

Umweltforschungsplan  
des Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Chemische Industrie, Energieerzeugung

Förderkennzeichen 370846300

Stand der Technik von Kraftwerken mit Abscheidung von CO<sub>2</sub>  
Abschlussbericht

von  
Prof. Dr.-Ing. Alfons Kather,  
Dipl.-Ing. Sven Kownatzki  
und  
Dipl.-Ing. Benedikt Paschke

Institut für Energietechnik  
Technische Universität Hamburg-Harburg

Institutsleiter  
Prof. Dr.-Ing. Alfons Kather

IM AUFTRAG  
DES UMWELTBUNDESAMTES

November 2009

### Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA FB 370846300	2.	3.
4. Titel des Berichts Stand der Technik von Kraftwerken mit Abscheidung von CO <sub>2</sub>		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n)  Prof. Dr. Kather, Alfons Kownatzki, Sven Paschke, Benedikt	8. Abschlussdatum 30.11.2009	
	9. Veröffentlichungsdatum	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift)  Institut für Energietechnik Technische Universität Hamburg-Harburg Denickestr. 15 21073 Hamburg	10. UFOPLAN-Nr. 370846300	
	11. Seitenzahl VII + 117	
	12. Literaturangaben 122	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift)  Umweltbundesamt Postfach 1406 06813 Dessau-Roßlau	13. Tabellen und Diagramme 13	
	14. Abbildungen 15	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Zusammenfassung Zurzeit werden diverse Verfahren zur CO <sub>2</sub> -Abscheidung aus Kraftwerksprozessen untersucht. In Verbindung damit sind auch neue Kraftwerkskonzepte in Vorbereitung. In diesem Bericht werden für die drei Technologierouten Post Combustion Capture, Oxyfuel und Pre Combustion Capture die Quellen für mögliche Umweltbelastungen bei der Verbrennung von Kohle identifiziert und beschrieben. Dazu werden die den jeweiligen Prozess verlassenden Stoffströme untersucht. Diese weisen prozessbedingt im Vergleich zu den Stoffströmen herkömmlicher Kraftwerke teilweise erheblich abweichende Zusammensetzungen auf. Ziel dieser Studie ist die Ermittlung der relevanten Quellen von Umweltbelastungen von Kraftwerken mit CO <sub>2</sub> -Abscheidung, sowie eine Ersterhebung des derzeitigen Standes der Technik wesentlicher Komponenten solcher Kraftwerke. Daran anschließend wird ein Vorschlag für ein Messprogramm an Pilot- und Demoanlagen gemacht.		
17. Schlagwörter: CO <sub>2</sub> , CCS, Post Combustion, Oxyfuel, Pre Combustion, Stand der Technik		
18. Preis	19.	

### Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB 370846300	2.	3.
4. Report Title State of the Technology of CCS Power Plants		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s)  Prof. Dr. Kather, Alfons Kownatzki, Sven Paschke, Benedikt	8. Report Date 30.11.2009	
	9. Publication Date	
6. Performing Organisation (Name, Address)  Institute of Energy Systems Hamburg University of Technology Denickestr. 15 21073 Hamburg, Germany	10. UFOPLAN-Ref. No. 370846300	
	11. No. of Pages VII + 117	
	12. No of References 122	
7. Funding Agency (Name, Address)  Umweltbundesamt (Federal Environment Agency) Postfach 1406, 06813 Dessau-Roßlau	13. No. of Tables, Diagrams 13	
	14. No. of Figures 15	
15. Supplementary Notes		
16. Abstract At present several methods for capturing CO <sub>2</sub> from power plant processes are being investigated. In connection with this new field of research new power plant concepts are being developed. This paper is the abstract of the study "state of the technology of power plants with separation of CO <sub>2</sub> ". In the study the possible emission sources of the technologies post combustion, oxyfuel and pre combustion are identified and described. The focus lies on coal fired plants. The mass flows leaving the respective process are investigated. In comparison to conventional power plants these mass flows partially show big differences in composition. The aim of this study is to identify the relevant emission sources from power plants with CO <sub>2</sub> capture. Furthermore, an initial survey of the current state of the technology of major components of such power plants is given. Also a proposal for a monitoring program for pilot and demonstration plants is given		
17. Keywords: CO <sub>2</sub> , CCS, Post Combustion, Oxyfuel, Pre Combustion, State of the Technology		
18. Price	19.	

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>iv</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>v</b>
<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>vi</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 F&amp;E Aktivitäten von Wissenschaft und Industrie .....</b>	<b>3</b>
2.1 Übergeordnete Initiativen .....	3
2.2 Länderinitiativen .....	5
<b>3 Projekte.....</b>	<b>11</b>
3.1 Post Combustion Capture .....	11
3.1.1 Außereuropäische Aktivitäten .....	11
3.1.2 Europäische Projekte.....	13
3.1.3 Projekte in Deutschland .....	16
3.2 Oxyfuel .....	18
3.2.1 Außereuropäische Aktivitäten .....	18
3.2.2 Europäische Projekte.....	19
3.2.3 Deutsche Projekte.....	21
3.3 Pre Combustion Capture .....	23
3.3.1 Außereuropäische Aktivitäten .....	24
3.3.2 Europäische Projekte.....	24
3.3.3 Projekte in Deutschland .....	26
<b>4 Post Combustion Capture.....</b>	<b>29</b>
4.1 Reingas an die Atmosphäre .....	34
4.1.1 Degradation von MEA durch Oxidation.....	37
4.1.2 Degradation von MEA durch thermische Belastung.....	39
4.1.3 Degradation von MEA durch Bildung temperaturbeständiger Salze .....	40
4.2 Wasser aus dem Rauchgaskühler und der SO <sub>x</sub> -Feinreinigung .....	41
4.3 Rückstände aus einem thermischen Reclaimer .....	41
4.4 Kondensat aus der Verdichterzwischenkühlung.....	43

4.5	Filter .....	44
4.6	Abgeschiedener CO <sub>2</sub> -Strom .....	44
4.7	CO <sub>2</sub> -Wäschen mit Aminosäuresalzen .....	44
4.8	CO <sub>2</sub> -Wäschen mit Ammoniak .....	45
4.9	CO <sub>2</sub> -Wäschen mit Karbonaten .....	48
4.10	Zusammenfassung Post Combustion Capture .....	49
<b>5</b>	<b>Oxyfuel.....</b>	<b>52</b>
5.1	Kesselasche .....	57
5.2	Flugasche .....	57
5.3	REA-Gips .....	58
5.4	REA-Prozesswasser.....	59
5.5	Wasserabscheidung nach REA.....	59
5.6	Kondensate aus den Kühlern des Rauchgasverdichters .....	60
5.7	Restgas .....	60
5.8	Abgeschiedener CO <sub>2</sub> -Strom .....	62
5.9	Alternative Oxyfuel-Prozesse .....	64
5.9.1	Halbgeschlossener Oxyfuel-Gas-und-Dampf-Kombiprozess .....	64
5.9.2	OXYCOAL-AC .....	65
5.9.3	Chemical Looping Combustion Oxyfuel-Prozess .....	66
5.10	Zusammenfassung Oxyfuel.....	67
<b>6</b>	<b>Pre Combustion Capture.....</b>	<b>69</b>
6.1	Schlacke / (ggf. Asche).....	73
6.2	Schwefelaufbereitung .....	73
6.3	Rauchgas zur Atmosphäre .....	73
6.3.1	Schwefeloxide.....	74
6.3.2	Stickoxide.....	76
6.3.3	Kohlenmonoxid .....	81
6.3.4	Staub .....	82
6.3.5	Sonstiges .....	84
6.4	Abgeschiedener CO <sub>2</sub> -Strom .....	85
6.4.1	Purisol® .....	85
6.4.2	Selexol™ .....	87

6.4.3	Rectisol® .....	87
6.5	Brennstofftrocknung / -mahlung.....	88
6.6	Abwasser.....	89
6.6.1	Synthesegasaufbereitung .....	89
6.6.2	Waschverfahren.....	89
6.6.3	CO <sub>2</sub> -Verdichtung.....	89
6.7	Filter .....	90
6.8	Fazit.....	90
<b>7</b>	<b>Vorschlag für ein Messprogramm.....</b>	<b>91</b>
7.1	Allgemeine Randbedingungen .....	91
7.1.1	Abgeschiedener CO <sub>2</sub> -Strom.....	91
7.1.2	Übergeordnete Messgrößen .....	92
7.2	Post Combustion .....	92
7.2.1	Messstellen und Messgrößen .....	92
7.3	Oxyfuel .....	94
7.3.1	Messstellen und Messgrößen .....	94
7.4	Pre Combustion.....	95
7.4.1	Messstellen und Messgrößen .....	95
7.5	Abwasser.....	97
7.5.1	Messstellen.....	97
7.5.2	Messgrößen.....	97
7.5.3	Messintervall.....	98
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>99</b>
<b>9</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>101</b>
<b>10</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>114</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schema der Demonstrationsanlage von MHI .....	12
Abbildung 2:	Schema der Pilotanlage aus dem CASTOR Projekt.....	14
Abbildung 3:	Schema einer Gasturbine mit MCM-Reaktor.....	20
Abbildung 4:	Schematischer Aufbau der Oxyfuel-Pilotanlage Schwarze Pumpe. ...	23
Abbildung 5:	Rauchgasseitiges Schaltbild eines kohlebefeuereten Kraftwerkes mit CO <sub>2</sub> -Rauchgaswäsche. ....	29
Abbildung 6:	Verfahrensfließbild einer chemischen CO <sub>2</sub> -Rauchgaswäsche. ....	30
Abbildung 7:	Strukturformel eines Aminosäuresalzes. ....	45
Abbildung 8:	Schaltbild des Chilled Ammonia Prozesses von Alstom.....	46
Abbildung 9:	Schadstoffkonzentrationen im Rauchgas nach dem Kessel beim Oxyfuel-Betrieb im Vergleich zum Luftbetrieb. ....	54
Abbildung 10:	Übersicht aus Verbrennungsversuchen. ....	55
Abbildung 11:	Vereinfachtes Schema des Oxyfuel-Prozesses.....	57
Abbildung 12:	Halbgeschlossener Oxyfuel-Gas-und-Dampf-Kombiprozess. ....	65
Abbildung 13:	Prinzip des OXYCOAL-AC Prozesses. ....	65
Abbildung 14:	Darstellung des Chemical Looping Combustion Prozesses. ....	66
Abbildung 15:	Vereinfachtes Block-Schaltbild eines IGCC-Kraftwerkes. ....	70

