischen den Werten -100 und 100, welches durch den Skalierer in ein Stellsignal  $y$  zwischen 0 oder 4 und 20 mA – je nach Stelleinrichtung – umgewandelt wird. Das Stellsignal wird über „Output-Fieldpoints“ auf die entsprechenden Stelleinrichtungen (hier die Positioner M02 und M03) gegeben. Die Regelparameter des PID-Controllers können durch ein Feld im Front Panel variiert werden.

Durch einen Boolean-Controller kann zwischen Steuerung („False“) und Regelung („True“) gewechselt werden. Die Steuerung der Regelgröße  $x$  erfolgt über eine Eingabe in das Feld „FIRC002 Hand“ mit Werten zwischen 0 und 100 %, die abermals über den Skalierer umgerechnet und als Stellgröße  $y$  auf die entsprechende Stelleinrichtung geleitet werden. Es findet dementsprechend keine Regelung statt. Da vor der Inbetriebnahme der Anlage nicht sicher war, ob sich der Suspensionsstrom gleichmäßig auf die Absorber verteilt, wurde die Option offengehalten, einen Korrekturfaktor einzupflegen, der die Stellungen der Ventile V01 und V02 entsprechend anpassen könnte. Die ersten Versuche bestätigten eine gleichmäßige Verteilung, weswegen der

## Anhang

Korrekturfaktor mit dem Wert 1 definiert wurde. Durch die Differenzbildung zwischen Regel- und Führungsgröße  $x$  und  $w$  wird die Regelabweichung  $e$  berechnet und angezeigt (siehe unten rechts in Abb. 57).

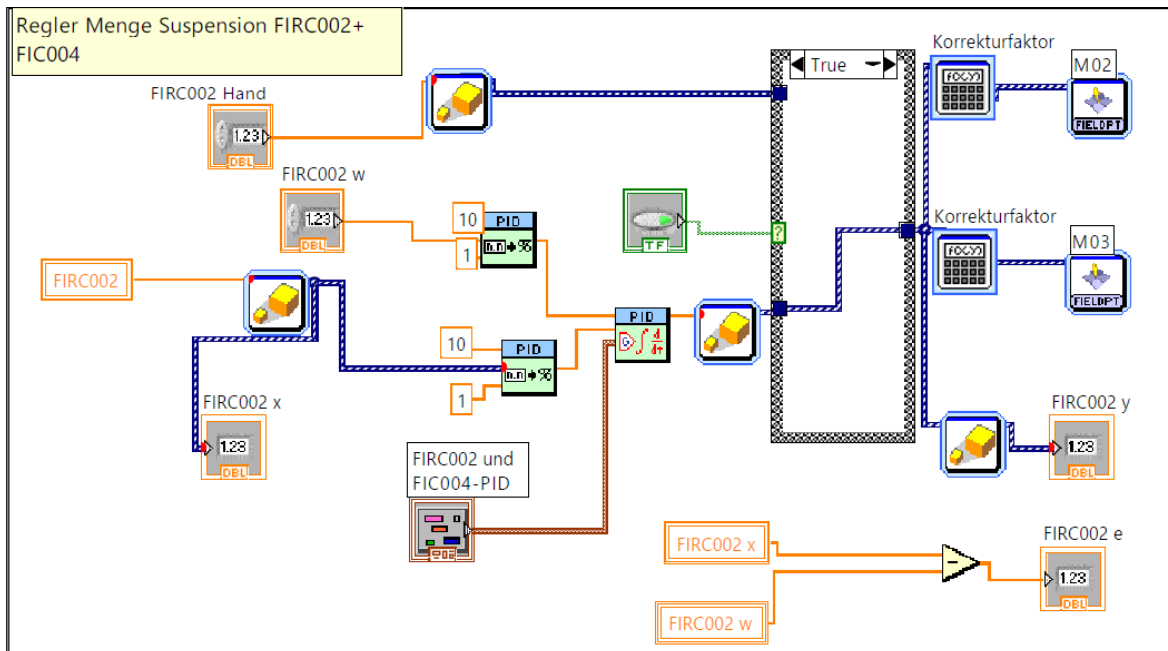


Abb. 57: Programmierter Regelkreis für den Suspensionsstrom FIRC002 und FIC004

Für die Regulierung des Gasstroms FRC001 und der Suspensionsströme FIRC003, FIC005 und FIC006 wurde obige Programmierung entsprechend wiederholt.

### 16.2.2 Einstellung der PID-Regelparameter

Um eine Regelung der Regelgröße  $x$  zu ermöglichen, die schnell auf auftretende Regeldifferenzen  $e$  reagiert, sodass  $x$  über den Prozessablauf konstant bleibt, gilt es, die Regelparameter der eingesetzten PID-Regler zu konfigurieren. Es werden die Parameter der Streckenverstärkung  $K_s$  (P-Anteil), der Nachstellzeit  $T_c$  (I-Anteil) und der Vorhaltezeit  $T_d$  (D-Anteil) mittels der sogenannten „T-Summen-Regel“ ermittelt. Dazu wurde die Führungsgröße  $w$  schlagartig von  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  auf  $200 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  erhöht und der zeitliche Verlauf der Änderungen der Regelgrößen  $\Delta x$  und der Ein- und Ausgangssignale ( $\Delta x_{\text{Regler}}$  und  $\Delta y_{\text{Regler}}$ ) des PID-Reglers aufgezeichnet, bis ein stationärer Zustand vorlag.

## Anhang

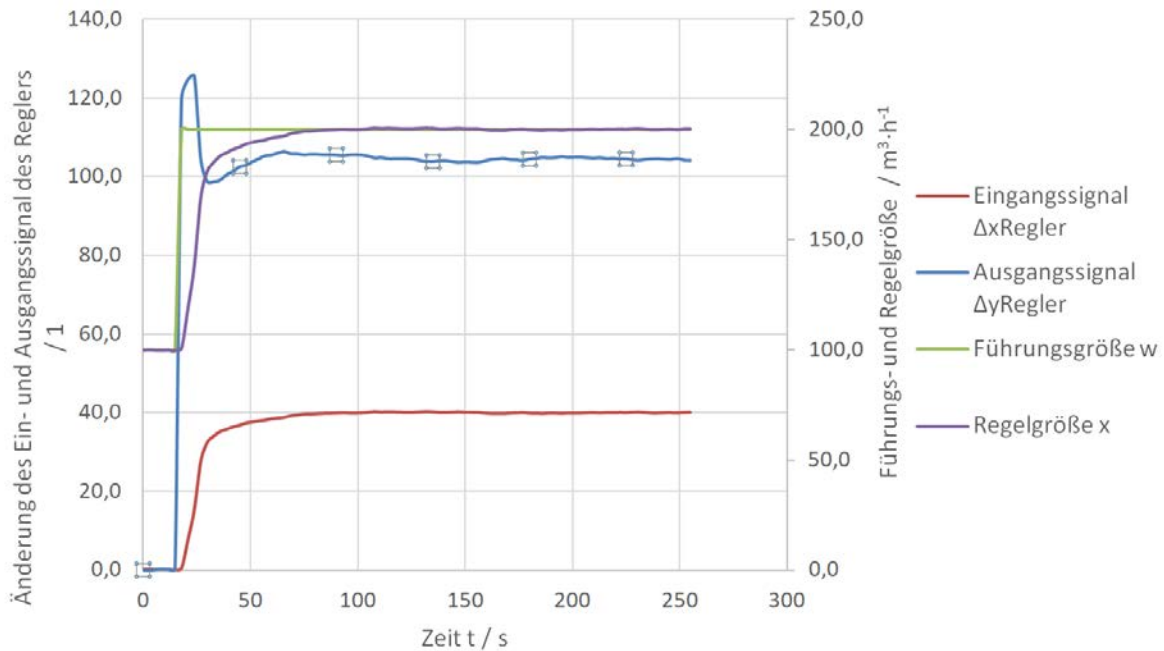


Abb. 58: Zeitlicher Verlauf der Regelgrößen im Betriebszustand

Der Wert der Streckenverstärkung  $K_s$  ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$K_s = \frac{\Delta x_{\text{Regler}}(t \rightarrow \infty)}{\Delta y_{\text{Regler}}(t \rightarrow \infty)} = \frac{40}{104} = 0,38 \quad (16-1)$$

Zur Ermittlung der Parameter  $T_c$  und  $T_d$  wird der zeitliche Verlauf des Eingangssignals  $\Delta x_{\text{Regler}}$  anhand folgender Abbildung analysiert, aus der sich die Summenzeitkonstanten  $T_\Sigma$  bestimmen lässt:

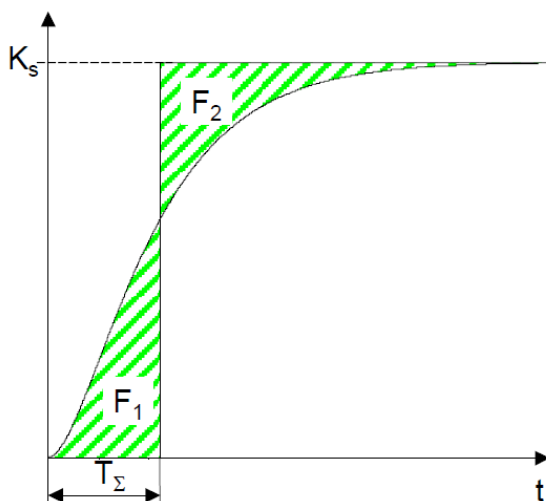


Abb. 59: Bestimmung von  $T_\Sigma$  :  $F_1 = F_2$

Dazu werden sowohl die numerischen Integrale von  $\Delta x_{\text{Regler}}$  über die Zeit  $t$  ( $F_1$ ) als auch von  $[\Delta x_{\text{Regler}}(t \rightarrow \infty) - \Delta x_{\text{Regler}}]$  über die Zeit  $t$  ( $F_2$ ) gebildet. Der Schnittpunkt der beiden gebildeten Integralkurven entspricht dann der Summenzeitkonstanten  $T_\Sigma$  und ergibt, nach

## Anhang

Gleichsetzen der in Abb. 60 zu sehenden Gleichungen und dem Auflösen nach der Zeit  $t$ , den Wert  $T_{\Sigma} \approx 12\text{s}$ .

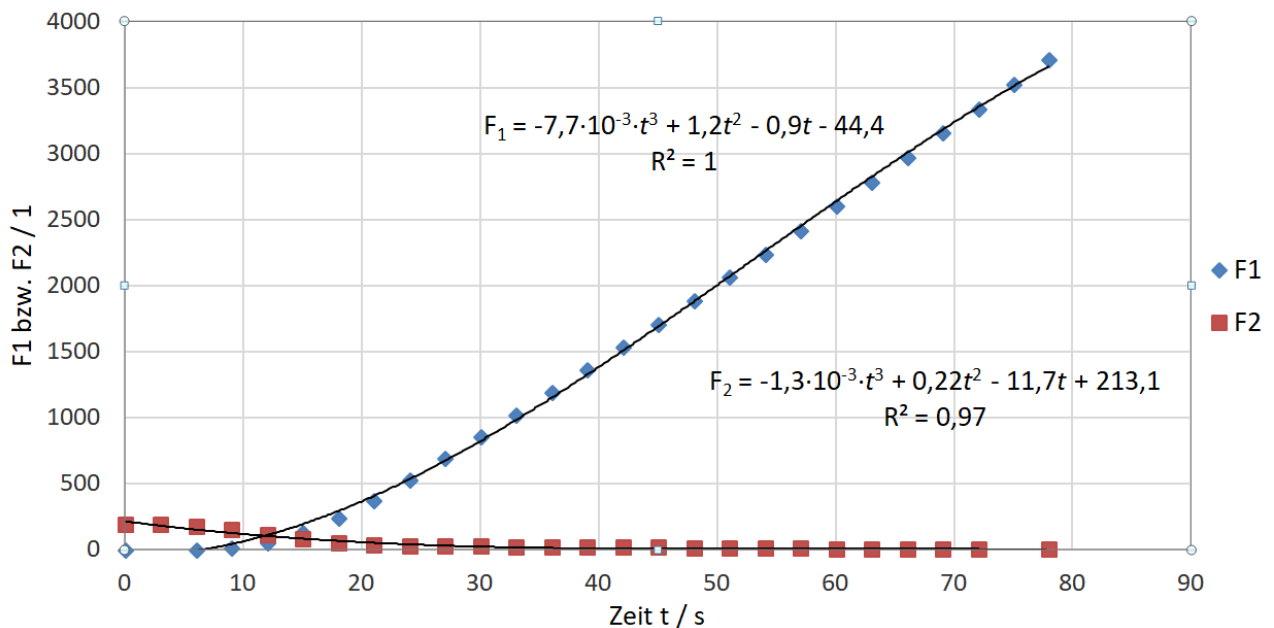


Abb. 60: Bestimmung der Summenzeitkonstanten  $T_{\Sigma}$  im Betriebszustand

Die Einstellung der Regelparameter erfolgt empirisch auf Basis ermittelter Gleichungen aus der Literatur. Folgende Tabelle zeigt diese Gleichungen und die sich daraus ergebenden Werte:

	$T_{\Sigma}$ s	$K_c$	$T_c$ min	$T_d$ min
<b>allg. Gleichung</b>		$K_S^{-1}$	$0,66 \cdot T_{\Sigma}$	$0,167 \cdot T_{\Sigma}$
<b>Regelparameter Betrieb</b>	12	2,6	0,13	0,033
<b>Regelparameter Technikum</b>	13	3,2	0,14	0,036

Tab. 15. Ermittlung der Regelparameter für einen PID-Regler

Die Parametereinstellungen aus dem Technikum wurden für die Blende mit kleinerem Durchmesser mit Luft ermittelt und für die Inbetriebnahme in LabVIEW hinterlegt. Die obige Auswertung der Regelparameter im Betrieb mit größerem Blendendurchmesser, Rauchgas und eingestelltem Suspensionsstrom ergab geringe Abweichungen der Parameter. Eine Reglereinstellung für die Suspensionsströme FIRC002 und FIRC003 konnte nicht vorgenommen werden, da im Technikum kein Wasseranschluss mit ausreichender Kapazität vorlag. Während der Inbetriebnahme erfolgte die Regulierung

## Anhang

ebenfalls nur über die Handventile V06 bis V09 der Mischstation. Die Ventile V01 – V05 wurden daher durchgängig bei vollständiger Öffnung, durch die Eingabe von 100 % in die Felder „FIRC002 Hand“ und „FIRC003 Hand“ in LabVIEW, betrieben.

### 16.3 Anhang C: Auslegung der Messblende zur Gasstrommessung

Die Auslegung der Blende zur Bestimmung des Gasstroms mittels Differenzdruckmessung erfolgt nach DIN EN ISO 5167-1 und 5167-2.

Die Messung der Druckdifferenz bzw. des Wirkdrucks  $\Delta p$  (PDRC001) erfolgt jeweils stromaufwärts ( $p_1$ ) und stromabwärts ( $p_2$ ) der Blende. Hierzu wird ein Drucktransmitter verwendet, der den gemessenen Wirkdruck radierend in ein elektrisches Signal  $I$  umwandelt. Das Signal wird in LabVIEW aufgezeichnet und kann mithilfe gegebener Funktionen aus der DIN iterativ in den Volumenstrom des Gases umgerechnet werden.

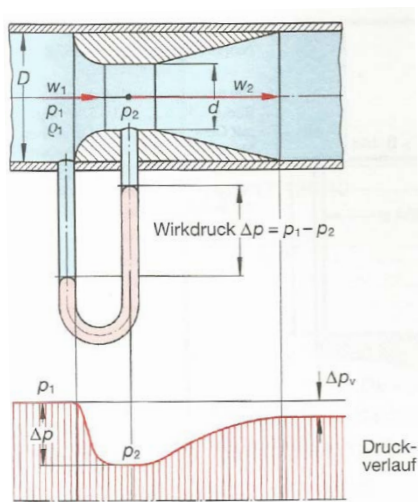


Abb. 61: „Durchflussmessung mittels Drosselgerät“ [55]

Die Berechnungsgrundlage bildet folgende Gleichung, in der  $C$  den Durchflusskoeffizienten,  $\varepsilon$  die Expansionszahl,  $\beta$  das Verhältnis zwischen Blendendurchmesser  $d$  (hier  $d = 0,054$  m) und Rohrdurchmesser  $D$  (hier  $D = 0,104$  m),  $\Delta p$  den Wirkdruck und  $\rho_1$  die Dichte des Gasgemisches darstellen:

$$\dot{m} = C \cdot \varepsilon \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot (1 - \beta^4)^{-0,5} \cdot (2 \cdot \Delta p \cdot \rho_1)^{0,5} \quad (16-2)$$

Alle bekannten Größen werden in einer Gleichung, der Invariante  $A_3$ , zusammengefasst, wodurch folgende Gleichung erhalten wird.

$$A_3 = \frac{8 \cdot (1 - \beta)^4}{\rho_1} \cdot \left( \frac{\dot{m}}{C \cdot \pi \cdot d^2} \right)^2 \quad (16-3)$$

Die Variable  $X_3$ , die dem Wirkdruck  $\Delta p$  entspricht, wird in folgender Gleichung mit  $A_3$  verrechnet und solange mithilfe des Werts  $\varepsilon$  variiert, bis das Genauigkeitskriterium erfüllt ist (mit  $n = 6$ ):

$$\left| \frac{A_3 - \frac{X_3}{\varepsilon^{-2}}}{A_3} \right| < 10^{-n} \quad (16-4)$$

## Anhang

Für  $C$  und  $\varepsilon$  sind Gleichungen vorgegeben, aus denen Abhängigkeiten von sowohl Strömungsgrößen, wie z. B. der Reynoldszahl  $Re_D$  und der dynamischen Viskosität  $\eta$ , als auch von thermodynamischen Größen, wie dem Adiabatenexponent  $\kappa$ , der als Quotient der spezifischen Wärmekapazitäten  $c_p$  und  $c_v$  definiert ist, hervorgehen.

Zur Berechnung der physikalischen Größen muss von einem Gasgemisch ausgegangen werden. In diesem Fall erfolgte die Auslegung unter Berücksichtigung von Stickstoff ( $N_2$ ), Sauerstoff ( $O_2$ ) und Kohlendioxid ( $CO_2$ ). Mithilfe stoffspezifischer Koeffizienten können die physikalischen Größen zunächst aus Gleichungen für Reinstoffe  $i$  und anschließend aus Gleichungen für Gasgemische berechnet werden. Folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die benötigten Größen [56, pp. 129, 135, 139, 282, 292] [57]:

physikalische Größe	Symbol	Abhängigkeit	Einheit
Temperatur	$T$	-	K
Druck	$p$	-	Pa
Volumenstrom	$\dot{V}$	$T; p$	$m^3 \cdot s^{-1}$
Volumenanteil	$x_i$	-	-
molare Masse	$M_i$	-	$kg \cdot mol^{-1}$
Massenanteil	$w_i$	$x_i; M_i$	-
Dichte	$\rho_i$	$T; p$	$kg \cdot m^{-3}$
Gaskonstante	$R_i$	-	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Wärmekapazitäten	$c_{p,i}; c_{v,i}$	$T$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Adiabatenexponent	$\kappa$	$c_{p,i}; c_{v,i}; T$	-
dynamische Viskosität	$\eta$	$T$	Pa·s
Reynoldszahl	$Re_D$	$\rho; \dot{V}; \eta$	-

Tab. 16: Übersicht über benötigte Größen zur Blendenauslegung

Der Einbau der Blende in die Anlage konnte nicht streng nach den Anforderungen der DIN erfolgen. Die Abstände der Druckentnahmestellen stromaufwärts ( $\Delta L_+ = 72$  mm) und stromabwärts ( $\Delta L_- = 62$  mm) zur Blende entsprechen nicht denen der sogenannten „D- und D/2-Druckentnahmen“, laut denen  $\Delta L_+ = 104$  mm und  $\Delta L_- = 49$  mm betragen müssten. Da ca. 30 cm hinter der Blende der Ventilator (V10) verbaut ist, ist die Anforderung an eine Auslaufstrecke ohne Störung durch Einbauten ebenfalls nicht gewährleistet. Um trotzdem eine Abhängigkeit des messbaren Wirkdrucks  $\Delta p$  über der Blende vom Volumenstrom  $\dot{V}$  zu erhalten, wurde eine Kalibrierreihe mithilfe eines Flügelradanemometers mit synthetischem Rauchgas ( $\vartheta = 15-20$  °C) und Rauchgas aus dem Kraftwerk ( $\vartheta = 45-50$  °C) durchgeführt. In Abbildung XXX ist diese im Vergleich zu den berechneten Werten der Blendenauslegung einzusehen. Da im Kamin ein Unterdruck

## Anhang

von ca. -60 mbar herrscht, wird dieser als vorherrschender Druck an der Blende  $p_{\text{Betrieb}}$  angenommen.

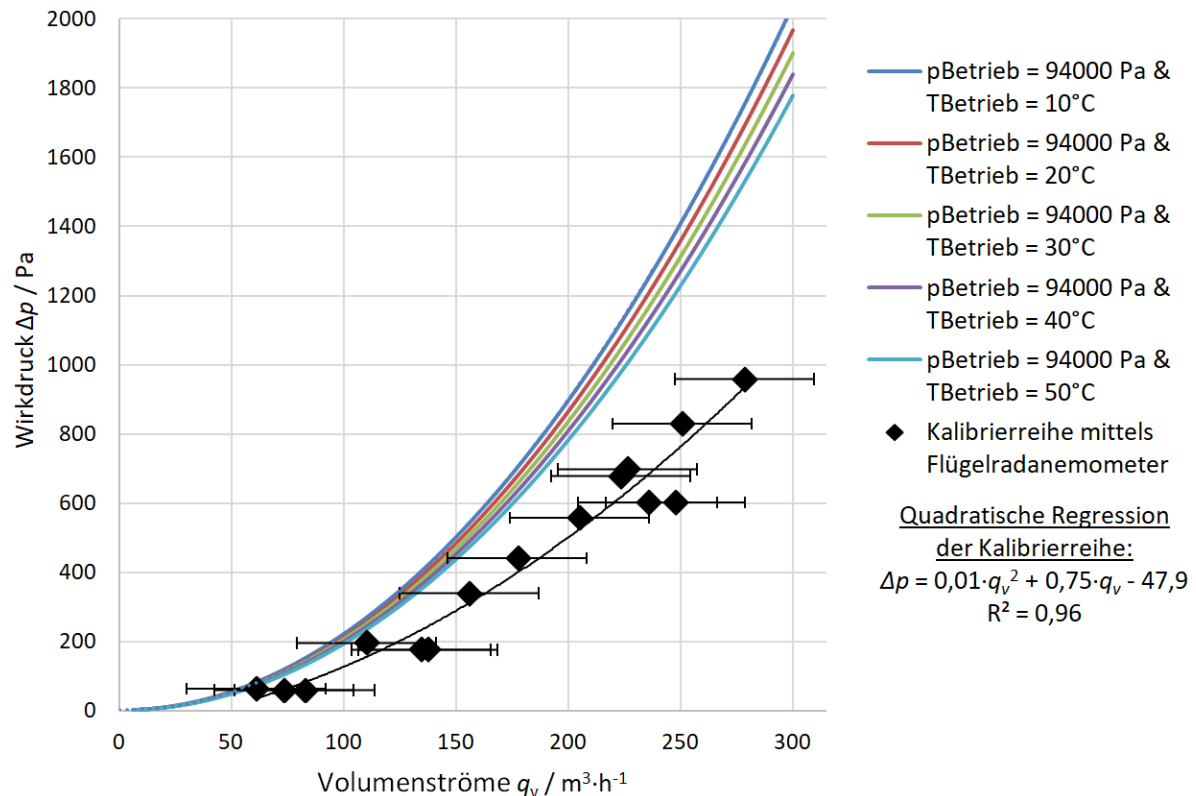


Abb. 62: Vergleich der Kalibrierreihe mittels Flügelradanemometer und der Auslegung der Messblende

### 16.3.1 Fehlerabschätzung der Gasstrommessung

Da die Kalibration der Gasstrommessung wie bereits erwähnt durch die Gegenüberstellung zwischen gemessenen Wirkdrücken  $\Delta p$  und gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten  $\omega$  bzw. Volumenströmen  $\dot{V}$  durch ein Flügelradanemometer erfolgte, muss dessen Messfehler bestimmt werden. Dies erfolgte noch vor dem Einbau der neuen Blende ( $d = 54 \text{ mm}$ ) mit einer solchen des Durchmessers von  $d = 45 \text{ mm}$ . Es wurde mit Luft bei  $20^\circ\text{C}$  und Atmosphärendruck im Technikum gearbeitet. Per LabVIEW konnte mithilfe der Regelung ein konstanter Volumenstrom, der umgerechnet einem konstanten Wirkdruck  $\Delta p$  entspricht, eingestellt werden. Die anschließende Messung der Strömungsgeschwindigkeit  $\omega$  mittels Anemometer erfolgte drei Mal mit einer Mittelwertbildung über jeweils 30 s.

## Anhang

Wirkdruck	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert	größte Abweichung
$\Delta p$	$\omega$	$\omega$	$\omega$	$\omega$	$\omega$
Pa	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
116	1,88	1,88	1,92	1,89	0,03
229	2,62	2,59	2,56	2,59	0,03
375	3,32	3,37	3,21	3,30	0,09
555	3,98	4,02	4,03	4,01	0,03
780	4,60	4,75	4,73	4,69	0,09
1044	5,43	5,49	5,58	5,50	0,08
1346	6,12	6,26	6,17	6,18	0,08
1659	6,95	6,99	6,76	6,90	0,14
2034	7,56	7,57	7,15	7,43	0,28
2448	8,24	8,00	8,40	8,21	0,21
2515	8,49	8,28	8,18	8,32	0,17

Tab. 17: Messungen der Strömungsgeschwindigkeiten  $\omega$  mittels Anemometer

So wird die größte Abweichung einer Messung vom Mittelwert als Gerätefehler des Anemometers bestimmt. In diesem Fall wäre der größte Fehler der Strömungsgeschwindigkeit  $\Delta\omega = 0,28 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , der einem Volumenstrom von  $\Delta\dot{V} \approx 8,5 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  entspricht<sup>11</sup>. Da LabVIEW zur Umrechnung des Wirkdrucks in den Volumenstrom eine Formel benötigt, wird auf den Messfehler des Anemometers  $\Delta\dot{V}$  noch der statistische Fehler, der – in diesem Fall – quadratischen Regression aufgeschlagen. Dieser wird für das abgewandelte System mit der neuen Blende ( $d = 54 \text{ mm}$ ) mittels RGP-Funktion in Excel berechnet und beträgt  $18,3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ , wodurch sich ein Gesamtfehler  $\Delta\dot{V}_{\text{gesamt}}$  von  $26,8 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  ergibt. Dieser Gesamtfehler ist in den Abbildungen Abb. 62. und Abb. 63. als Fehlerindikator in Abszissenrichtung visualisiert. Die Einflüsse der Temperatur  $\vartheta$ , des Drucks  $p$  und der Gaszusammensetzung auf den Wirkdruck, die nach der Auslegung der Messblende berechnet werden, können nicht berücksichtigt werden. Jedoch kann durch eine Temperaturnormierung des Volumenstroms auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  eine verbesserte Konvergenz zum gemessenen Wirkdruck ermittelt werden.