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Geplante CCS-Demoanlagen in Europa. ....	8
Tabelle 2:	Ionenkonzentration im Reclaimersumpf und in der CO <sub>2</sub> -armen MEA-Lösung aus einer MEA-Wäsche .....	42
Tabelle 3:	Einfluss der CO <sub>2</sub> -Wäsche auf die Emissionen an die Atmosphäre....	51
Tabelle 4:	Verunreinigungen des Rohgases der Pilotanlage Schwarze Pumpe.	61
Tabelle 5:	Berechnete Restgaszusammensetzung eines Oxyfuel Prozesses basierend auf Steinkohle.....	62
Tabelle 6:	Berechnete Zusammensetzung des verflüssigten CO <sub>2</sub> -Stroms.....	63
Tabelle 7:	Durch Rektifikation erreichbare Reinheit des verflüssigten CO <sub>2</sub> -Stroms der Oxyfuel-Pilotanlage Schwarze Pumpe. ....	64
Tabelle 8:	Einfluss des Oxyfuel Verfahrens auf die Emissionen im Vergleich zum konventionellen Kohlekraftwerk.....	68
Tabelle 9:	Rauchgasbestandteile bei IGCC Kraftwerken mit CO <sub>2</sub> Abscheidung.	74
Tabelle 10:	Bandbreite der von Siemens untersuchten Zusammensetzungen des Brenngases. ....	80
Tabelle 11:	Begleitstoffe im abgetrennten CO <sub>2</sub> -Strom bei IGCC Kraftwerken....	86
Tabelle 12:	Begleitstoffe im abgetrennten CO <sub>2</sub> -Strom bei IGCC-Kraftwerken mit einer Rectisol <sup>®</sup> Wäsche zur Abscheidung von CO <sub>2</sub> . ....	88
Tabelle 13:	Existierende und geplante Pilot- und Demonstrationsanlagen. ....	114



# Symbolverzeichnis

## Abkürzungen

AOX	absorbierbare organisch gebundene Halogene
BSB	biochemischer Sauerstoffbedarf
CCS	Carbon Capture and Storage
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DEA	Diethanolamin
EDTA	Ethylenediaminetetraessigsäure
EMAS	Eco Management and Audit Scheme
GuD	Gas- und Dampf
HEF	Hydroxyethylformamid
HEI	Hydroxyethylimidazol
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
MEA	Monoethanolamin
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidone
PZ	Piperazin
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
RG	Rauchgas
SCR	Selective Catalytic Reduction
ppmdv	parts per million dry volume
TEA	Triethanolamin
UOP	Universal Oil Products
WTA	Wirbelschicht-Trocknungs-Anlage

## Chemische Symbole

Ar	Argon
CaCO <sub>3</sub>	Calciumcarbonat
CH <sub>4</sub>	Methan
CH <sub>2</sub> O	Methanal
CH <sub>3</sub> OH	Methanol

$C_3H_6O$	Propanon
$CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ n=3-9	Selexol
$C_5H_9NO$	Purisol
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
COS	Carbonylsulfid
CS <sub>2</sub>	Kohlenstoffdisulfid
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff
HCN	Cyanwasserstoff
HF	Fluorwasserstoff
Hg	Quecksilber
HNO <sub>2</sub>	Salpetrige Säure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat (Pottasche)
MgCO <sub>3</sub>	Magnesiumcarbonat
N <sub>2</sub>	Stickstoff
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natriumcarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Natriumsulfit
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NH <sub>4</sub> OH	Ammoniumhydroxid
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
NO <sub>x</sub>	Stickstoffoxid
N <sub>2</sub> O	Distickstoffoxid
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
Se	Selen
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxid
SO <sub>x</sub>	Schwefeloxid

# 1 Einleitung

Zurzeit werden diverse Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kraftwerksprozessen untersucht. In Verbindung damit sind auch neue Kraftwerkskonzepte in Vorbereitung. In diesem Bericht werden für die drei Technologierouten Post Combustion Capture, Oxyfuel und Pre Combustion Capture die Quellen für mögliche Umweltbelastungen bei der Verbrennung von Kohle identifiziert und beschrieben. Dazu werden die den jeweiligen Prozess verlassenden Stoffströme untersucht. Diese weisen prozessbedingt im Vergleich zu den Stoffströmen herkömmlicher Kraftwerke teilweise erheblich abweichende Zusammensetzungen auf. Die bisher für konventionelle Kraftwerke geltenden rechtlichen Vorgaben, wie sie zum Beispiel aus dem Bundesimmissionsschutzgesetz zu entnehmen sind, sind auf die neuen Kraftwerkskonzepte teilweise nicht mehr ohne Änderungen anwendbar.

Bisher wurden die Grenzwerte in Form von Massenkonzentrationen im Rauchgas mit Bezug auf den Zustand (i. d. R. Normzustand, trocken) und Restsauerstoffgehalt angegeben. Diese Angaben sind für die CCS-Technologien nur sehr begrenzt übertragbar, da sich die Abgaszusammensetzung durch die Abtrennung des CO<sub>2</sub> stark und im Falle des Oxyfuel-Verfahrens wegen des Heraushaltens des N<sub>2</sub> sehr stark verändert. Daher können andere Bezugsgrößen für die Festlegung von Emissionsgrenzen zweckmäßig sein oder notwendig werden. Möglichkeiten sind u. a. die Begrenzung des Schadstoffstroms bezogen auf die Feuerungswärmemenge (z. B. g/MWh<sub>th</sub>) oder des Schadstoffstroms bezogen auf die produzierte Strommenge (z. B. g/MWh<sub>el</sub>).

Ziel dieser Studie ist die Ermittlung der relevanten Quellen von Umweltbelastungen von Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung, sowie eine Ersterhebung des derzeitigen Standes der Technik wesentlicher Komponenten solcher Kraftwerke. Zudem sollen Vorschläge zur Überwachung künftiger Anforderungen zur Emissionsbegrenzung, die den besonderen Bedingungen in Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung gerecht werden, entwickelt werden. In dem folgenden Kapitel werden die F&E Aktivitäten von Wissenschaft und Industrie beschrieben. In den weiteren Kapiteln werden die verschiedenen Verfahren und Verfahrensvarianten näher erläutert und mögliche Umweltbelastungen aufgrund der neuen Technologien ermittelt. Daran anschließend wird ein Vorschlag für ein Messprogramm an Pilot- und Demoanlagen erörtert.

Die in den nachfolgend zitierten Studien angegebenen Emissionswerte werden auf unterschiedliche Größen bezogen. Eine Umrechnung der Bezugsgrößen ist nur teilweise möglich, da nicht alle dazu notwendigen Informationen angegeben werden. Wo die notwendigen Informationen gegeben sind, wird zusätzlich zum Wert aus der Quelle der auf  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$  umgerechnete Wert mit angegeben. Eine allgemeingültige Umrechnung von  $\text{g}/\text{MWh}$  auf  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$  ist aufgrund der Unterschiede der einzelnen Anlagen nicht möglich. Bei Werten, die in den Studien in  $\text{g}/\text{MWh}_{\text{el}}$  angegeben sind, fehlt teilweise die Angabe, ob es sich um die produzierte Netto- oder Bruttostrommenge handelt. Bei Werten, die in den Studien in  $\text{mg}/\text{m}^3$  angegeben sind, fehlt teilweise die Angabe des Bezugszustandes.

## **2 F&E Aktivitäten von Wissenschaft und Industrie**

Da sich noch nicht herausgestellt hat, welches Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung am aussichtsreichsten ist, wird derzeit eine Vielzahl an Verfahren in diversen Forschungsprojekten untersucht. In diesem Kapitel werden zunächst einmal übergeordnete Initiativen und Länderinitiativen zum Thema CCS und anschließend einige Forschungsprojekte, gegliedert nach den Verfahren Post Combustion, Oxyfuel und Pre Combustion, vorgestellt.

### **2.1 Übergeordnete Initiativen**

Nachfolgend werden einige weltweite und europäische Initiativen auf dem CCS-Sektor dargestellt. Diese Auflistung erhebt dabei keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

#### **CSLF – Carbon Sequestration Leadership Forum**

Das CSLF ist eine internationale Initiative, die sich auf die Entwicklung von kosteneffektiven und sicheren Technologien zur Abscheidung, zur Lagerung und zum Transport von CO<sub>2</sub> konzentriert. Sie berät unter anderem die G8. Die Absicht des CSLFs ist es, CCS-Technologien weltweit verfügbar zu machen. Dies beinhaltet die Förderung von sachgerechten, technischen, politischen und regulatorischen Umgebungen für die Entwicklung solcher Technologien. Am CSLF beteiligen sich zurzeit 21 Staaten (Australien, Brasilien, China, Dänemark, Deutschland, Frankreich, Griechenland, Indien, Italien, Japan, Kanada, Kolumbien, Korea, Mexiko, Niederlande, Norwegen, Russland, Saudi Arabien, Südafrika, UK, USA) und die Europäische Union. Die Mitgliedschaft steht allen Staaten offen, die Nutzer oder Produzent von fossilen Energieträgern sind und sich zu Investitionen in Forschung und Entwicklung von Technologien zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Lagerung verpflichtet haben. Viele CCS-Projekte (z.B. CASTOR, CO<sub>2</sub>SINK, ENCAP) werden im Rahmen dieser Initiative begleitet [Csl09].

#### **CO<sub>2</sub>NET**

CO<sub>2</sub>NET ist ein CO<sub>2</sub>-Wissenstransfernetzwerk. Es wurde von der Europäischen Kommission initiiert, mit dem Ziel die Entwicklung von sicheren, technisch realisierbaren und sozial akzeptierten CCS-Techniken zu unterstützen. Dabei dient das Netzwerk als Ausbildungsplattform und Informationsaustauschbasis. Mitglieder sind

zahlreiche international agierende Konzerne sowie Hochschulen und Forschungseinrichtungen.

### **IEA GHG R&D Programme**

Das IEA Greenhouse Gas R&D Programme ist ein international kooperierendes Forschungsprogramm unter der Führung der International Energy Agency. Es konzentriert sich auf die Erforschung von treibhausgasreduzierenden Technologien und wurde 1991 gegründet [IEA09].

### **IEA Clean Coal Centre**

Das IEA Clean Coal Centre unterstützt die Mitgliedsländer der IEA bei der Erforschung der Nachhaltigkeit der Förderung, des Transportes und des Einsatzes von Kohle. Das Centre bietet verlässliche Informationen und Erfahrungen zu allen Aspekten der nachhaltigen Nutzung von Kohle. Es wurde 1975 von den Mitgliedsstaaten der IEA gegründet.

### **CAPRICE – CO<sub>2</sub> Capture Using Amine Processes**

Caprice ist ein von der EU unterstütztes Projekt, das die internationale Kooperation und den Austausch im Bereich der CO<sub>2</sub>-Abscheidung durch Einsatz von Aminen fördert. Das Ziel des Projektes ist die Unterstützung zur Umsetzung dieser Technologie im großindustriellen Maßstab. Das Projekt ist bereits abgeschlossen [Cap09].

### **IZ Klima e.V.**

Das IZ Klima - Informationszentrum klimafreundliches Kohlekraftwerk e.V. - engagiert sich für die Verbreitung von Informationen über die Chancen und Potenziale der CCS-Technologie. Als Ansprechpartner für die interessierte Öffentlichkeit, Medien und Fachpublikum bemüht sich der gemeinnützige Verein mit Sitz in Berlin um die Etablierung eines sachgerechten und konstruktiven Dialogs über die Notwendigkeit einer klimafreundlichen Nutzung fossiler Energieträger. Darüber hinaus unterstützt das IZ Klima den Klima- und Umweltschutz durch die Förderung ökologischer und nachhaltiger Verhaltens- und Denkweisen im energiepolitischen Zieldreieck von Versorgungssicherheit, Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit. Das IZ Klima e.V. ist eine gemeinsame Kommunikationsplattform, der die Mitglieder Alstom Deutschland, Babcock Borsig Services, DB Energie, EnBW, E.ON, Hitachi Power Europe, RWE Power, Siemens Energy Sector, ThyssenKrupp Steel und Vattenfall Europe angehören [IZK09].