<sup>11</sup> Der Durchmesser des verwendeten Rohrs beträgt  $0,104 \text{ m}$ .

## Anhang

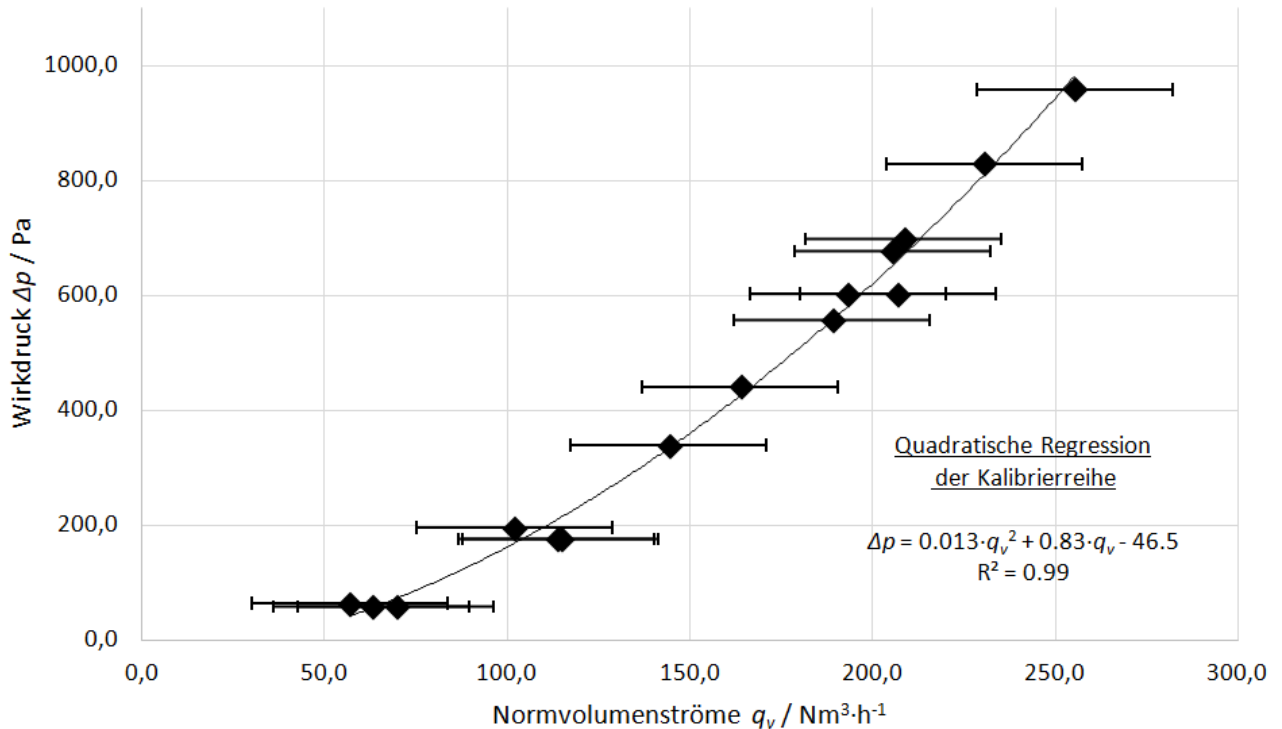


Abb. 63: Kalibrierreihe mittels Flügelradanemometer als Normvolumenstrom

Damit die Gleichung aus obiger Abbildung in LabVIEW hinterlegt werden kann, muss diese in eine entsprechende Formel formatiert werden, die dem Ausgangssignal des Druck-Transmitters entspricht. Der Transmitter transformiert den gemessenen Wirkdruck  $\Delta p$  prozentual mit der eingestellten Messspanne ( $\Delta p = 0 \dots 1200$  Pa) um und leitet ein radizierendes Signal  $I$  zwischen 4 und 20 mA an LabVIEW. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$I = \sqrt{\frac{\Delta p}{1200 \text{ Pa}}} \cdot (20 \text{ mA} - 4 \text{ mA}) + 4 \text{ mA} \quad (16-5)$$

Durch Auftragen der gemessenen Volumenströme aus Abb. 62 ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Volumenstrom und dem Signal  $I$ . Durch die Temperaturmessung  $\vartheta$  (TR001) wird zusätzlich eine Normierung auf 0 °C berechnet, wodurch sich folgende Gleichung ergibt, die in LabVIEW hinterlegt und zur Regelung des Volumenstromstroms verwendet wird ( $R^2 = 0,99$ ).

$$\dot{V} = (20,709 \cdot I - 105,07) \cdot \frac{273,15 \text{ K}}{273,15 \text{ K} + \vartheta} \quad (16-6)$$

Zu ergänzen ist noch, dass der Fehler der Wirkdruckmessung aufgrund der hohen Genauigkeit des eingebauten Druck-Transmitters ( $\pm 0,7$  %) sehr gering ausfällt und in dieser Betrachtung deshalb als Fehlerquelle zu vernachlässigen ist.

16.4 Anhang D: Datenblatt der in der REA des Kraftwerks Wilhelmshaven eingesetzten Schlämmerkreide

**Produktname:** **Reasorb 80 – L**

**Produktbeschreibung:** Feines Calciumcarbonat von hoher Reinheit

Chemische Analyse	Produkteigenschaft	typischer Wert	Maßeinheit
	CaCO <sub>3</sub>	97,2	Mass.-%
	MgCO <sub>3</sub>	0,5	Mass.-%
	SiO <sub>2</sub>	2,0	Mass.-%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	Mass.-%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	Mass.-%

Physikalische Analyse	Produkteigenschaft	typischer Wert	Maßeinheit
	Schüttgewicht	0,7	kg/l
	Spezifisches Gewicht	2,7	g/cm <sup>3</sup>
	H <sub>2</sub> O-Gehalt (ab Werk)	0,2	Mass.-%
	Weißgrad R 457	78	%
	Reaktivität bei pH 4,0	85	%

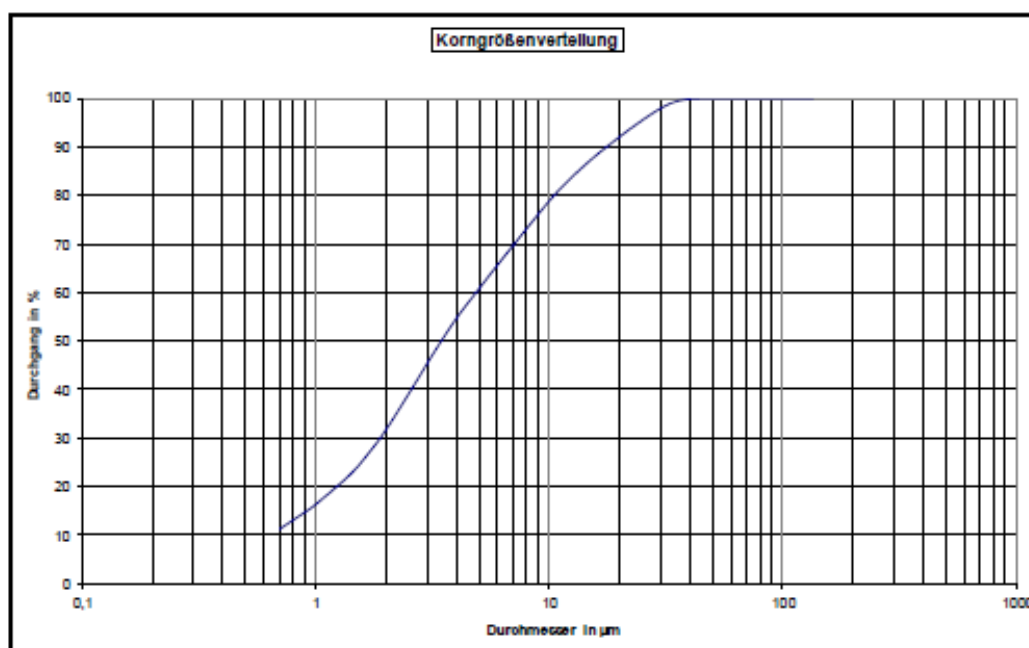
**Anwendungsgebiete** Einsatz in der Rauchgasentschwefelung und in Verbrennungsanlagen.

Die angegebenen Daten sind als typische Werte zu betrachten; Abweichungen sind möglich. Stand: 09/2016

Vereinigte Kreidewerke Dammann GmbH & Co. KG | Hildesheimer Straße 3 | 31185 Söhlde  
Telefon: +49 5129 78-0 | Telefax: +49 5129 78-1200 | E-Mail: info@dammann.de

**Produktname: Reasorb 80 – L**

Kornverteilung	Produkteigenschaft	typischer Wert	Maßeinheit
	Mittlerer Teilchendurchmesser	4	µm
	Siebanalyse > 90 µm	5	Mass.-%



Die angegebenen Daten sind als typische Werte zu betrachten; Abweichungen sind möglich. Stand: 09/2016

Vereinigte Kreidewerke Dammann GmbH & Co. KG | Hildesheimer Straße 3 | 31185 Söhlde  
 Telefon: +49 5129 78-0 | Telefax: +49 5129 78-1200 | E-Mail: info@dammann.de

54202\_03 | DELF | 04



Seite 2

**16.5 Anhang E: Zeiträume des Kraftwerksbetriebs und der Möglichkeit zur Versuchsdurchführung**

Kal.- woche	von	bis	Aktivität, Versuchsbetrieb bzw. Gründe für nicht erfolgte Versuchsdurchführung
KW 16	19. Apr	20. Apr	Transport und Aufbau der Versuchsanlage
KW 17	25. Apr	28. Apr	Anlageninbetriebnahme
KW 18	2. Mai	05. Mai	Anlageninbetriebnahme und PA-Sitzung vor Ort
KW 19	8. Mai	12. Mai	Meerwasserversorgung installiert, aber Druck zu gering zum Betrieb der Strahlpumpe
KW 20	15. Mai	19. Mai	Kraftwerk windbedingt abgeschaltet, Versuchsbetrieb mit synth. CO <sub>2</sub> in Druckgasflaschen
KW 21			Kein Versuchsbetrieb, Kraftwerk zu Wochenbeginn windbedingt abgeschaltet
KW 22	29. Mai	01. Jun	Versuchsdurchführung am 30.05., 31.05. und 01.06., dann windbedingte Kraftwerksabschaltung
KW 23			Kraftwerk über Pfingsten abgeschaltet
KW 24			Kraftwerk windbedingt abgeschaltet und unerwartete Schornsteinsanierung
KW 25			unerwartete Schornsteinsanierung, kein Versuchsbetrieb möglich
KW 26			unerwartete Schornsteinsanierung, kein Versuchsbetrieb möglich
KW 27			unerwartete Schornsteinsanierung, kein Versuchsbetrieb möglich
KW 28			unerwartete Schornsteinsanierung, kein Versuchsbetrieb möglich
KW 29	17. Jul.	18. Jul	Temporärer Abbau der Versuchsanlage wegen Revisionsarbeiten
KW 30			geplante Revision (5-Jahres-Revision)
KW 31			geplante Revision (5-Jahres-Revision)
KW 32			geplante Revision (5-Jahres-Revision)
KW 33			geplante Revision (5-Jahres-Revision)
KW 34			geplante Revision (5-Jahres-Revision)
KW 35			geplante Revision (5-Jahres-Revision)
KW 36			geplante Revision (5-Jahres-Revision)
KW 37			geplante Revision (5-Jahres-Revision)
KW 38			geplante Revision (5-Jahres-Revision)
KW 39	26. Sep	27. Sep	Wiederaufbau der Versuchsanlage, ungeplante Verlängerung der Revisionsarbeiten

## Anhang

KW 40			Verlängerung der Revisionsarbeiten, kein Versuchsbetrieb möglich
KW 41			Verlängerung der Revisionsarbeiten, kein Versuchsbetrieb möglich
KW 42			geplante Kraftwerkswiederinbetriebnahme am 15.10. wegen technischer Mängel gescheitert
KW 43			geplante Kraftwerkswiederinbetriebnahme am 23.10. wegen technischer Mängel gescheitert
KW 44			keine Kraftwerksinbetriebnahme über die Feiertage Reformationstag und Allerheiligen
KW 45			Kraftwerk wieder in Betrieb, aber kein Kraftwerkspersonal zur Versuchsunterstützung verfügbar
KW 46	13. Nov	16. Nov	Inbetriebnahme der Versuchsanlage, windbedingte Kraftwerksabschaltung am 16.11.
KW 47	20. Nov	22. Nov	Aufbau Messtechnik am 20. und 21.11., kein Kraftwerkspersonal zum Support vorhanden
KW 48	27. Nov	29. Nov	Aufbau Messtechnik, Inbetriebnahme, ab 09:00 Kesselschaden am Kraftwerk
KW 49			windbedingte Abschaltung des Kraftwerks
KW 50			windbedingte Abschaltung des Kraftwerks
KW 51			windbedingte Abschaltung des Kraftwerks
KW 52			Kein Versuchsbetrieb, Kraftwerk während Weihnachten und Neujahr nicht in Betrieb
KW 1			windbedingte Abschaltung des Kraftwerks
KW2			windbedingte Abschaltung des Kraftwerks
KW3	18. Jan	18. Jan	Einhausung der Versuchsanlage, kein Versuchsbetrieb , Kraftwerk nicht in Betrieb
KW4			windbedingte Abschaltung des Kraftwerks
KW5	29. Jan	30. Jan	trotz angekündigten Betriebes wegen Emissionsmessung, kein Kraftwerksbetrieb
KW6			Frost bis -10 °C, kein Versuchsbetrieb möglich
KW7			Frost bis -10 °C, kein Versuchsbetrieb möglich
KW8			Kraftwerk nicht in Betrieb und Dauerfrost bis ca. -10°C
KW9			Kraftwerk teilweise in Betrieb, aber kein Versuchsbetrieb wegen Dauerfrost bis -12°C
KW10			windbedingte Abschaltung des Kraftwerks
KW11			Kraftwerksbetrieb nur am Mi und Do (nicht ausreichend für Aufbau und Versuche)
KW12			Kraftwerk ab Montag in Betrieb, aber Nachtfrost und kraftwerksseitig kein Personal
KW13	26. Mrz	29. Mrz	Reparatur Frostschäden bis Mi, Do Versuchsbetrieb, Karfreitag Kraftwerksabschaltung
KW14			kein Kraftwerksbetrieb in Osterwoche
KW15			keine Kraftwerksanforderung durch Lastverteiler
KW16	16. Apr.	18. Apr	Inbetriebnahme und Versuchsdurchführung bis Kraftwerksabschaltung am Mi 18 Uhr

## Anhang

KW17	keine Kraftwerksanforderung durch Lastverteiler
KW18	keine Kraftwerksanforderung durch Lastverteiler
KW19	keine Kraftwerksanforderung durch Lastverteiler
KW20	keine Kraftwerksanforderung durch Lastverteiler
KW21	keine Kraftwerksanforderung durch Lastverteiler
KW22 bis KW36	Uniper Kraftwerk Wilhelmshaven beim Lastverteiler abgemeldet

16.6 Anhang F: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas bei den durchgeführten Versuchen

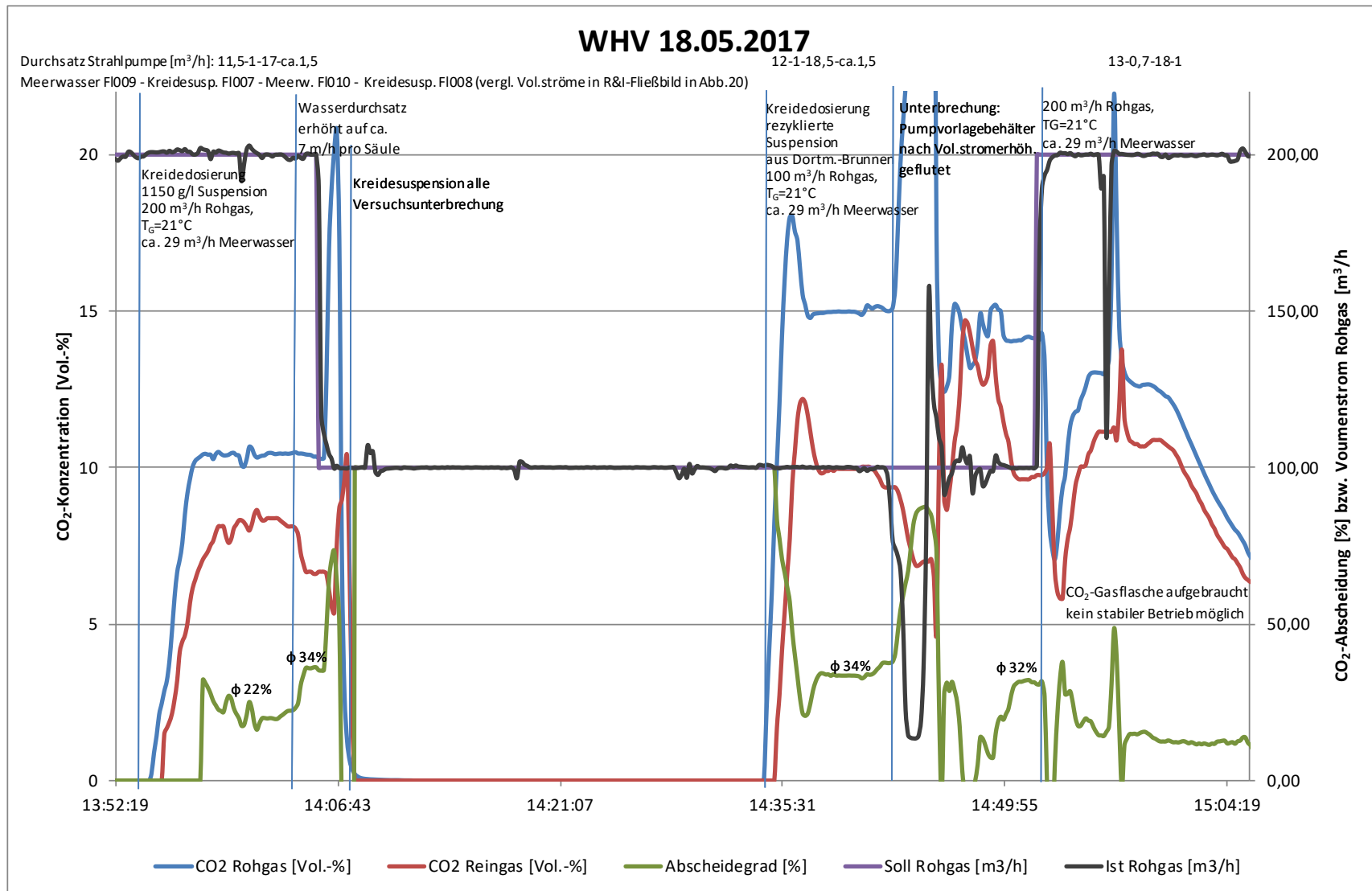


Abb. 64: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrad bei den Versuchen am 18.05.2017 mit synthetischem Rauchgas

# Anhang

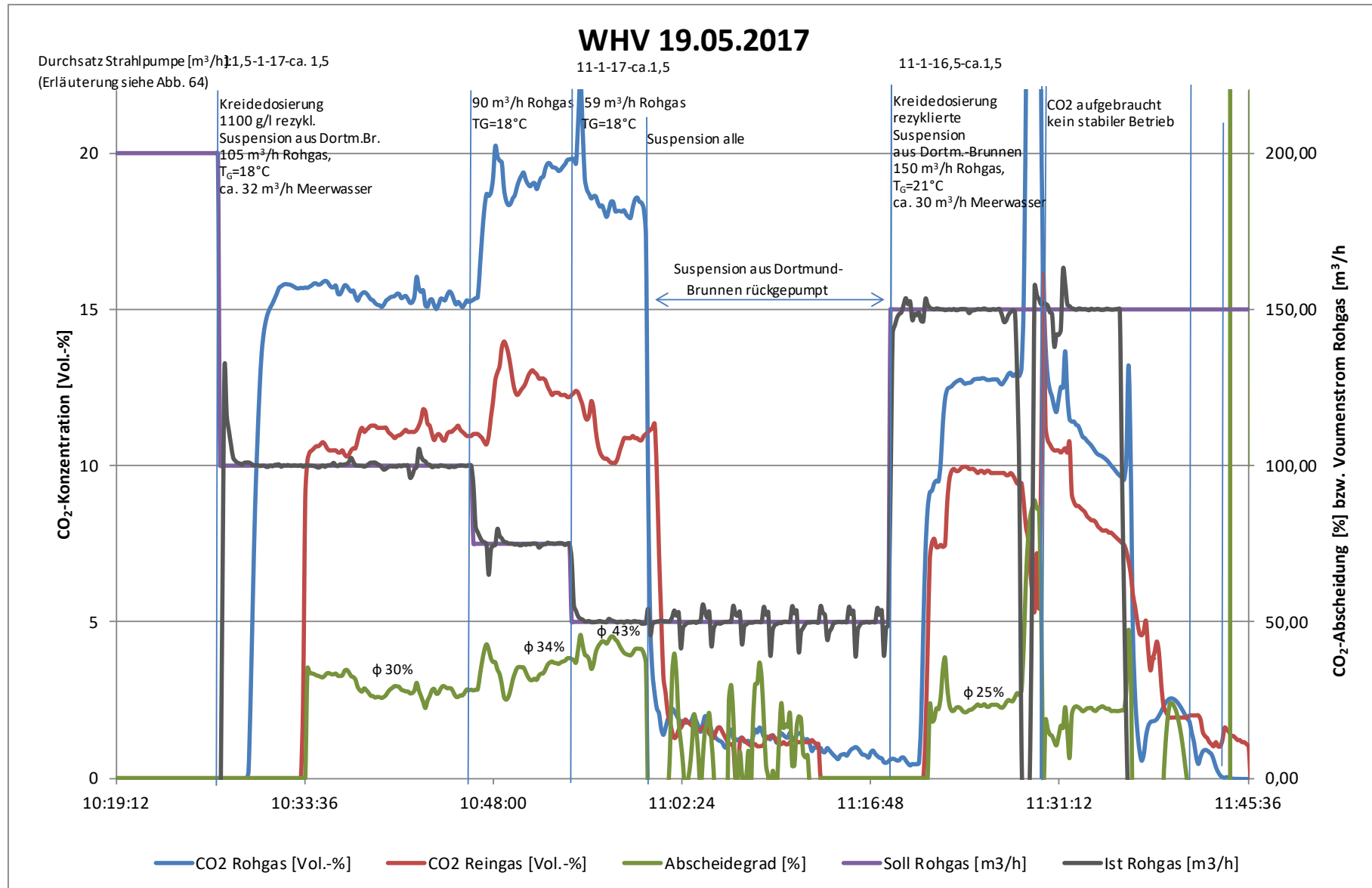


Abb. 65: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrad bei den Versuchen am 19.05.2017 mit synthetischem Rauchgas

Anhang

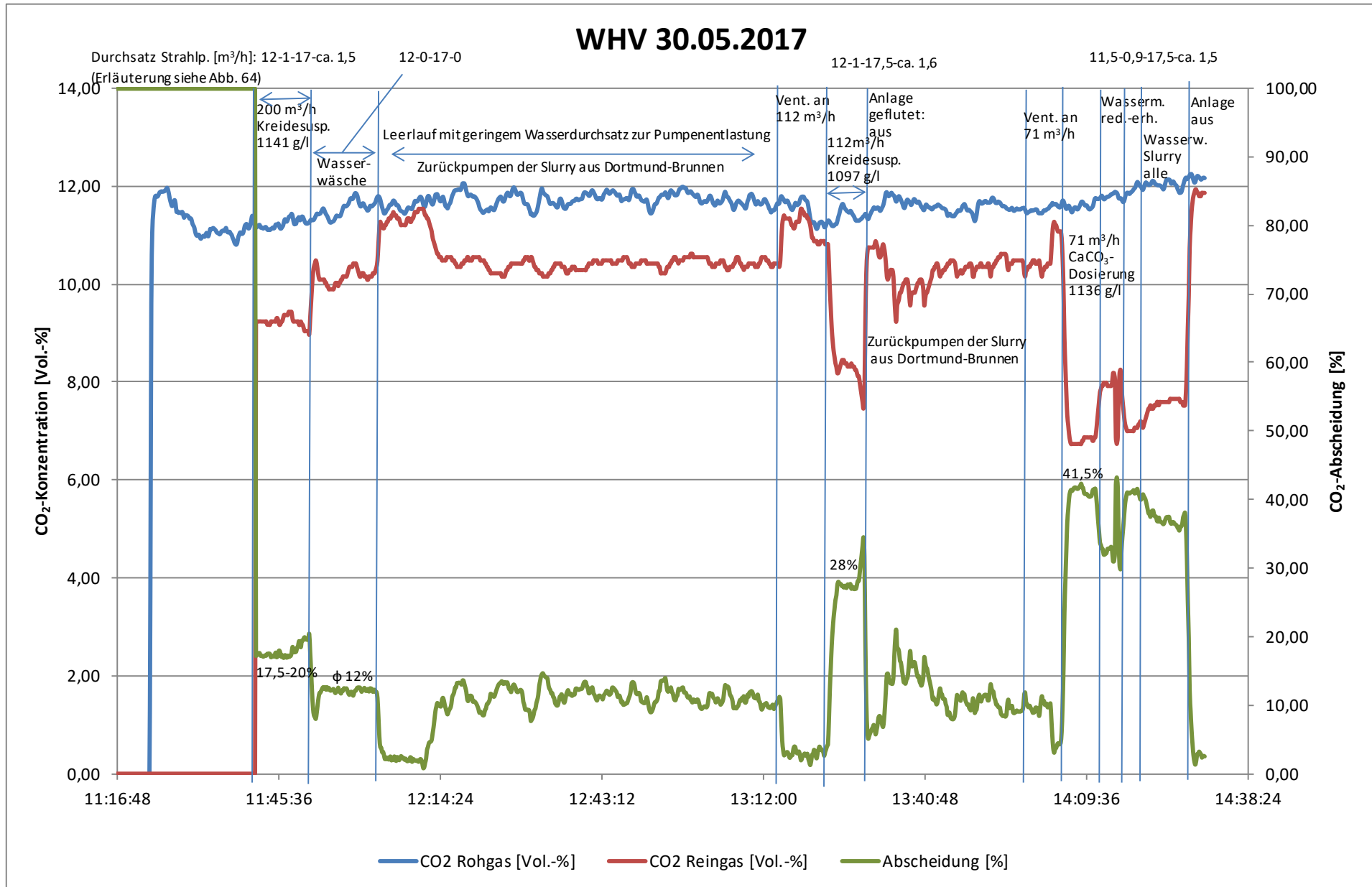


Abb. 66: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrad bei den Versuchen am 30.05.2017 mit Kraftwerks-Rauchgas