## 2.2 Länderinitiativen

In vielen Ländern wurden Programme bzw. Initiativen entwickelt, welche eine strukturierte Durchführung von Forschungsprojekten auf dem CCS-Sektor verfolgen. Neben den europäischen Forschungsrahmenprogrammen FP5, FP6 und FP7 werden nachfolgend auch die Initiativen einiger europäischer Länder dargestellt. In Deutschland heißt diese Initiative COORETEC. Ähnliche Programme gibt es auch in den USA, in Australien, in Japan und anderen Industrieländern.

### COORETEC

COORETEC ist eine Initiative des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) zur Förderung von Forschung und Entwicklung zukunftsfähiger Kraftwerke mit fossilen Brennstoffen. COORETEC, eine Abkürzung für "CO<sub>2</sub> Reduktions-Technologien", verfolgt dabei die Strategielinien:

- effizientere Umwandlung fossiler Energieträger in Kraftwerken;
- die Abscheidung und den Transport von CO<sub>2</sub> mit dem Ziel einer langfristigen und sicheren Speicherung in geologischen Formationen.

Die COORETEC-Initiative ist Teil des 5. Energieforschungsprogramms Innovation und neue Energietechnologien der Bundesregierung. Durch die Förderung von Forschung und Entwicklung CO<sub>2</sub>-emissionsarmer Kraftwerkstechnologien wird ein wichtiger Beitrag für den Übergang in eine sichere, wirtschaftliche und umweltverträgliche Energieversorgung geleistet. Damit unterstützt COORETEC die energie- und klimapolitischen Ziele der Bundesregierung. Dies betrifft insbesondere das Integrierte Energie- und Klimaprogramm der Bundesregierung (Maßnahmenkatalog vom 5. Dezember 2007), in das COORETEC im Rahmen der Maßnahmen CO<sub>2</sub>-arme Kraftwerkstechnologien und Energieforschung und Innovation thematisch eingebunden ist [Coo09].

### CAT

Ähnlich wie das deutsche COORETEC Programm bündelt das britische Carbon Abatement Technology Programm die Aktivitäten der Energiewirtschaft und der Forschung. Unterstützt werden unter anderem Forschungen zu CO<sub>2</sub>-Abscheidetechnologien, CO<sub>2</sub>-Speicherung, Wirkungsgradsteigerungen und Wasserstoffgewinnung aus Erdgas.

## **CATO – CO<sub>2</sub> Capture and Storage in the Netherlands**

CATO ist das nationale niederländische Forschungsprogramm für CCS, geleitet vom Utrecht Centre for Energy Research. Ziel des Programms ist es zu ermitteln, ob und wie die CCS-Technologie zu einer nachhaltigen Energieversorgung in den Niederlanden beitragen kann. Hierbei wurden alle drei oben genannten CCS-Routen betrachtet. Dabei wurde die Implementierung der CCS-Technologie in das Energiesystem aus ökonomischer, ökologischer und technischer Sicht untersucht. Das Programm wurde von einem Firmenkonsortium und der niederländischen Regierung mit über 25 Millionen Euro gefördert und lief von 2004 bis 2008. Die Untersuchungen werden in dem Folgeprojekt CATO2 fortgeführt [Cat09].

## **CATO2**

Das Forschungsprogramm CATO2 baut auf CATO auf. Ziel des Forschungsprogramms ist es, die Realisierung von Demonstrationsanlagen zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung einschließlich CO<sub>2</sub>-Transport und -Speicherung zu unterstützen. Das gesamte Budget beläuft sich auf etwa 70 Millionen Euro. Folgende F&E-Aktivitäten im Rahmen des Forschungsprogramms sind geplant [Cat09]:

- Baugrößenerhöhung von CCS-Anlagen hin zu industriellen Maßstäben bei akzeptablen Kosten und Umwelteinflüssen;
- Eingliederung der CCS-Kette in die Region von der CO<sub>2</sub>-Abscheidung über den Transport und die Speicherung;
- Verstärkung des öffentlichen Bewusstseins und Kenntnisstandes über CCS.

## **Europäische Forschungsrahmenprogramme**

Die Forschungsrahmenprogramme (FP) sind zeitlich befristete Förderprogramme der Europäischen Kommission. Das FP5 lief von 1998 bis 2002 und beinhaltete die ersten europäischen Projekte zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung. Zum darauf folgenden FP6, das Ende 2006 beendet wurde, gehören unter anderem die Projekte CASTOR, ENCAP und CO2SINK. Einige der Projekte laufen noch über das Ende des FP6 hinaus. Zurzeit läuft das FP7, das am 01.01.2007 gestartet wurde. CESAR ist eines der im Rahmen des aktuellen FP7 geförderten Projekte [Cor09] [Cor09a] [Cor09b].

## **CO2CRC**

CO2CRC (Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies) ist ein Forschungszentrum mit mehreren Verbundprojekten hauptsächlich in Australien. Ziel



ist es, die Kosten für CO<sub>2</sub>-Abscheidung zu verringern und die Technologie für zukünftige Kraftwerksgenerationen einsetzbar zu machen. Hierbei werden alle drei Technologierouten untersucht [CRC09].

### **Near Zero Emissions Coal for China**

Das Near Zero Emissions Coal for China Programm wird in enger Kooperation zwischen Großbritannien und China bearbeitet. Das Programm besteht aus 3 Phasen. In Phase 1 werden Möglichkeiten für die Demonstration und die Errichtungskapazität für CCS Technologien untersucht. Phase 2 befasst sich mit der weiteren Entwicklung von Abscheidungs- und Speichertechnologien. In der abschließenden Phase 3 soll 2014 eine Demonstrationsanlage errichtet werden [Nze09].

### **ZEP**

Die European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants (ZEP) ist mit dem Ziel gegründet worden, das Aufstellen und die Einführung einer strategischen Forschungsagenda zu koordinieren, um Hindernisse für die Entwicklung von nahezu emissionsfreien Kraftwerken zu identifizieren und zu beseitigen. Die Entwicklung solcher Kraftwerke wird die negativen ökologischen Auswirkungen bei der Nutzung von fossilen Brennstoffen, insbesondere Kohle, drastisch reduzieren. Die Plattform und deren Ergebnisse sind offen zugänglich für alle interessierten Kreise. Tabelle 1 zeigt eine vom ZEP veröffentlichte Liste mit vorgeschlagenen CCS-Demoanlagen mit einer Mindestleistung von 100 MW<sub>el</sub>, von denen in den nächsten Jahren bis zu 12 realisiert werden sollen.

Tabelle 1: Geplante CCS-Demoanlagen in Europa [Zep09].

Überblick				Abscheidung				Transport und Speicherung		Umsetzung
Projektname	Land	Standort	Industrie	Abscheidetechnik	Brennstoff	Neubau / Nachrüstung	Leistung (MW <sub>e</sub> )	abgeschiedenes CO <sub>2</sub> (Mt / a)	Speicherung	Inbetriebnahme
COCKENZIE SCOT.PWR	UK	Schottland	Power	Post-combustion	SK	Neubau			Saline Aquifere	
FERRYBRIDGE S&S ENERGY	UK	Ferrybridge, West Yorkshire	Power	Post-combustion	SK	Nachrüstung (Capture Ready)	600		Saline Aquifere	2015+
KILLINGHOLME E.ON	UK	Humberside, Lincolnshire	Power	Pre-combustion	SK	Neubau	350	2,5	Öl- und Gasfelder	2016+
KINGSNORTH E.ON	UK	Kingsnorth, Südost England	Power	Post-combustion	SK	Neubau (Capture Ready)	300	2	Öl- und Gasfelder	2014
TILBURY RWE	UK	Tilbury, Thames estuary	Power	Post-combustion	SK	Neubau (Capture Ready)	1800	9,56	Saline Aquifere	2016
HATFIELD P.FUEL PWR	UK	Hatfield, South Yorkshire	Power	Pre-combustion	SK	Neubau	900	4,75	Öl- und Gasfelder	2012-2014
TEESSIDE PROG.EN	UK	Teesside, Nordost England	Power	Pre-combustion	SK	Neubau	800	4,22	Öl- und Gasfelder	2013
DRYM PROG.EN	UK	Onllwyn, South Wales	Power	Pre-combustion	SK	Neubau	450	2,4		
HUERTH RWE	Deutschland	Huerth, Nordrhein-Westfalen	Power	Pre-combustion	BK	Neubau	450	2,8	Saline Aquifere	2014
JANSCHWALDE V.FALL	Deutschland	Jänschwalde, Brandenburg	Power	Oxy-fuel and post-combustion	BK	Neubau und Nachrüstung	250 (Oxy), <= 250 (post)	1,79	EGR oder Saline Aquifere	2015
AALBORG V.FALL	Dänemark	Aalborg	Power	Post-combustion	SK	Nachrüstung	470 (310 nach Umbau)	1,8	Saline Aquifere	2013
KALUNDBORG DONG	Dänemark	Kalundborg	Power	Post-combustion	SK	Nachrüstung	600	3,58	Saline Aquifere	2015
MONGSTAD STATOIL	Norwegen	Bergen	Power, Raffinerie	Post-combustion	Gas	Neubau	280 el + 350 Wärme	1,5	Saline Aquifere	2014
FLORANGE ARC.MIT	Frankreich	Frankreich	Stahl	Post-combustion	SK	Nachrüstung			Saline Aquifere	

Überblick				Abscheidung				Transport und Speicherung		Umsetzung
Projektname	Land	Standort	Industrie	Abscheidetechnik	Brennstoff	Neubau / Nachrüstung	Leistung (MW <sub>e</sub> )	abgeschiedenes CO <sub>2</sub> (Mt / a)	Speicherung	Inbetriebnahme
HAMMERFEST H.ENERGI	Norwegen	Hammerfest	Power	Post-combustion (Carbonate)	Gas	Neubau	100		Saline Aquifere	
HUSNES TINFOS	Norwegen	Husnes	Various	Post-combustion (Carbonate)	SK	Neubau	400	2,5	Saline Aquifere	
KARSTO AKER	Norwegen	Karsto	Öl / Gas	Post-combustion	Gas	Nachrüstung (Capture Ready)	420	1,2	Saline Aquifere	2012
SIEKIERKI V.FALL	Polen	Warsaw	Power	Post-combustion	SK	Neubau	480	2,87		2016+
KEDZIERZYN PKE	Polen	Kedzierzyn Kozle, Slaskie	Power / Chemical	Pre-combustion	SK	Neubau	500 MWth Syngas + 250 MWe	3,4	Saline Aquifere	2014
ROTTERDAM ENECO	Niederlande	Pistoolhaven, Rotterdam	Power	Post-combustion	Gas	Neubau	845			2011
EEMSHAVEN NUON	Niederlande	Eemshaven	Power	Pre-combustion	SK, Biomasse	Neubau	1200	4,14	Öl- und Gasfelder	2013
LEDVICE CEZ	Tschechien	Ledvice, N	Power	Post-combustion	BK	Nachrüstung (Capture Ready)	660	3,48	Saline Aquifere	2016
MERI PORI FORTUM	Finnland	Meri Pori	Power	Oxy-fuel or Post- combustion	SK	Nachrüstung	560 (400-460 nachher)	3,35		2016
MARITSA	Bulgaria	Maritsa	Power	Pre-combustion	BK	Neubau	650	3,43		
SALINE JONICHE SEI	Italien	Saline Joniche (RC)	Power	Post-combustion	SK	Neubau (Capture Ready)	1320	3,94		
ENEL CCS1	Italien		Power	Post-combustion	SK	Nachrüstung	242	1,5	Saline Aquifere	2014
ENEL CCS2	Italien		Power	Oxy-fuel	SK	Neubau	320	2,1	Saline Aquifere	2016
COMPOSTILLA ENDESA	Spanien	Compostilla, Leon	Power	Oxy-fuel (CFB)	SK, Biomasse	Neubau	500 (400 net CCS)		Saline Aquifere	2016
UNION FENOSA	Spanien		Power	Post-combustion	SK	Neubau	800 MWe (200 CCS)		Saline Aquifere	2016-2017