# Anhang

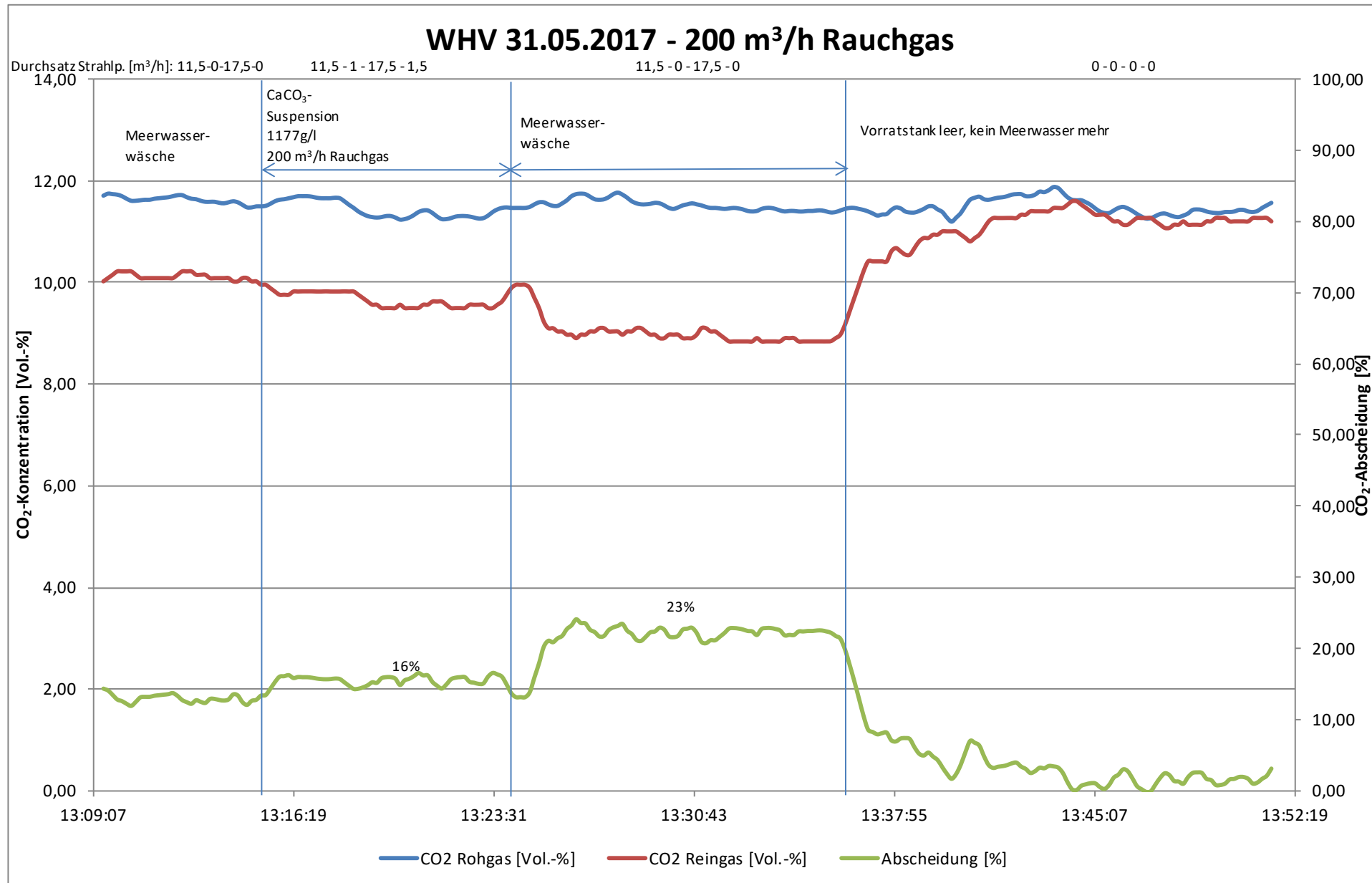


Abb. 67: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrad bei den Versuchen am 31.05.2017 mit Kraftwerks-Rauchgas



Anhang

WHV 01.06.2017 Versuch 2

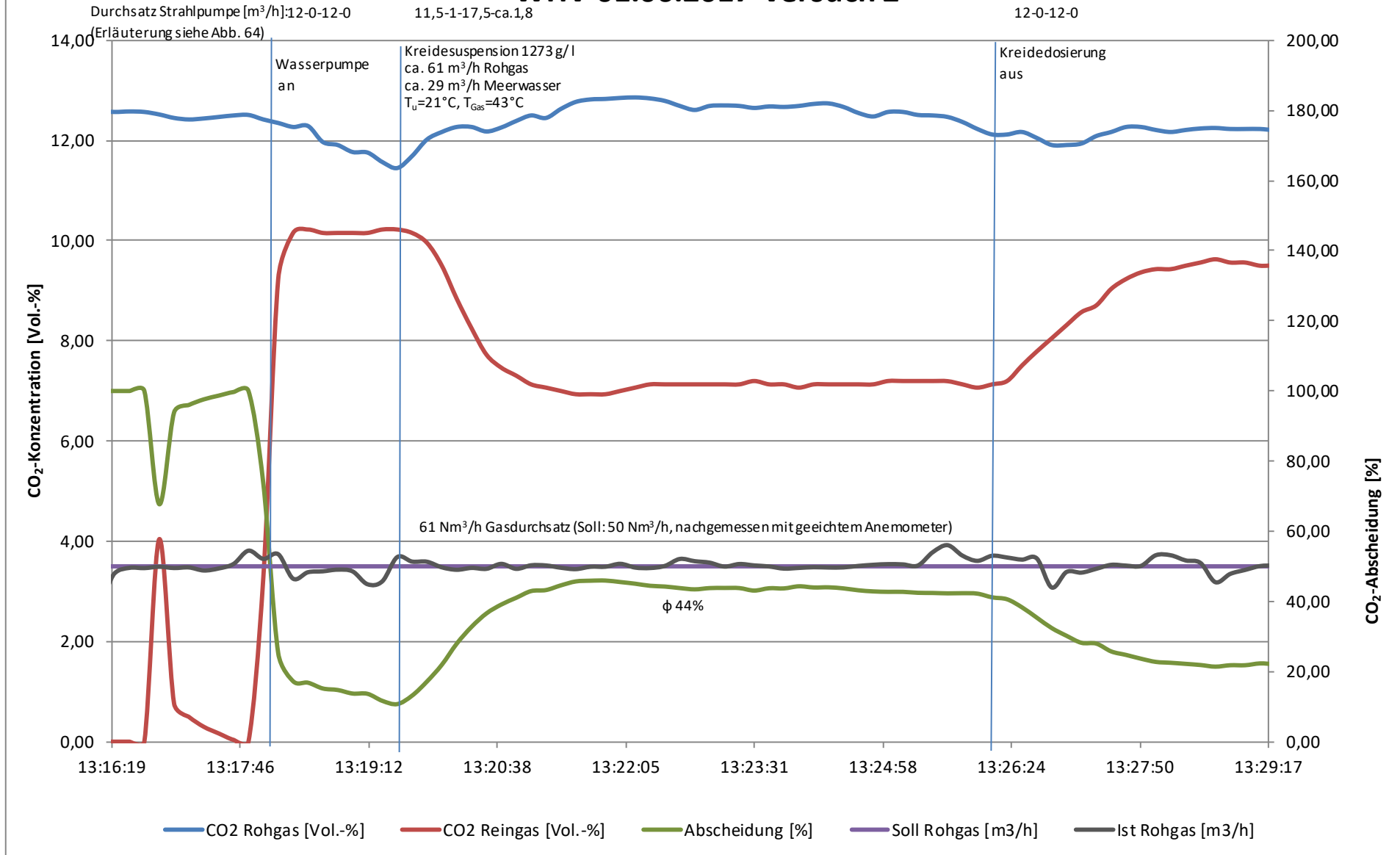


Abb. 69: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrad beim Versuch 2 am 01.06.2017 mit Kraftwerks-Rauchgas

# WHV 29.03.2018

Durchsatz Strahlpumpe [m<sup>3</sup>/h]: 12000-0-17000-0  
 (Erläuterung siehe Abb. 64)

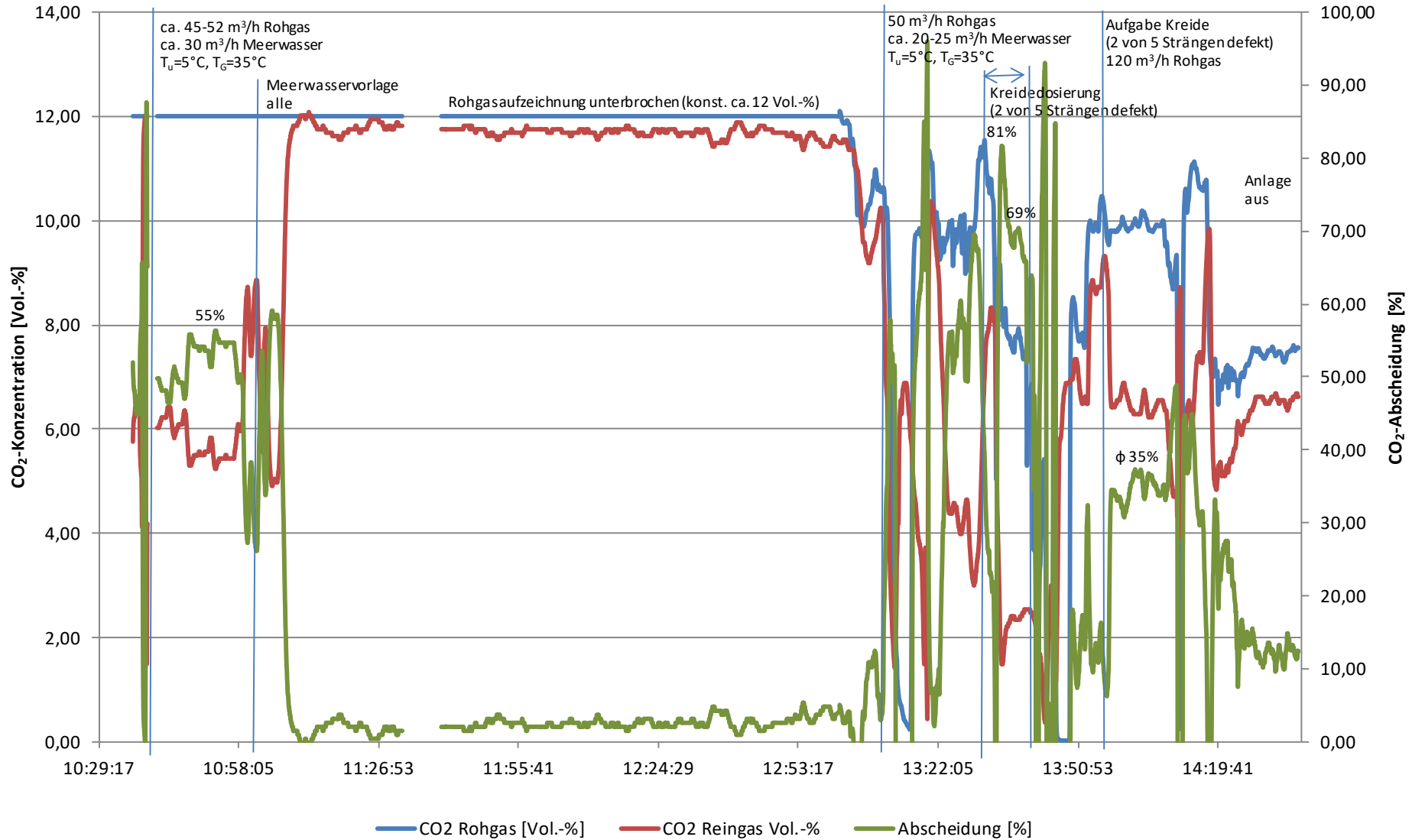


Abb. 70: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrade bei den Versuchen am 29.03.2018 mit Kraftwerks-Rauchgas

# Anhang

## WHV 29.03.2018 - Versuch 1

Durchsatz Strahlpumpe [m³/h]: 12-0 (defekt)-17-0  
 (Erläuterung siehe Abb. 64)