Überblick				Abscheidung				Transport und Speicherung		Umsetzung
Projektname	Land	Standort	Industrie	Abscheidetechnik	Brennstoff	Neubau vs. Nachrüstung	Leistung (MW <sub>e</sub> )	abgeschiedenes CO <sub>2</sub> (Mt / a)	Speicherung	Inbetriebnahme
WILHELMSHAVEN E.ON	Deutschland	Wilhelmshaven	Power	Post-combustion	SK	Neubau	500 (100 captured)	0,6	Saline Aquifere	2015
GREIFSWALD DONG	Deutschland	Greifswald, Mecklenburg	Power	Post-combustion	SK	Neubau	1600	8		
EEMSHAVEN RWE	Niederlande	Eemshaven	Power	Post-combustion	SK	Nachrüstung	40	0,2	Öl- und Gasfelder	2015
ROTTERDAM CGEN	Niederlande	Europoort Rotterdam	Power	Pre-combustion	SK, Biomasse	Neubau	450	2,5	Öl- und Gasfelder	2014
BARENDRECHT SHELL	Niederlande	Barendrecht / Pernis	Chemie, Raffinerie	H <sub>2</sub> production	Schweröl	N/A	N/A	0,4	Öl- und Gasfelder	2011
HAUGESUND HAUGAL	Norwegen	Haugesund	Power		SK	Neubau	400-800			2015
MONGSTAD BKK	Norwegen	Mongstad	Power	Post-combustion or Pre-co	Gas	Neubau	450	1,2	Saline Aquifere	2014
BELCHATOW BOT	Polen	Belchatow	Power	Post-combustion	BK	Neubau	858 MWe (1/3 carbon capture demo)	5,1	Saline Aquifere	2015
ROTTERDAM E.ON	Niederlande	Maasvlakte, Rotterdam	Power	Post-combustion	SK	Neubau (Capture Ready)	1070 (100 Captured)	5,6	Öl- und Gasfelder	
ROTTERDAM ESSENT	Niederlande	Rotterdam	Power	Pre-combustion	SK	Neubau	1000	4	Öl- und Gasfelder	2016
EISENHUTTENSTADT ARC.MIT	Deutschland	Eisenhüttenstadt	Stahl	Post-combustion	SK	Nachrüstung			Saline Aquifere	
SCUNTHORPE CORUS	UK	Scunthorpe	Stahl	Post-combustion	SK	Nachrüstung			Öl- und Gasfelder	
HODONIN CEZ	Tschechien	Hodonin, SE	Power	Post-combustion	BK, Biomasse	Nachrüstung	105	0,5	Öl- und Gasfelder	2015

## **3 Projekte**

In den folgenden Abschnitten werden Aktivitäten zu Post Combustion Capture, zum Oxyfuel-Prozess und zu Pre Combustion Capture vorgestellt. Die Unterteilung erfolgt jeweils in die Abschnitte außereuropäische, europäische und deutsche Aktivitäten, wobei der Schwerpunkt auf den in Deutschland stattfindenden Aktivitäten liegt. Die weitere Gliederung erfolgt nach Forschungsprojekten und Pilotanlagen sowie Demoanlagen. Hierbei werden bei Post Combustion Capture und Oxyfuel nur einige Forschungsprojekte erwähnt, bei denen Messungen an Pilot- oder Demoanlagen erfolgen. Als Demoanlage werden Anlagen bezeichnet, deren Größe einer elektrischen Leistung von mehr als 100 MW entspricht. Die Bezeichnung der Pilot- und Demoanlagen erfolgt nach dem jeweiligen Standort. Aufgrund der Vielzahl wird nur eine Auswahl der Aktivitäten vorgestellt und kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben.

### **3.1 Post Combustion Capture**

In diesem Kapitel werden Aktivitäten zur Post Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung vorgestellt.

#### **3.1.1 Außereuropäische Aktivitäten**

Im außereuropäischen Ausland finden diverse Aktivitäten zur Post Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung statt. Im folgenden Abschnitt wird nur eine kleine Auswahl dieser Aktivitäten näher beschrieben.

##### **Pilotanlage Pleasant Prairie (Wisconsin)**

Alstom hat in Zusammenarbeit mit dem Electric Power Research Institute (EPRI) und We Energies in Wisconsin, USA 2008 eine Pilotanlage errichtet. Die Anlage trennt seit Juni 2008 CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgasteilstrom eines Steinkohlekraftwerks ab. In der Anlage wird das Chilled Ammonia Verfahren erprobt. Die Größe der Pilotanlage entspricht in etwa einer elektrischen Leistung von 1,7 MW [Als09]. Der abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Massenstrom beträgt in etwa 1,3 t/h.

##### **Pilotanlage Oologah**

Alstom und American Electric Power (AEP) beabsichtigen die Errichtung einer Pilotanlage, die nach dem Chilled Ammonia Prozess arbeitet. Die Anlage mit einer thermischen Leistung von 30 MW soll am Standort Mountaineer, West Virginia errichtet

werden. Sie wird voraussichtlich 1,5 Mt CO<sub>2</sub> pro Jahr aus einem Rauchgasteilstrom eines Steinkohlekraftwerkes abscheiden [Als07].

### Pilotanlage Nagasaki

Mitsubishi Heavy Industries (MHI) betreibt am Kraftwerksstandort Nagasaki der J-Power Matsushima eine Pilotanlage zur Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen von kohlebefeuernden Anlagen. Das Schaltschema der Anlage ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Kapazität der Anlage wird mit 10 Tonnen abgeschiedenem CO<sub>2</sub> pro Tag angegeben. Das eingesetzte Lösungsmittel wurde von MHI entwickelt und wird unter der Bezeichnung KS-1 geführt. Die Anlage ging im Juli 2006 in Betrieb und wird von der japanischen Regierung gefördert [MHI09].

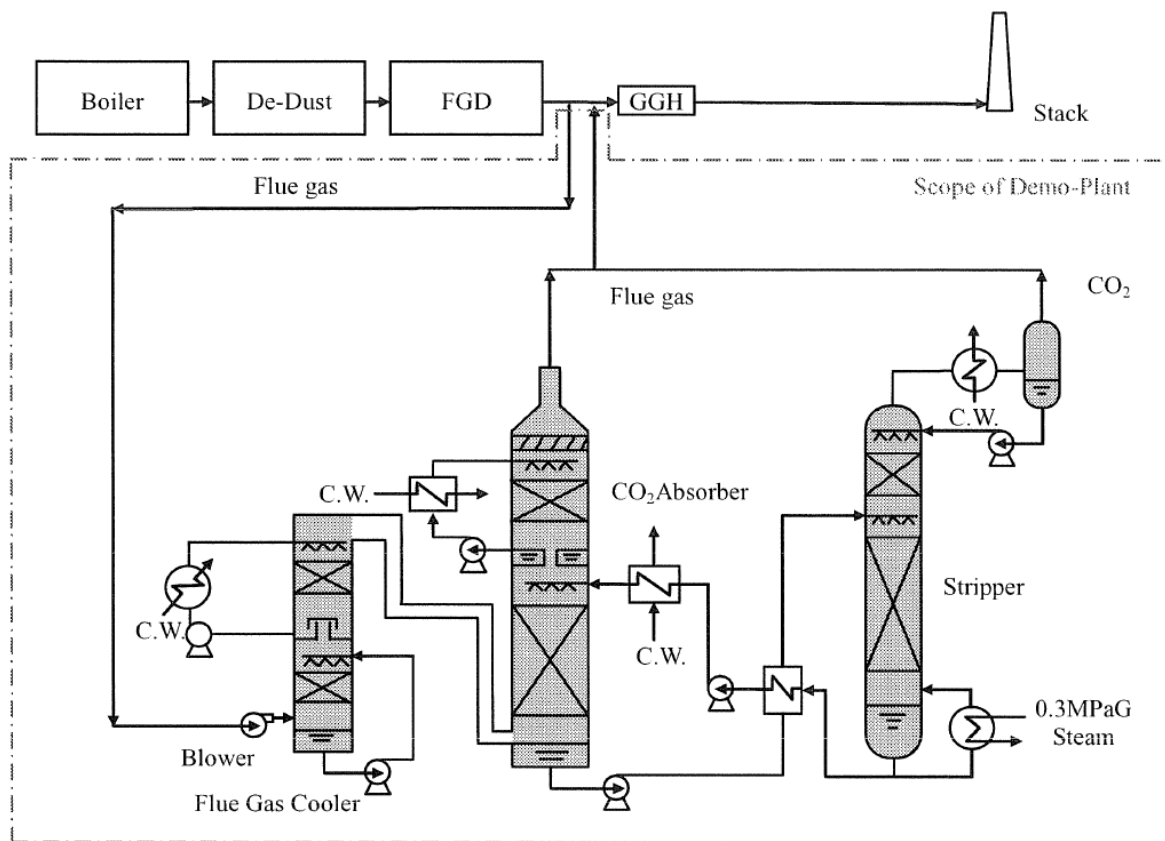


Abbildung 1: Schema der Demonstrationsanlage von MHI [Ohi06].

### Pilotanlage Nanko

MHI betreibt seit 1991 am Kraftwerksstandort Nanko in Japan eine Pilotanlage. Die Anlage wird mit Rauchgasen aus einem mit Erdgas befeuerten Kessel versorgt und ist auf eine Kapazität von zwei Tonnen CO<sub>2</sub> pro Tag ausgelegt [MHI09].

### **Pilotanlage Hiroshima**

Seit Oktober 2002 betreibt MHI am Forschungszentrum Hiroshima eine Pilotanlage, die mit Rauchgasen aus einer Kohlefeuerung beaufschlagt wird. Die Anlage ist für eine Kapazität von einer Tonne CO<sub>2</sub> pro Tag ausgelegt [MHI09].

### **Pilotanlage und Demoanlage Boundary Dam**

Am kanadischen Kraftwerksstandort Boundary Dam wird seit 2000 vom „International Test Centre for CO<sub>2</sub> Capture“ eine Pilotanlage betrieben. Aus dem Rauchgasteilstrom eines Braunkohlekraftwerkes können vier Tonnen CO<sub>2</sub> pro Tag abgeschieden werden. Es ist geplant, am selben Standort eine Demonstrationsanlage mit einer elektrischen Leistung von 100 MW zu errichten. Deren Inbetriebnahme ist für 2015 geplant. Die Anlage soll 1 Mt CO<sub>2</sub> pro Jahr abscheiden [ITC09].

## **3.1.2 Europäische Projekte**

In den folgenden Abschnitten werden ausländische europäische Projekte zur Post Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung vorgestellt.

### **3.1.2.1 Forschungsprojekte und Pilotanlagen**

#### **CASTOR – CO<sub>2</sub> from Capture to Storage**

CASTOR ist ein von der EU im sechsten Rahmenprogramm für Forschung und technologische Entwicklung (FP6; siehe Kapitel 3.2) mitfinanziertes Projekt mit 30 Partnern aus Industrie, Großforschung und Universitäten. Das Ziel des Projektes ist es, die zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Lagerung benötigten Technologien durch öffentlich-private Partnerschaft zu entwickeln und zu validieren.

Die Projektpartner sind die Forschungseinrichtungen Institut Francais du Petrol (IFP), Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (TNO), die norwegische Foundation for Scientific and Industrial Research (SINTEF), Norwegian University of Science and Technology (NTNU), British Geological Survey, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Bureau de Recherches Geologiques et Minieres (BRGM), Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS), Imperial College, OGS, Universität Twente und die Universität Stuttgart, die Öl- und Gasunternehmen Statoil, Gaz de France, Repsol, Rohoel und ENI Technologie, die Energieversorgungsunternehmen Vattenfall, Elsam, Energi E2, RWE, PPC und Powergen und die Hersteller Alstom Power, Mitsui Babcock, Siemens, BASF und GVS. Elsam und

Energi E2 fusionierten 2006 mit Dong zu Dong Energy. Das Projekt wurde am 31.01.2008 nach einer Laufzeit von vier Jahren abgeschlossen [Cas09].

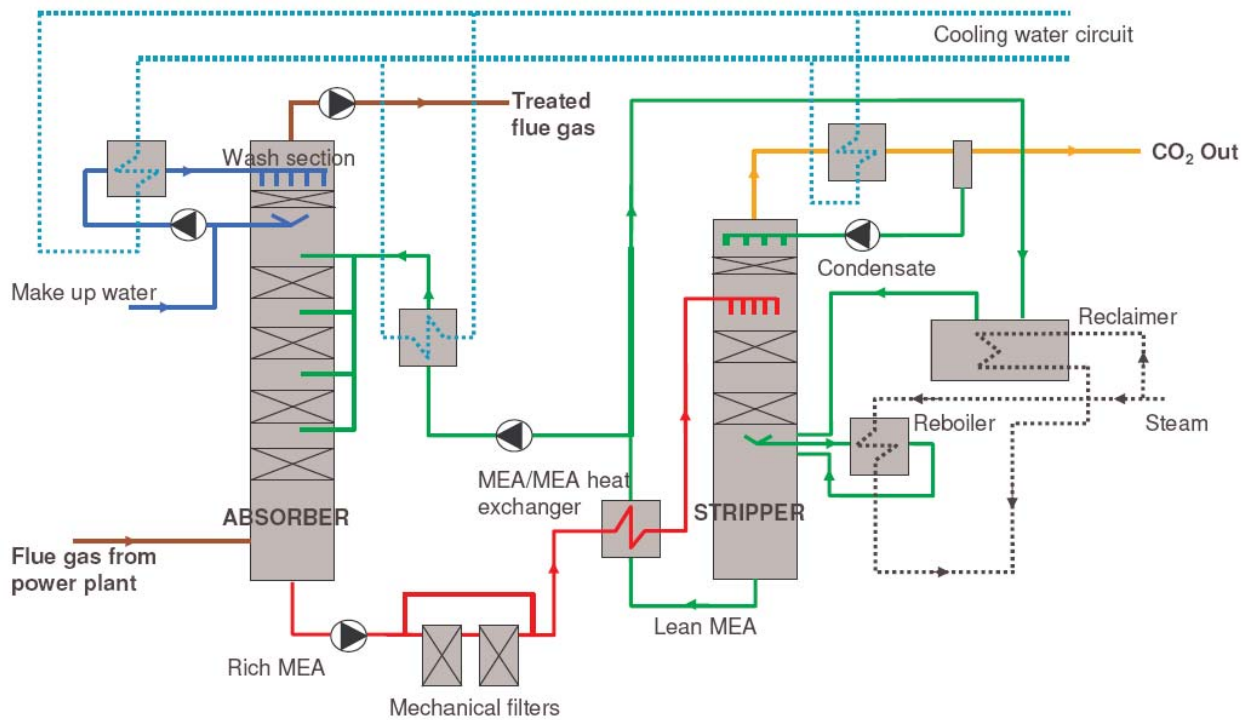


Abbildung 2: Schema der Pilotanlage aus dem CASTOR Projekt [Knu08].

Im Rahmen des Projektes wurde im Kraftwerk Esbjerg des dänischen Energieversorgers Dong Energy eine Pilotanlage errichtet. Das Schaltschema der Anlage ist in Abbildung 2 dargestellt. Ein Teilstrom der Kraftwerksrauchgase (ca. 0,5 %) wird hinter der Rauchgasentschwefelung entnommen und durch die Testanlage geleitet. Sie ist für einen Gasvolumenstrom von  $5.000 \text{ m}_{i.N.}^3/\text{h}$  und eine Abscheiderate von 90 % ausgelegt. Bei einem  $\text{CO}_2$ -Gehalt von 12 Vol.-% im Rauchgas können  $1.000 \text{ kg CO}_2$  pro Stunde abgeschieden werden. Die  $\text{SO}_2$ -Konzentration am Eintritt in die Versuchsanlage beträgt weniger als 10 ppm. Dies entspricht in etwa  $29 \text{ mg}/\text{m}_{i.N.}^3$ . Da die Gaszusammensetzung in der Literaturquelle nicht angegeben wird, ist eine exakte Umrechnung in  $\text{mg}/\text{m}_{i.N.}^3$  bei 6 %  $\text{O}_2$  nicht möglich. Die  $\text{NO}_x$ -Konzentration am Eintritt beträgt weniger als 65 ppm (ca.  $133 \text{ mg}/\text{m}_{i.N.}^3$ ) und die Staubkonzentration weniger als  $10 \text{ mg}/\text{m}_{i.N.}^3$ . Die Inbetriebnahme der Anlage erfolgte im März 2006. Es wurden unter anderem Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln und Emissionsmessungen durchgeführt [Knu08].



## **CESAR – CO<sub>2</sub> Enhanced Separation and Recovery**

CESAR ist ein auf CASTOR folgendes europäisches Forschungsprojekt. Das Konsortium besteht aus drei Forschungseinrichtungen, drei Universitäten, einem Lösungsmittellieferanten, einem Membranhersteller, drei Komponentenlieferanten, zwei Öl- und Gasfirmen und sechs Energieversorgungsunternehmen. Die Projektpartner sind TNO, Alstom Power, BASF, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Dong Energy, Doosan Babcock Energy, Electrabel, E.ON Engineering, E.ON UK, Gas de France, IFP, NTNU, Polymem, Public Power Corporation, RWE Power, RWE Npower, Siemens, SINTEF, StatoilHydro, der Lehrstuhl für Thermodynamik der Technischen Universität Kaiserslautern und Vattenfall R&D Schweden.

Das Ziel des Projektes ist es, die Kosten für die Abscheidung zu senken. Um dies zu erreichen, sollen der Energiebedarf für die Abscheidung erheblich gesenkt, die Investitionskosten reduziert, der Verlust an elektrischer Arbeit verringert und neue Integrationskonzepte im Pilotmaßstab untersucht werden. Der Projektbeginn erfolgte im Frühjahr 2008 [Ces09].

## **CLEO**

Das Projekt CLEO (Carbon Lean Energy Operation) stellt eine Erweiterung der unter CESAR verfolgten Ziele dar, bei der es u. A. auch um die Untersuchung von Laständerungen solcher Post Combustion Capture Anlagen geht. Der Projektbeginn war Anfang 2009.

## **Pilotanlage Maasvlakte / CATO**

Im Rahmen des niederländischen Forschungsprogramms CATO wurde im April 2008 am E.ON Kraftwerksstandort Maasvlakte in Zusammenarbeit mit TNO eine Pilotanlage zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung in Betrieb genommen. Die Pilotanlage wird mit einem Rauchgasteilstrom, maximal 1.250 m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>/h, des mit Steinkohle befeuerten Kraftwerkes beaufschlagt. Der abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Massenstrom beträgt 70 bis 250 kg/h [EON09]. Der obere Wert entspricht in etwa einer elektrischen Leistung von 0,35 MW.

## **Pilotanlage Karlshamn**

Am E.ON Kraftwerksstandort Karlshamn in Schweden wurde Ende 2008 in Zusammenarbeit mit Alstom eine Pilotanlage, die nach dem Chilled Ammonia Prozess ar-

beitet, errichtet. Das Kraftwerk wird mit Erdgas befeuert. Der abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Massenstrom beträgt 1,6 t/h [EON09].

### **3.1.2.2 Geplante Demoanlagen**

28 der in Tabelle 1 vorgeschlagenen CCS-Demoanlagen, von denen in den nächsten Jahren bis zu 12 realisiert werden sollen, sind Anlagen mit einer Post Combustion Capture Technologie. Davon entfallen neben den drei in Deutschland vorgeschlagenen Anlagen jeweils fünf auf Norwegen und Großbritannien, drei auf die Niederlande, jeweils zwei auf Tschechien, Dänemark, Polen und Italien und jeweils eine auf Frankreich, Spanien und Finnland. Der überwiegende Anteil der Anlagen (19) soll mit Steinkohle befeuert werden, fünf mit Gas und vier mit Braunkohle.

### **3.1.3 Projekte in Deutschland**

In diesem Kapitel werden Pilot- und Demoanlagen zur Post Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung in Deutschland vorgestellt.

#### **3.1.3.1 Forschungsprojekte und Pilotanlagen**

##### **Pilotanlage Niederaußem**

RWE hat mit den Firmen Linde und BASF am Kraftwerksstandort Niederaußem eine Pilotanlage zur CO<sub>2</sub>-Wäsche errichtet. Nach der im August 2009 erfolgten Inbetriebnahme soll eine 18-monatige Testphase folgen. Die Anlage soll einen CO<sub>2</sub>-Massenstrom von ca. 300 kg/h aus einem Teilstrom der Rauchgase des mit Braunkohle befeuerten BoA-Blocks abscheiden. Als Lösungsmittel wird hier aktiviertes Methyl-diethanolamin (Amdea) eingesetzt. Das Projekt läuft vom 01.10.2007 bis zum 31.12.2010 und wird im Rahmen der COORETEC Initiative vom BMWi gefördert [Coo09].

##### **Pilotanlage Datteln**

Am E.ON Steinkohlekraftwerk Datteln sollte 2009 in Zusammenarbeit mit Hitachi und Electrabel Suez eine Pilotanlage errichtet werden. Die Anlage war für einen Rauchgasvolumenstrom von maximal 5.000 m<sup>3</sup>/h und eine Testdauer von vier Jahren ausgelegt [EON09]. Die Größe der Anlage entsprach in etwa einer elektrischen Leistung von 1,5 MW und einem CO<sub>2</sub>-Massenstrom von 1 t/h. Aufgrund eines kurzfristig verfügbaren Baustopps wird die Anlage aber vermutlich in Gelderland in den Niederlanden aufgebaut.