12-0 (defekt)-17-ca. 1,8

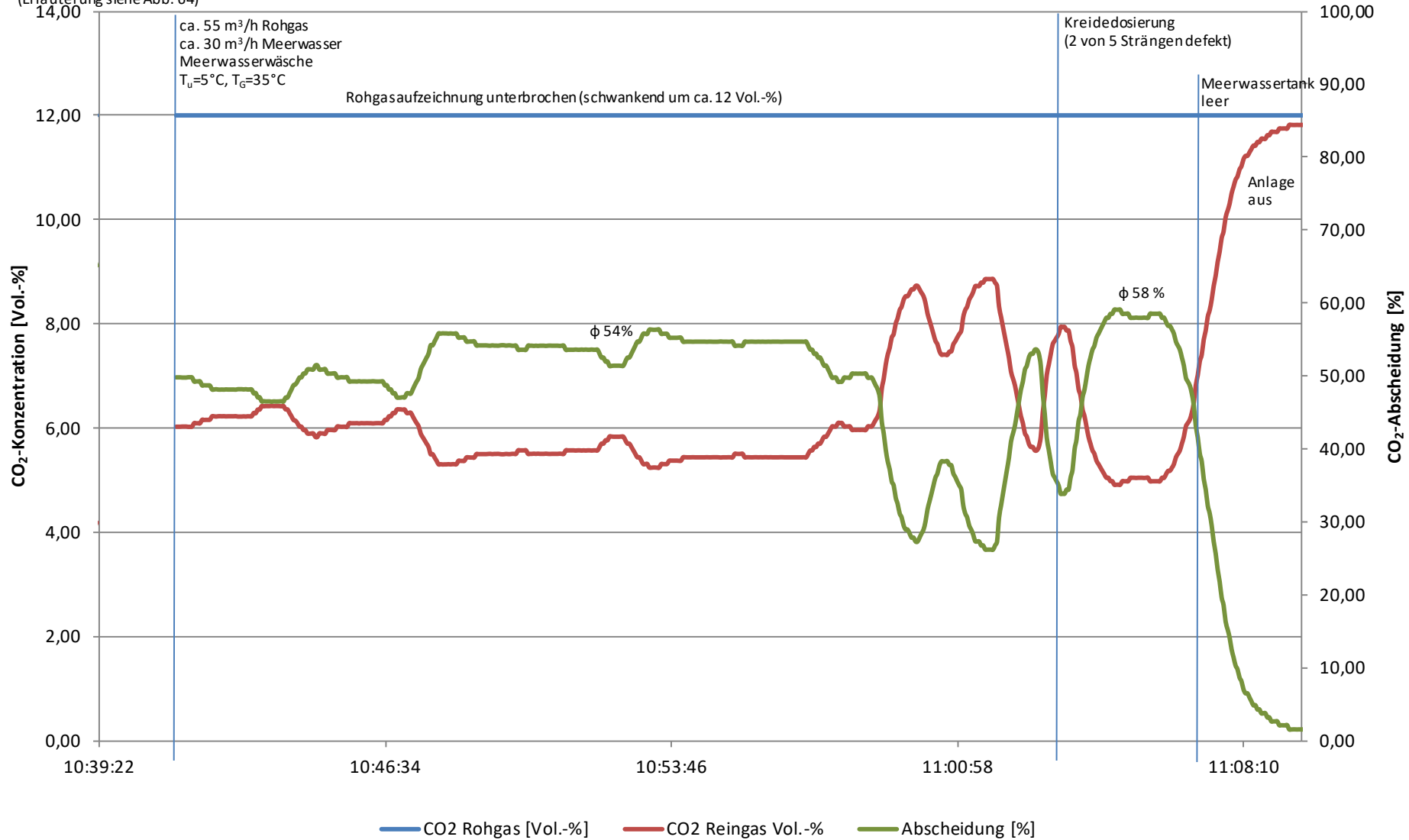


Abb. 71: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrade bei Versuch 1 am 29.03.2018 in vergrößerter Darstellung

### WHV 29.03.2018 - Versuche 2- 3

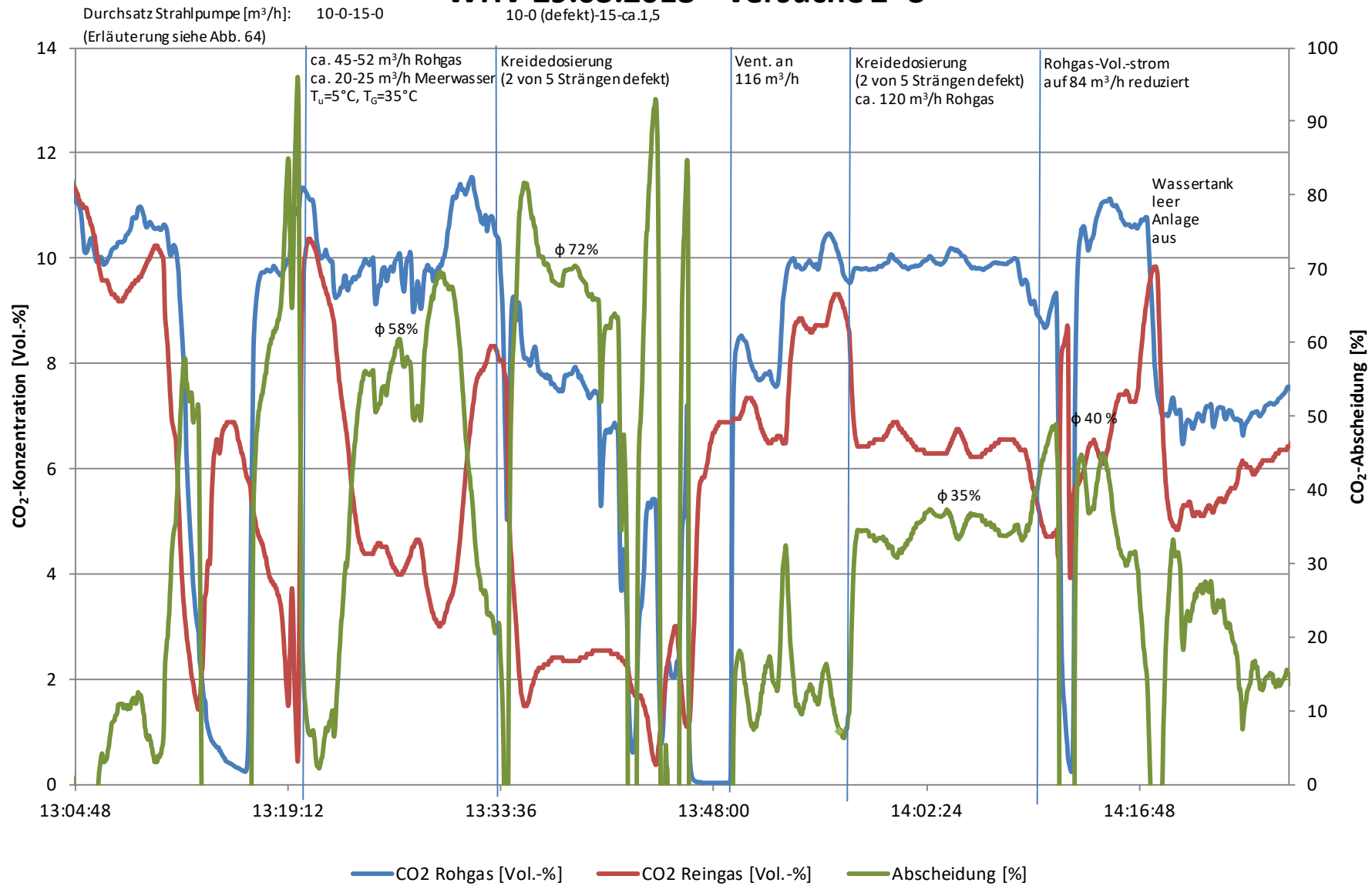


Abb. 72: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrade bei den Versuchen 2 bis 4 am 01.06.2018 in vergrößerter Darstellung

Anhang

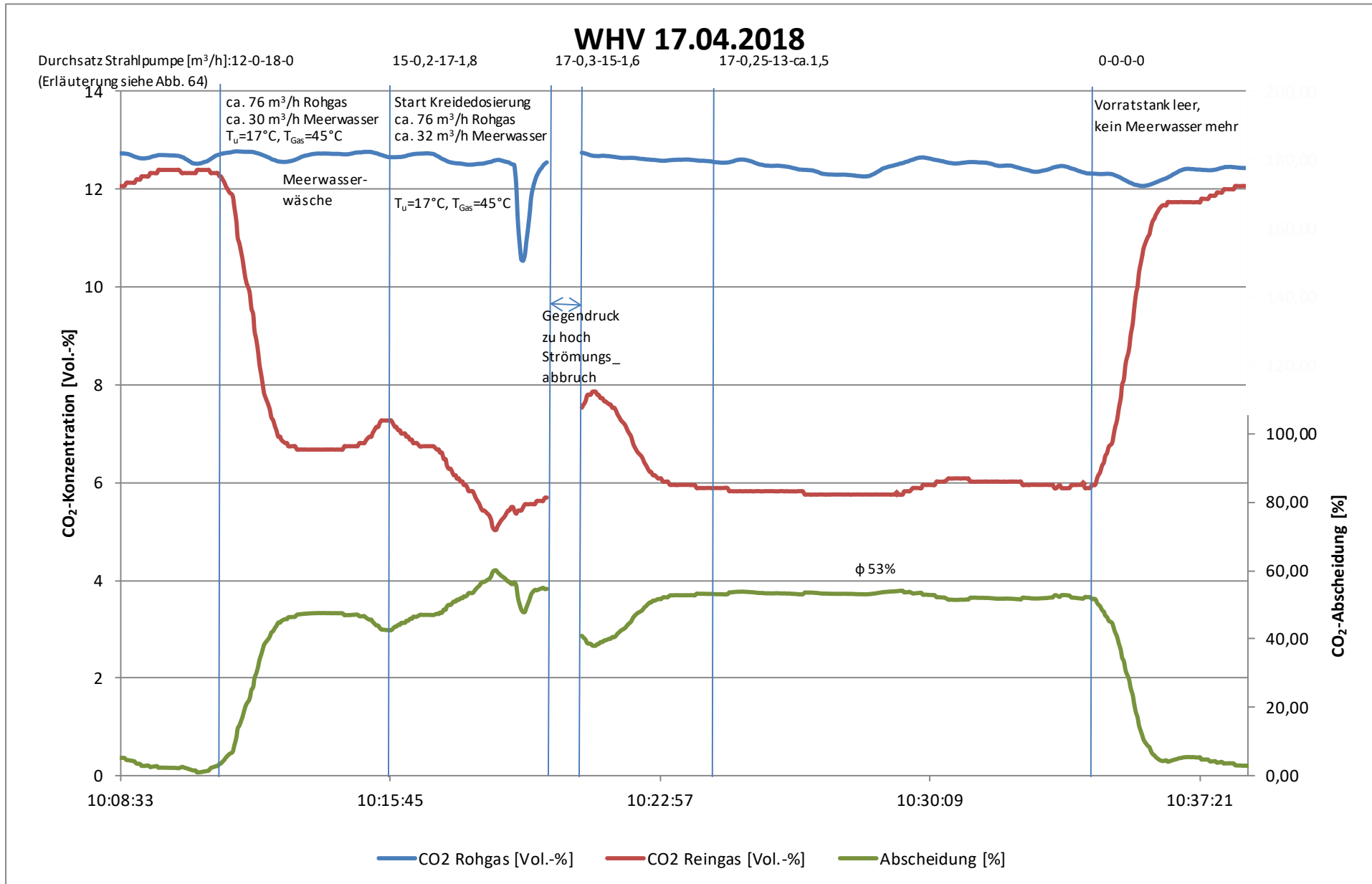


Abb. 73: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrade beim Versuch am 17.04.2018