### **Pilotanlage Heyden**

Am E.ON Steinkohlekraftwerk Heyden ist beabsichtigt, 2010 eine Pilotanlage in Zusammenarbeit mit der kanadischen Firma Cansolv Technologies Inc. zu errichten. Die Anlage ist für einen Rauchgasvolumenstrom von 20.000 m<sup>3</sup>/h und eine Testdauer von zwei bis drei Jahren ausgelegt. Es sollen aminbasierte Lösungsmittel zum Einsatz kommen [EON09]. Die Anlagengröße entspricht in etwa einer elektrischen Leistung von 6 MW und einem CO<sub>2</sub>-Massenstrom von 4 t/h.

### **Pilotanlage Staudinger**

Am E.ON Steinkohlekraftwerk Staudinger Block 5 wurde in Zusammenarbeit mit Siemens eine im Rahmen der COORETEC Initiative des BMWi geförderte Pilotanlage errichtet. Die Anlage ist im Sommer 2009 in Betrieb gegangen und soll bis Ende 2010 betrieben werden [EON09]. Der Absorber besitzt einen Durchmesser von 0,2 m, was die Schlussfolgerung zulässt, dass der abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Massenstrom ca. 0,04 t/h oder 1t/Tag beträgt. Als Lösungsmittel wird eine Aminosäuresalzlösung eingesetzt, das nicht brennbar, nicht explosiv und biologisch abbaubar ist.

### **Pilotanlage Wilhelmshaven**

Am E.ON Steinkohlekraftwerk Wilhelmshaven ist beabsichtigt, 2010 eine Anlage in Zusammenarbeit mit der Firma Fluor Inc. zu errichten. Die Anlage arbeitet mit aminbasierten Lösungsmitteln und ist für einen Rauchgasvolumenstrom von 16.000 m<sup>3</sup>/h ausgelegt [EON09]. Die Anlagengröße entspricht in etwa einer elektrischen Leistung von 4,8 MW und einem CO<sub>2</sub>-Massenstrom von 3,3 t/h.

### **Weitere Pilotanlage an E.ON-Kraftwerken in Deutschland**

E.ON plant mit Mitsubishi Heavy Industries 2010 die Errichtung einer Pilotanlage an einem weiteren Kraftwerksstandort in Deutschland. Die Anlage ist für einen Rauchgasvolumenstrom von 20.000 m<sup>3</sup>/h und eine Testdauer von zwei Jahren ausgelegt. Das eingesetzte Lösungsmittel wurde von MHI entwickelt und wird unter der Bezeichnung KS-1 geführt. Es sollen bis zu 100 Tonnen CO<sub>2</sub> pro Tag aus Kraftwerksrauchgasen abgeschieden werden [EON09]. Die Anlagengröße entspricht in etwa einer elektrischen Leistung von 6 MW.

#### **3.1.3.2 Geplante Demoanlagen**

Im folgenden Abschnitt werden die in Tabelle 1 aufgeführten, in Deutschland geplanten Post Combustion Capture Demoanlagen näher beschrieben.

## **Jänschwalde**

Vattenfall plant am brandenburgischen Kraftwerksstandort Jänschwalde, einen von zwei Dampferzeugern eines Braunkohleblocks mit einer CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche nachzurüsten. Die auf den so nachgerüsteten Dampferzeuger entfallende elektrische Leistung beträgt 250 MW. Nach der Nachrüstung, die bis spätestens 2015 erfolgen soll, werden voraussichtlich jährlich 0,9 Mt CO<sub>2</sub> abgeschieden [Vat09].

## **Greifswald**

Dong Energy plant am Standort Greifswald die Errichtung von zwei Kraftwerksblöcken mit einer elektrischen Gesamtleistung von 1.600 MW. Aus den Rauchgasen der beiden mit Steinkohle befeuerten Blöcke sollen 8 Mt CO<sub>2</sub> pro Jahr abgeschieden werden [Zep09].

## **3.2 Oxyfuel**

In diesem Kapitel werden wichtige Forschungsaktivitäten im Bereich der CO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels Oxyfuel-Technologie beschrieben.

### **3.2.1 Außereuropäische Aktivitäten**

Im außereuropäischen Ausland finden diverse Aktivitäten zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels Oxyfuel-Technologie statt. Im folgenden Abschnitt wird nur eine kleine Auswahl dieser Aktivitäten näher beschrieben.

#### **Alliance Ohio Oxyfuel-Projekt**

Babcock & Wilcox und Air Liquide betreiben in Alliance Ohio eine Oxyfuel-Testanlage mit einer thermischen Leistung von 30 MW. Die 1994 errichtete Anlage wurde 2007 für den Oxyfuel-Betrieb umgerüstet. Im September 2007 wurde die erste Verfeuerung von Kohle mit nahezu reinem Sauerstoff durchgeführt [Far08]. Bei einer Abscheiderate von 90 % beträgt der CO<sub>2</sub>-Massenstrom bei Einsatz von Braunkohle in etwa 11 t/h.

#### **Callide Oxyfuel-Projekt**

Im Rahmen des australischen Callide Oxyfuel-Project wird ein kohlebefeuerter Kessel mit 30 MW thermischer Leistung auf den Oxyfuel-Prozess umgerüstet. Das abgeschiedene CO<sub>2</sub> soll in geologische Formationen eingepresst und gelagert werden. Die Stromproduktion soll 2010 beginnen [Cal09]. Der abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Massenstrom beträgt bei Einsatz von Steinkohle in etwa 9,3 t/h.

### **IHI Oxyfuel-Projekt**

IHI betreibt in Japan eine Oxyfuel-Testanlage mit 1,2 MW thermischer Leistung mit CO<sub>2</sub>-Verflüssigung. Ziel ist es, das Verhalten von CO<sub>2</sub>, Hg etc. während des Oxyfuel-Betriebs und während der CO<sub>2</sub>-Reinigung zu beurteilen [Uch08]. 1,2 MW<sub>th</sub> Leistung entsprechen einem CO<sub>2</sub>-Massenstrom von ca. 0,4 t/h.

### **Jamestown**

Praxair und Foster Wheeler planen die Errichtung einer 50 MW<sub>el</sub> Oxyfuel-Demonstrationsanlage mit Wirbelschichtfeuerung in Jamestown. Die Anlage soll 2013 in Betrieb gehen [Bon08]. 50 MW<sub>el</sub> entsprechen einem abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Massenstrom von ca. 40 t/h.

## **3.2.2 Europäische Projekte**

In den folgenden Abschnitten werden ausländische europäische Projekte zur Oxyfuel Technologie vorgestellt

### **3.2.2.1 Forschungsprojekte und Pilotanlagen**

#### **AZEP**

In dem von der EU geförderten Advanced Zero Emission Power Plant (AZEP) Projekt ist bereits die erste Phase abgeschlossen. Ziel war es, ein gasturbinenbasiertes Kraftwerkssystem zu entwickeln, das nahezu ohne CO<sub>2</sub>-Emissionen betrieben werden kann. Schwerpunkt dabei war unter anderem die Verbrennung mit reinem Sauerstoff, der über Membranen aus der komprimierten Luft nach dem Verdichterteil der Gasturbinenanlage entnommen wurde. Das Rauchgas besteht dann im Wesentlichen aus Kohlendioxid und Wasser, welches mit relativ geringem Aufwand abgetrennt werden kann. In der ersten Phase des Projekts war das übergeordnete Ziel, das komplette Reaktorsystem (Membran, Reaktor, Wärmeübertrager) durch Simulation auf Funktionalität zu untersuchen. Das zugehörige Schaltbild ist in Abbildung 3 dargestellt.

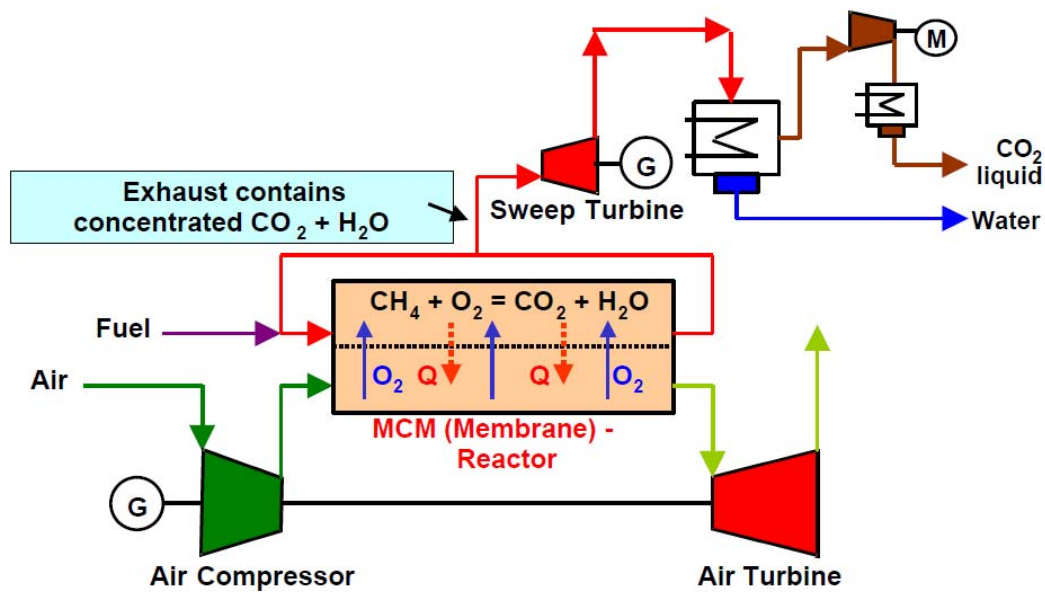


Abbildung 3: Schema einer Gasturbine mit MCM-Reaktor [Sun01].

### El Bierzo

Die spanische Regierung plant die Errichtung einer Testeinrichtung in El Bierzo. Neben einer Post Combustion Pilotanlage sollen zwei Oxyfuel-Pilotanlagen mit je 10 MW<sub>th</sub> Leistung gebaut werden. Eine Anlage soll mit einer Kohlestaubfeuerung und eine weitere mit einer Wirbelschichtfeuerung versehen werden [Cor08]. Jede der beiden Anlagen wird in etwa einen CO<sub>2</sub>-Strom von 3 t/h abscheiden.

### Lacq Pilot Projekt

Von 2009 bis 2010 sollen im Rahmen des Lacq Pilot Projektes in Frankreich mit Hilfe eines 30 MW<sub>th</sub>-Oxyfuel-Prozesses bis zu 75.000 Tonnen CO<sub>2</sub> pro Jahr abgeschieden und per Pipeline zu einem erschöpften Gasfeld transportiert und dort eingespeist werden [Lac09]. Dieses Projekt wird von der französischen Regierung unterstützt. Als Brennstoff wird Erdgas eingesetzt.

### Pilotanlage Renfrew

In schottischen Renfrew wurde im July 2009 eine 40 MW<sub>th</sub> Pilotanlage eröffnet. Das Projekt hat ein Volumen von 7,4 Millionen Pfund (£) und ist auf 2,5 Jahre angesetzt. Als Brennstoff wird Kohle eingesetzt.