# Anhang

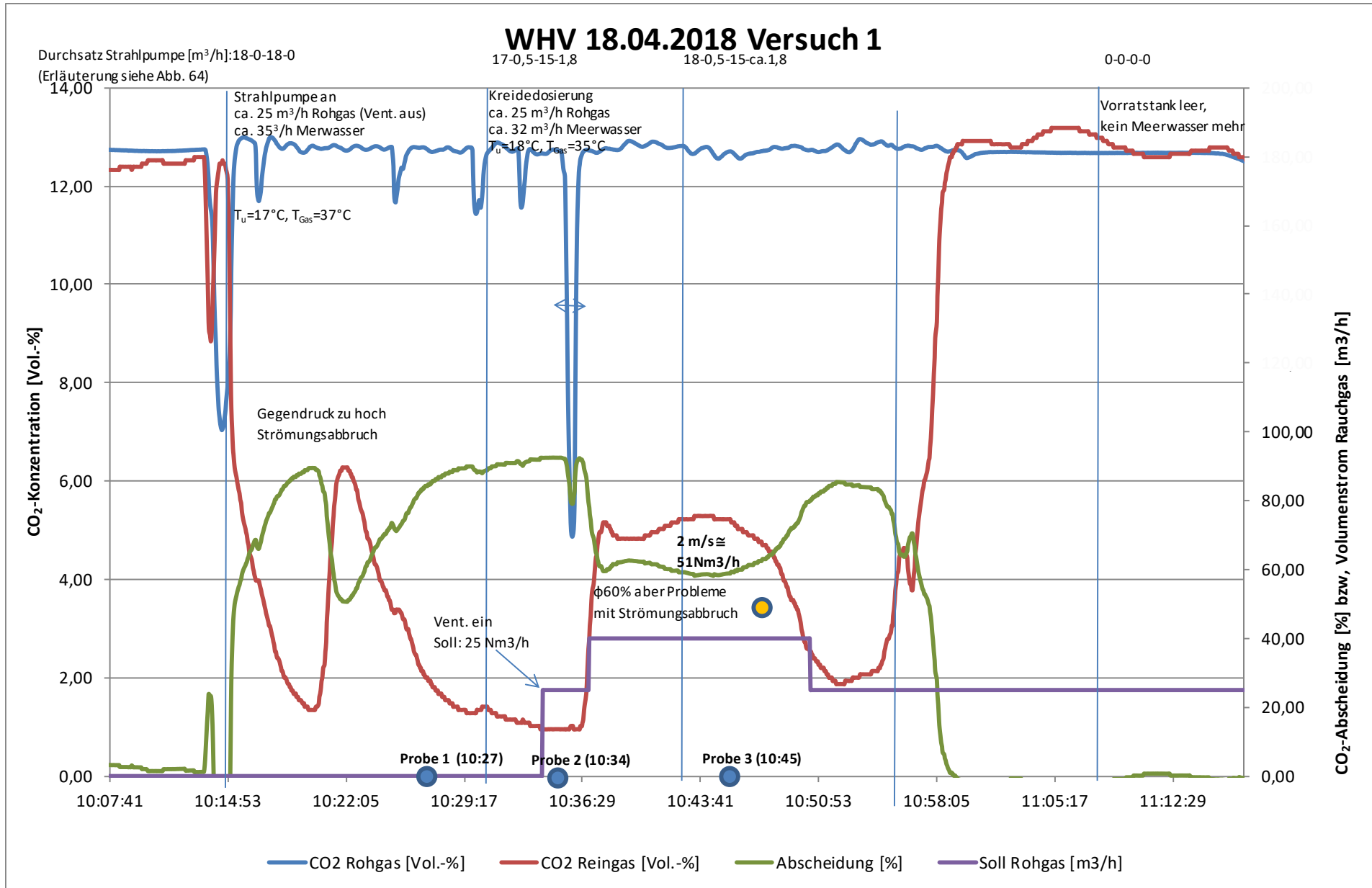


Abb. 74: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrade bei Versuch 1 am 18.04.2018 mit Kraftwerks-Rauchgas

# Anhang

## WHV 18.04.2018 Versuch 2

Durchsatz Strahlpumpe [m³/h]: 18-0-12-0    18-0,4-15-1,8    18-0,2-15-1,6    0-0-0-0  
 (Erläuterung siehe Abb. 64)

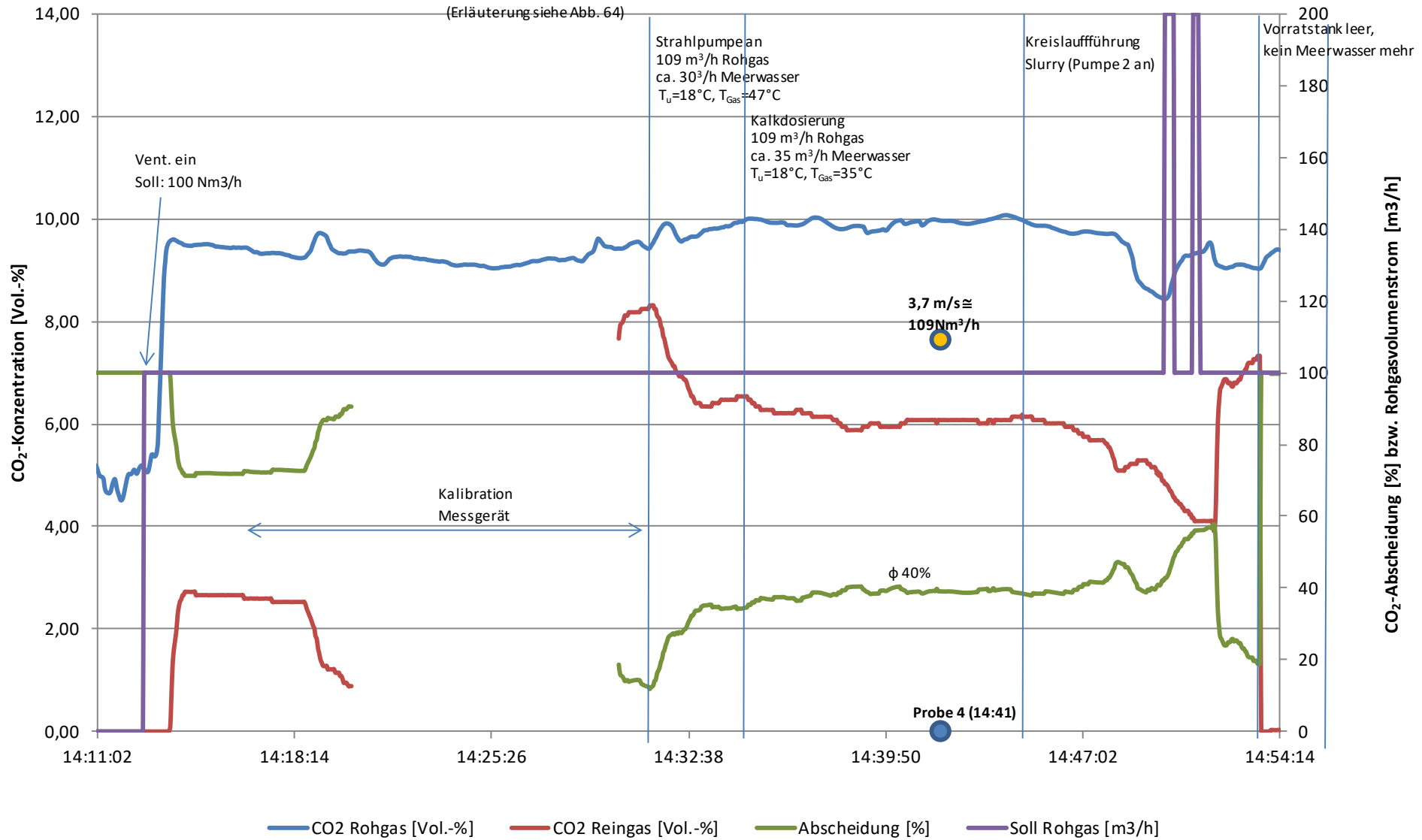


Abb. 75: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrade bei Versuch 2 am 18.04.2018 mit Kraftwerks-Rauchgas

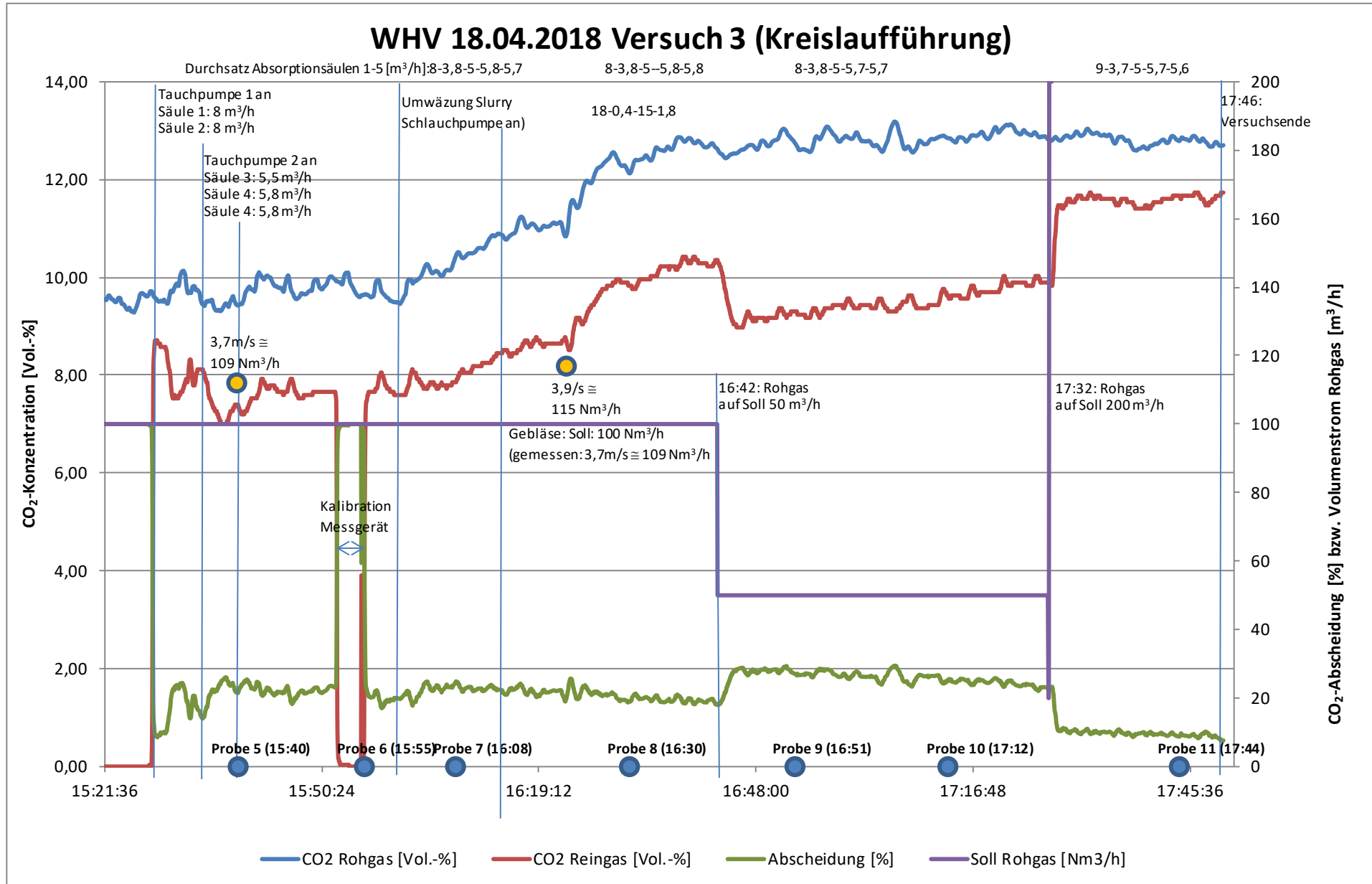


Abb. 76: CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas sowie CO<sub>2</sub>-Abscheidegrade bei Versuch am 18.04.2018 mit Kreislauführung der Kreidesuspension

16.7 Anhang G: ICP-OES Analysen

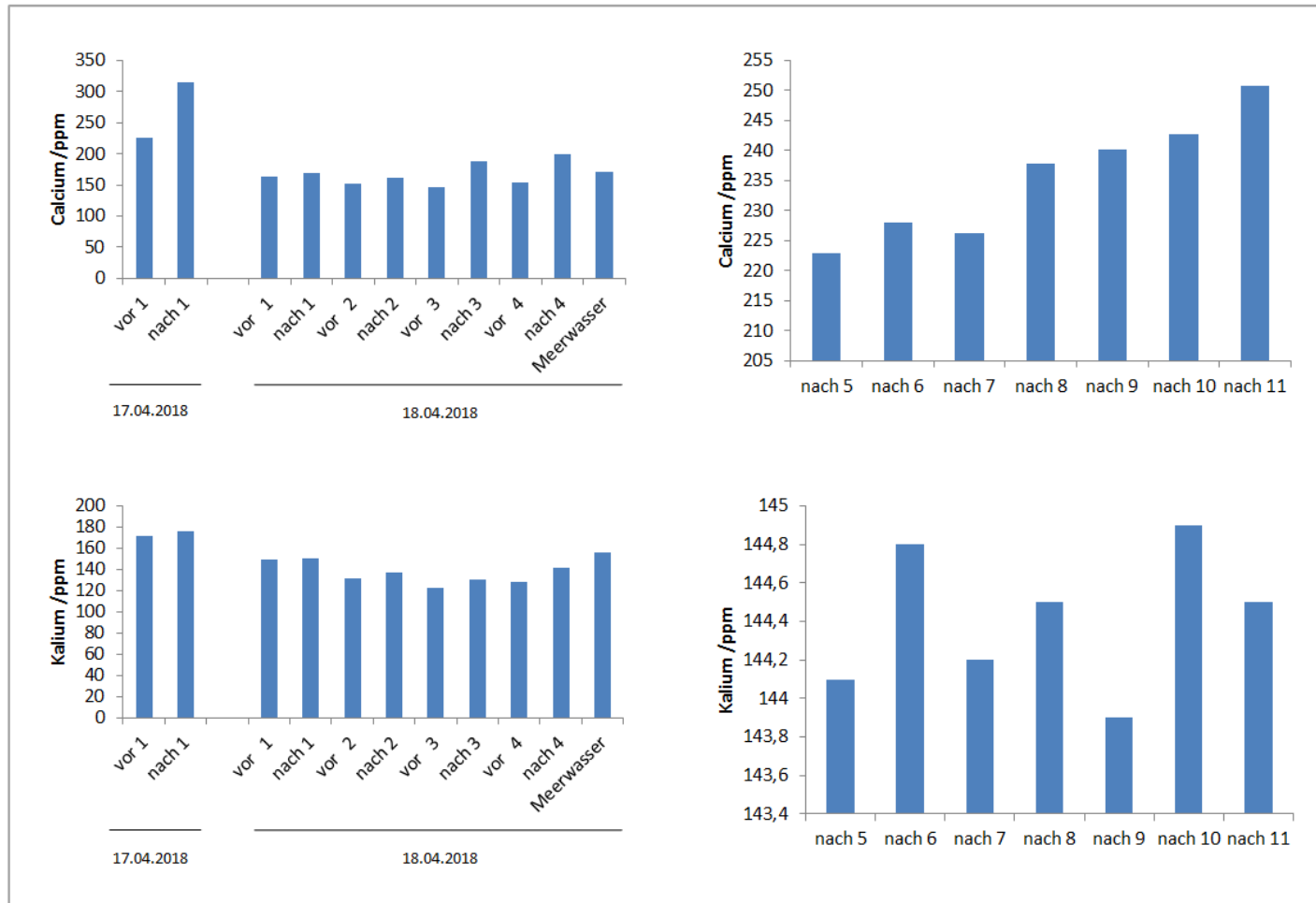


Abb. 77: Calcium- und Kaliumkonzentrationen bestimmt per ICP-OES. Links: Vergleich „vor“ und „nach“ Durchlaufen der Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Wäsche bei verschiedenen Versuchseinstellungen. Rechts: Kreislaufversuch.