### **3.2.2.2 Geplante Demoanlagen**

Vier der in Tabelle 1 vorgeschlagenen Demoanlagen sind Anlagen mit Oxyfuel-Technologie. Darunter ist eine 500 MW<sub>el</sub> Anlage in Spanien, eine 320 MW<sub>el</sub> Anlage in Italien, eine 400-450 MW<sub>el</sub> Anlage in Finnland sowie eine 250 MW<sub>el</sub> Anlage in Deutschland (Jämschwalde), die nachfolgend noch näher erläutert wird.

### **3.2.3 Deutsche Projekte**

#### **3.2.3.1 Pilotanlagen und Forschungsprojekte**

##### **ADECOS**

Das Ziel des ADECOS (Advanced Development of the Coal-fired Oxyfuel-Process with CO<sub>2</sub> Separation) Projektes ist eine umfassende Konzeptbewertung der Oxyfuel-Technologie mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung für Braun- und Steinkohle. Unter anderem werden Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführt, die durch theoretische Untersuchungen, Modellierungsarbeiten und Komponentenauslegung ergänzt werden. Das Projekt wird im Rahmen der COORETEC Initiative vom BMWi finanziell unterstützt und ist in die sieben folgenden Work Packages aufgeteilt. Für weitere Informationen wird auf [Ade09] verwiesen:

- WP1 + WP2: Oxyfuel-Verbrennung von Braunkohle und Steinkohle (Einsatz von Flugstromreaktoren 20-50 kW der TU Hamburg-Harburg und der TU Dresden) und Designgrundlagen für Oxyfuel-Kessel
- WP3: Alternative Typen von Oxyfuel-Dampferzeugern
- WP4: Entwicklung von Designgrundlagen des Feuerungssystems
- WP5: Entschwefelung des Rauchgases der Oxyfuel-Verbrennung
- WP6: Prozesskette für CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Reinigung (Versuchsanlagen im Technikumsmaßstab)
- WP7: Konzeptstudien und technologisch-ökonomische Bewertung

##### **OXYCOAL-AC**

Ein weiteres Projekt, welches im Rahmen der COORETEC Initiative vom BMWi gefördert wird, ist das OXYCOAL-AC Projekt der RWTH-Aachen in Zusammenarbeit mit zahlreichen Industriepartnern. Ein wesentliches Merkmal dieses Prozesses ist die

in das Anlagenschema integrierte Hochtemperatur-Membrananlage zur Sauerstoffgewinnung, die auf der Hochdruckseite mit Luft versorgt wird und über eine ionenleitende Membran bei Betriebstemperaturen von etwa 800 °C Sauerstoff an den recirkulierten Rauchgasmassenstrom abgibt. Ziel der ersten Bearbeitungsphase (2004-2008) war es, die notwendigen Auslegungsgrundlagen für den Prozess und deren Komponenten zu erarbeiten. Die technische Machbarkeit der Kohlestaubverbrennung im Oxyfuel-Betrieb mit Hochtemperatur-Membrananlagen soll derzeit in einer Versuchsanlage zur Kohlenstaubverfeuerung demonstriert werden. Die Forschungs- und Entwicklungsaufgaben im Verbundvorhaben werden in folgende Bereiche aufgeteilt [Oxy09]:

- Modellierung des Gesamtprozesses
- Hochtemperatur-Membrananlage
- Turbomaschinen
- Verbrennung
- Heißgasreinigung
- Betrieb der Gesamtanlage

### **Oxyfuel-Anlage CEBra**

An der BTU Cottbus wird eine von Vattenfall Europe Generation geförderte Oxyfuel-Anlage mit einer thermischen Leistung von 500 kW betrieben. Die Brennkammer besteht aus einer Tangentialfeuerung mit Trockenascheabzug. Hier soll das Verbrennungsverhalten von Braunkohle in einer O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Atmosphäre untersucht werden.

### **Schwarze Pumpe**

Am Standort Schwarze Pumpe betreibt Vattenfall seit August 2008 eine 30 MW<sub>th</sub>-Oxyfuel-Pilotanlage. Über 90 % des bei der Verbrennung entstehenden CO<sub>2</sub> werden abgeschieden und für den Transport und die unterirdische Speicherung weiterbehandelt. Das abgeschiedene CO<sub>2</sub> soll als Förderhilfsmittel in einem weitgehend ausgebeuteten Erdgasfeld in der Altmark zum Einsatz kommen. Dort soll auch der Nachweis erbracht werden, dass das CO<sub>2</sub> in den Gesteinsformationen langzeitsicher verbleibt. Der schematische Aufbau der Pilotanlage ist in Abbildung 4 dargestellt. Eine thermische Leistung von 30 MW entspricht dabei einem abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom von etwa 9 t/h.



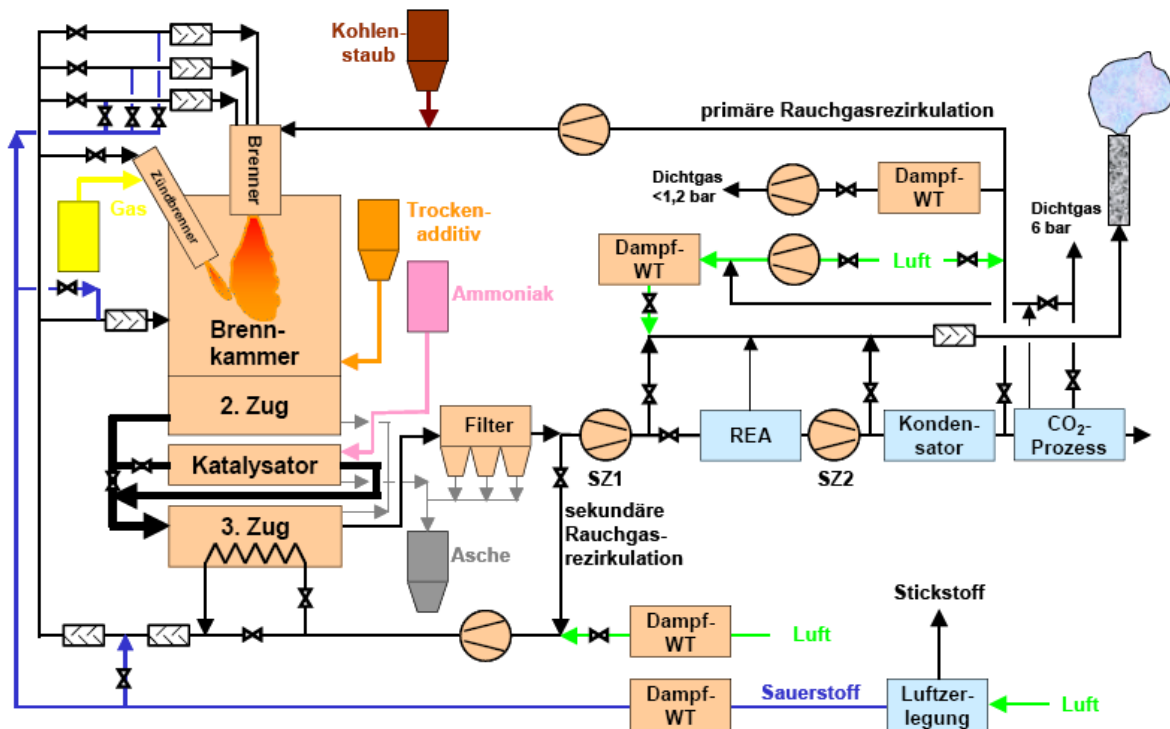


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Oxyfuel Pilotanlage Schwarze Pumpe [Klu08].

### 3.2.3.2 Geplante Demoanlagen

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, plant Vattenfall eine 250 MW<sub>el</sub> Oxyfuel-Demonstrationsanlage am brandenburgischen Kraftwerksstandort Jämschwalde. Der neu zu errichtende Oxyfuel-Kessel würde Dampf für eine gemeinsame Turbine bereitstellen, welche zusätzlich mit dem Dampf eines mit einer Post Combustion CO<sub>2</sub>-Wäsche nachgerüsteten Kessels beschickt werden soll. Die Umrüstung soll bis spätestens 2015 erfolgen [Vat09]. Als Brennstoff wird Braunkohle verwendet. Das abgeschiedene CO<sub>2</sub> soll zur Enhanced Oil Recovery eingesetzt oder in salinen Aquiferen gespeichert werden. Pro Stunde würden durch die Oxyfuel-Anlage etwa 195 t CO<sub>2</sub> abgeschieden.

## 3.3 Pre Combustion Capture

In diesem Kapitel werden Aktivitäten zur Pre Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung vorgestellt.

### **3.3.1 Außereuropäische Aktivitäten**

Im außereuropäischen Ausland finden diverse Aktivitäten zur Pre Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung statt. Im folgenden Abschnitt wird nur eine kleine Auswahl dieser Aktivitäten näher beschrieben.

#### **FutureGen**

FutureGen ist eine internationale öffentlich-private Partnerschaft unter US-amerikanischer Leitung zur Entwicklung der großtechnischen Kohleverstromung auf der Basis der Kohlevergasung mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Wasserstoffproduktion. In 2008 hat eine Restrukturierung des Projektes stattgefunden, die den Schwerpunkt auf die Erforschung der CCS-Technologie zur Stromerzeugung verlagert hat. Im Fokus des neustrukturierten Projektes steht insbesondere die Weiterentwicklung der IGCC-Technik [Fut09].

#### **GreenGen**

GreenGen ist eine chinesische Initiative unter der Leitung der Huaneng Group. Das Ziel ist es, die Stromerzeugung durch Kohlevergasung mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung zu entwickeln und im industriellen Maßstab zu errichten [Gre09].

#### **ZeroGen**

ZeroGen ist ein australisches Projekt zur Entwicklung eines kohlebefeierten IGCC-Kraftwerkes mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung. Im Rahmen des Projektes sollen eine Demoanlage und im Jahr 2017 eine kommerzielle Anlage errichtet werden. Die kommerzielle Anlage soll in Rockhampton, Queensland, mit einer elektrischen Bruttoleistung von 120 MW errichtet werden. Die Anlage soll voraussichtlich 2012 in Betrieb gehen und 75 % des entstehenden CO<sub>2</sub> abscheiden [Zer09]. Dies entspricht in etwa einem CO<sub>2</sub>-Massenstrom von 65 t/h.

### **3.3.2 Europäische Projekte**

In den folgenden Abschnitten werden ausländische europäische Projekte zur Pre Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung vorgestellt.

#### **3.3.2.1 Forschungsprojekte und Pilotanlagen**

##### **CACHET – CO<sub>2</sub> Capture and Hydrogen Production from Gaseous Fuels**

CACHET ist ein durch die Europäische Kommission gefördertes Forschungsprojekt mit dem Ziel, eine Technologie zur Wasserstoffherstellung aus gasförmigen Brenn-

stoffen zu entwickeln, die mittels Pre Combustion Capture CO<sub>2</sub>-Abscheideraten von 90 % aufweist. Die Kosten der CO<sub>2</sub>-Abscheidung sollen dabei auf 20-30 €/t reduziert werden. CACHET besteht aus einem Konsortium von internationalen Forschungseinrichtungen und Industriepartnern. Die Technologie soll 2009 als Pilotanlage getestet werden und 2015 in großtechnischem Maßstab verfügbar sein [Cac09].