## Anhang

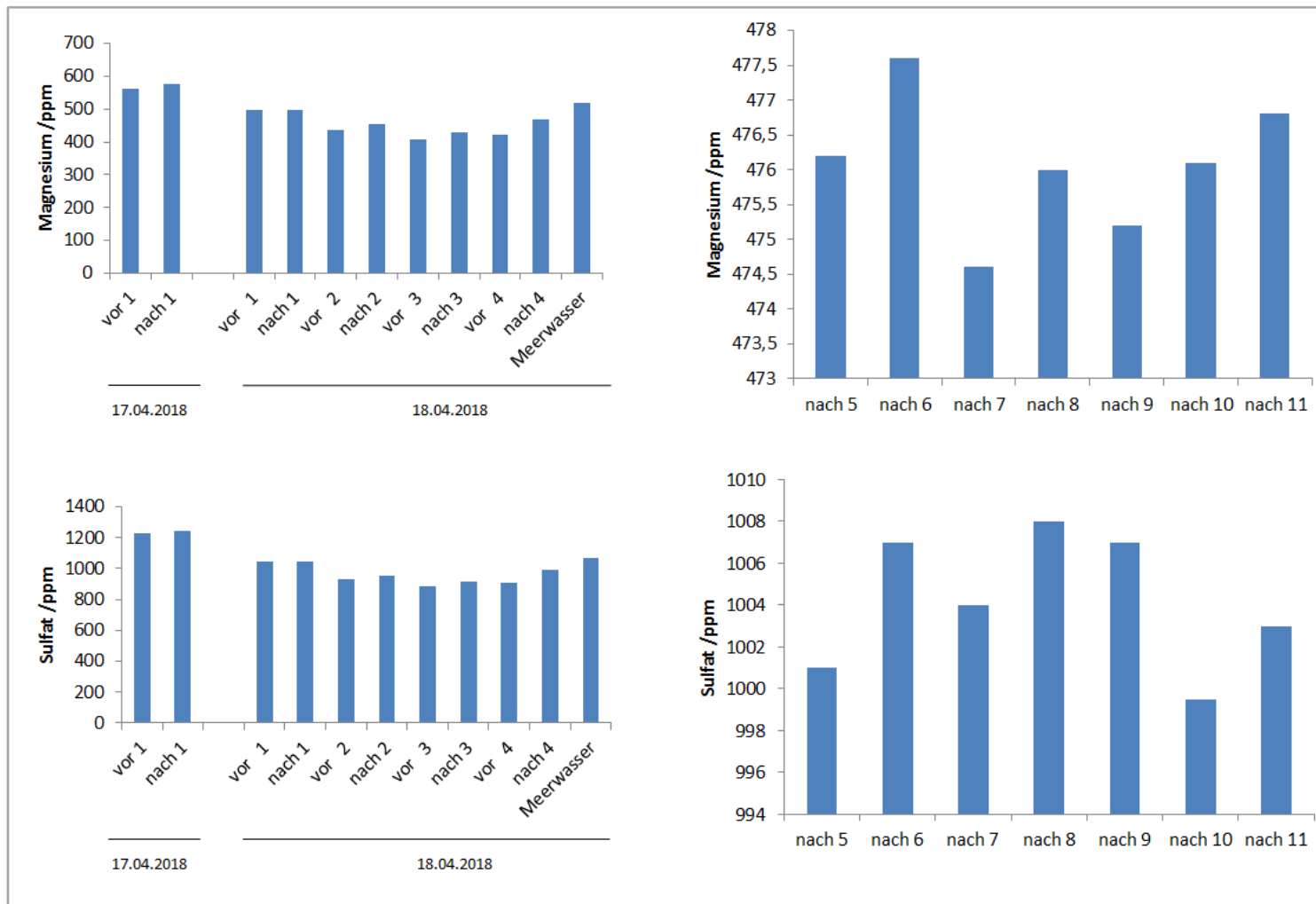


Abb. 78: Magnesium- und Sulfatkonzentrationen bestimmt per ICP-OES. Links: Vergleich „vor“ und „nach“ Durchlaufen der Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Wäsche bei verschiedenen Versuchseinstellungen. Rechts: Kreislaufversuch.

## Anhang

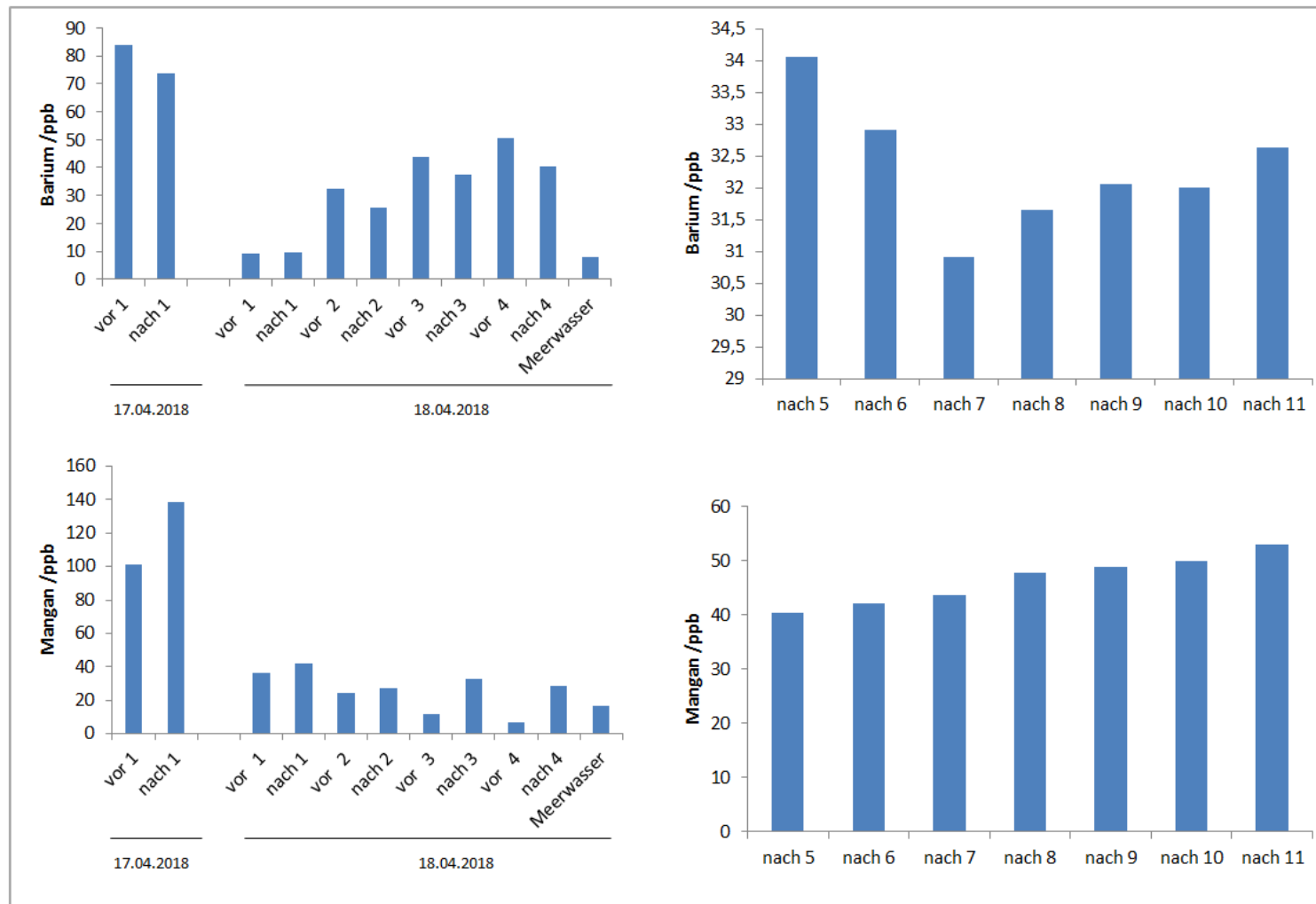


Abb. 79: Barium- und Mangankonzentrationen bestimmt per ICP-OES. Links: Vergleich „vor“ und „nach“ Durchlaufen der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche bei verschiedenen Versuchseinstellungen. Rechts: Kreislaufversuch.

## Anhang

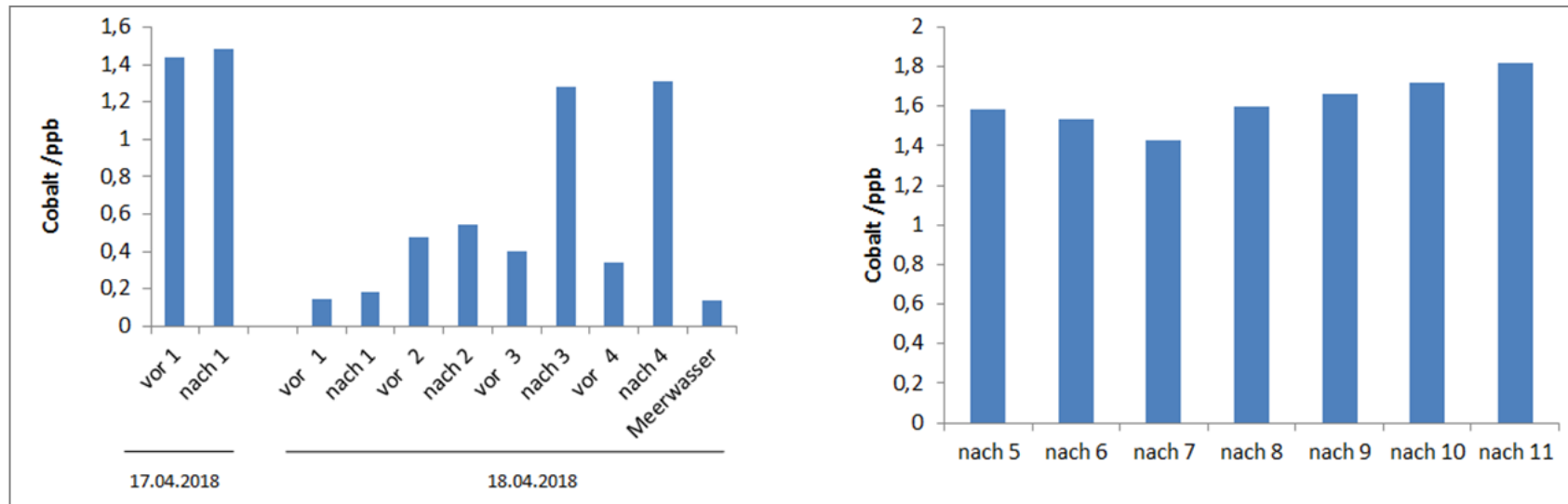


Abb. 80: Cobalt- bestimmt per ICP-MS. Links: Vergleich „vor“ und „nach“ Durchlaufen der Carbonat-CO<sub>2</sub>-Wäsche bei verschiedenen Versuchseinstellungen. Rechts: Kreislaufversuch.

**16.8 Anhang H: Spurenelemente in der Kreide**

Element	NWG /mg/kg	Bestimmungsgrenze /mg/kg	Maximaler Wert /mg/kg	Grenzwert /mg/kg
<b>Arsen</b>	1	2	4	40
<b>Barium</b>	25	30	98	
<b>Cobalt</b>	3	5	3	
<b>Kupfer</b>	3	15	5	
<b>Mangan</b>	9	50	250	
<b>Nickel</b>	2	4	7	80
<b>Blei</b>	3	4	3	150
<b>Uran</b>	2	4	< NWG	
<b>Zink</b>	3	10	85	

Tab. 18: Spurenelemente in der Kreide analysiert per RFA. NWG:Nachweisgrenze. Grenzwerte laut Düngemittelverordnung. Analysiert wurden mehrere Proben vor Behandlung in der Demonstrationsanlage, Proben während des Kreislaufversuchs und abgesetzte Kreide im Anlageboden nach Ende aller Versuchsreihen.