### **CAESAR**

Das CAESAR Projekt baut auf dem CACHET Projekt auf. Ein Pre Combustion Verfahren des CACHET Projektes ist das Sorption Enhanced Water Gas Shift (SEWGS) Verfahren. Bei diesem Verfahren wird Wasserstoff mit hohem Druck und hoher Temperatur in einem katalytischen CO-Shift produziert - bei gleichzeitiger Adsorption des CO<sub>2</sub> an einem Hochtemperaturadsorbens. Das Ziel des CAESAR Projektes ist es, den Wirkungsgradverlust durch das SEWGS Verfahren zu verringern. Hierfür werden neue effizientere Adsorbentien entwickelt. Der Projektstart fand am 01.01.2008 bei einer Laufzeit von vier Jahren statt. Die Projektpartner sind Politecnico di Milano, Air Products, SINTEF und BP [CAE09]

### **DECARBit**

DECARBit ist ein von der EU im siebten Rahmenprogramm für Forschung (FP7) mitfinanziertes Projekt mit 21 Partnern aus Industrie, Großforschung und von Universitäten. Die Projektkoordination erfolgt durch SINTEF Energy Research, Norwegen. Das Ziel des Projektes ist die Entwicklung von Pre Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheideverfahren und deren großtechnische Umsetzung. Das Projekt startete im Januar 2008 mit einer Laufzeit von vier Jahren [Dec09].

### **ENCAP – Enhanced Capture of CO<sub>2</sub>**

ENCAP ist ein von der EU im sechsten Rahmenprogramm (FP6, siehe Kapitel 3.2) gefördertes Projekt mit zahlreichen europäischen Industrie- und Forschungspartnern, unter anderem Vattenfall, Lurgi, Siemens, RWE sowie den Universitäten Paderborn, Twente und Stuttgart. Das Ziel ist es, unter anderem Technologien zur Stromerzeugung aus Braun- und Steinkohle mit Pre Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung zu entwickeln. Die Forschungsergebnisse sollen als Grundlagen für Designstudien und die mögliche Errichtung einer Demoanlage ab 2015 - 2020 dienen. Das Projekt startete am 01.03.2004 mit einer Laufzeit von fünf Jahren [Enc09].

### **Pilotanlage Buggenum**

Nuon plant an seinem bestehenden IGCC-Kraftwerk eine Pilotanlage zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung in Zusammenarbeit mit der Universität Delft, dem Energy Research Centre for the Netherlands (ECN) und TNO zu errichten. Die Anlage soll voraussichtlich 2010 in Betrieb gehen. Das IGCC-Kraftwerk wird überwiegend mit Steinkohle und Biomasse befeuert. Angaben zur Größe der Pilotanlage oder zur abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Menge werden nicht gemacht [Nuo09].

### **Pilotanlage Puertollano**

Elcogas plant an seinem bestehenden IGCC-Kraftwerk eine Pilotanlage zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung in Zusammenarbeit mit der Universität Castilla la Mancha, Empresarios Agrupados, Tecnicas Reunidas, Incar-csic, Ciemat und Endesa zu errichten. Das IGCC-Kraftwerk wird mit Kohle und Petrolkoks befeuert. In der Pilotanlage sollen bis zu 100 Tonnen CO<sub>2</sub> pro Tag abgeschieden werden [Cas07].

#### **3.3.2.2 Geplante Demoanlagen**

Elf der in Tabelle 1 vorgeschlagenen CCS-Demoanlagen, von denen insgesamt in den nächsten Jahren bis zu zwölf realisiert werden sollen, sind Anlagen mit einer Pre Combustion Capture Technologie. Davon entfallen neben einer in Deutschland vorgeschlagenen Anlage vier auf Großbritannien, drei auf die Niederlande und jeweils eine auf Norwegen, Polen und Bulgarien. Der überwiegende Anteil der Anlagen (acht) soll mit Steinkohle befeuert werden, zwei mit Braunkohle und eine mit Gas.

### **3.3.3 Projekte in Deutschland**

In diesem Kapitel werden Forschungsprojekte, Pilotanlagen und Demoanlagen zur Pre Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung in Deutschland vorgestellt.

#### **3.3.3.1 Forschungsprojekte und Pilotanlagen**

##### **COORIVA**

Im Rahmen der COORETEC-Initiative wurde das COORIVA Forschungsprojekt in Zusammenarbeit mit den Industriepartnern RWE Power, Uhde, Siemens, Linde, Lurgi, Vattenfall Europe und E.ON Energie an der Hochschule Zittau/Görlitz und der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Das Projekt wurde Ende 2007 nach vierjähriger Laufzeit beendet und beinhaltete unter anderem die Analyse der bisherigen Betriebserfahrungen von laufenden IGCC-Anlagen, die Erarbeitung eines verbesserten

IGCC-Kraftwerkes für unterschiedliche Einsatzstoffe (Braunkohle, Steinkohle), die Auslegung eines Vergasers für Braunkohle und Steinkohle und die Erarbeitung eines Gesamtkonzeptes für ein fortschrittliches IGCC-Kraftwerk mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung [Fre09].

### **COORAMENT**

Das vom BMWi unterstützte Forschungsprojekt CO<sub>2</sub>-Reduktion, anwendungsbezogene Modellierung und Entwicklung neuartiger Prozessstufen wird am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen der Technischen Universität Bergakademie Freiberg durchgeführt und voraussichtlich am 31.12.2009 abgeschlossen. Das Projekt beinhaltet unter anderem die Modellierung von IGCC-Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung, die Schaffung neuer Auslegungsgrundlagen für technische Vergasungsprozesse, die Teilintegration der CO-Shift Reaktion sowie die modellmäßige Beschreibung des gesamten IGCC-Prozesses [Fre09].

### **VESKO**

Das vom BMWi im Rahmen des COORETEC Programms unterstützte Projekt Verbrennung von Synthesegas aus Kohle in Gasturbinen wurde am Institut für Verbrennungstechnik des DLR durchgeführt. Das Projekt beinhaltete die Entwicklung neuer Gasturbinenbrenner für H<sub>2</sub>-reiche Brenngase und wurde am 31.07.2008 nach vierjähriger Laufzeit beendet [Dlr09].

### **HotVeGas**

HotVeGas ist ein vom BMWi im Rahmen von COORETEC und von 6 Industriepartnern finanziertes Verbundforschungsprojekt unter der Federführung des Instituts für Energiesysteme der TU München. Die Projektpartner sind: Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Energieforschung des Forschungszentrums Jülich, GTT Technologies, RWE, Siemens, E.ON Energie, EnBW und Vattenfall Europe. Das Ziel des Forschungsvorhabens ist es, die notwendigen Grundlagen für die langfristige Entwicklung zukünftiger, hocheffizienter Hochtemperaturvergasungsprozesse mit integrierter Heißgasreinigung und optionaler CO<sub>2</sub>-Abscheidung für IGCC-Kraftwerke und Prozesse zur Herstellung synthetischer Brennstoffe zur Verfügung zu stellen. Das Projekt wird voraussichtlich am 31.08.2011 nach vierjähriger Laufzeit abgeschlossen [TUM09].

### **3.3.3.2 Geplante Demoanlagen**

Im folgenden Abschnitt wird die in Tabelle 1 aufgeführte, in Deutschland geplante Pre Combustion Capture Demoanlage näher beschrieben.

#### **RWE**

RWE plant am Standort Goldenbergwerk in Hürth bei Köln die Errichtung eines IGCC-Kraftwerkes mit integrierter CO<sub>2</sub>-Abscheidung. Das Kraftwerk soll mit rheinischer Braunkohle befeuert werden. Es ist beabsichtigt, die Braunkohle direkt am Kraftwerkstandort vor der Vergasung zu trocknen. Das Kraftwerk soll eine elektrische Bruttoleistung von 455 MW, eine elektrische Nettoleistung von 320 MW und einen Nettowirkungsgrad von 35 % besitzen. Nach der Fertigstellung, die bis Ende 2014 erfolgen soll, werden voraussichtlich jährlich 2,6 Mt CO<sub>2</sub> abgeschieden [RWE08].

## 4 Post Combustion Capture

Unter dem Sammelbegriff Post Combustion Capture werden die der Verbrennung nachgeschalteten Verfahren zur  $\text{CO}_2$ -Abscheidung bezeichnet. Der Aufbau des konventionellen Kraftwerkes samt Rauchgasreinigungspfad bleibt weiterhin bestehen. Die möglichen Verfahren der Post Combustion Abscheidung können unterteilt werden in chemische Absorption, physikalische Absorption, kältetechnische Verfahren, Membrantechnik und Adsorption. Die kurz- bis mittelfristig aussichtsreichste Verfahrensklasse ist dabei die chemische Rauchgaswäsche. Die Rauchgaswäsche wird hinter der REA angeordnet. Es sind keine Änderungen der Zusammensetzungen von Asche, Gips und REA-Abwasser im Vergleich zum konventionellen Kraftwerk zu erwarten. Allenfalls die Abscheidegrade der E-Filter und der REA werden erhöht, um Staub- und Sauerstoffeintrag in das Lösungsmittel zu verringern. Moderne E-Filter erreichen aber laut [Eng08] die Anforderungen an den Reststaubgehalt einer MEA-Wäsche. Der  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad kann über eine Vergrößerung des Waschflüssigkeitsstromes, durch den Übergang zu einem mehrstufigen Waschprozess, den Einsatz organischer Säuren oder dem Wechsel zu reaktiveren Absorptionsmitteln erhöht werden. In Abbildung 5 ist das vereinfachte rauchgasseitige Block-Schaltbild eines kohlebefeueten Kraftwerkes mit  $\text{CO}_2$ -Wäsche dargestellt. Abbildung 6 zeigt ein Verfahrensfliessbild einer chemischen  $\text{CO}_2$ -Rauchgaswäsche.

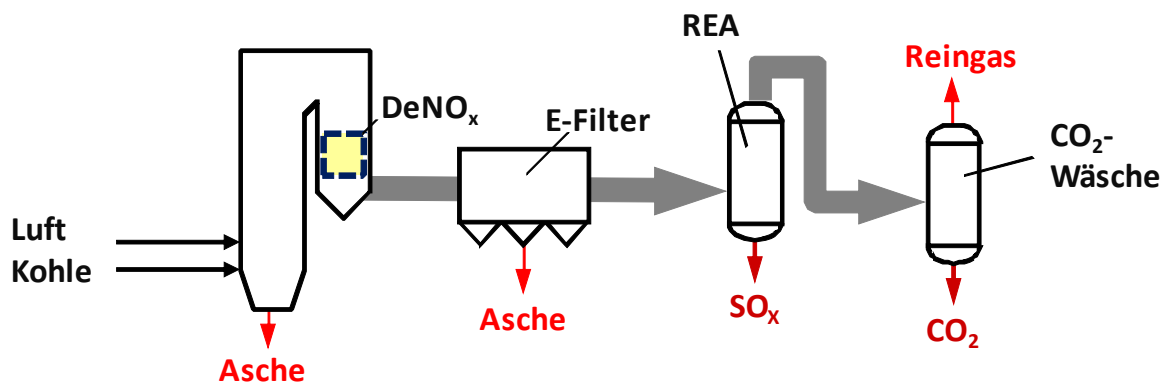


Abbildung 5: Rauchgasseitiges Schaltbild eines kohlebefeueten Kraftwerkes mit  $\text{CO}_2$ -Rauchgaswäsche.

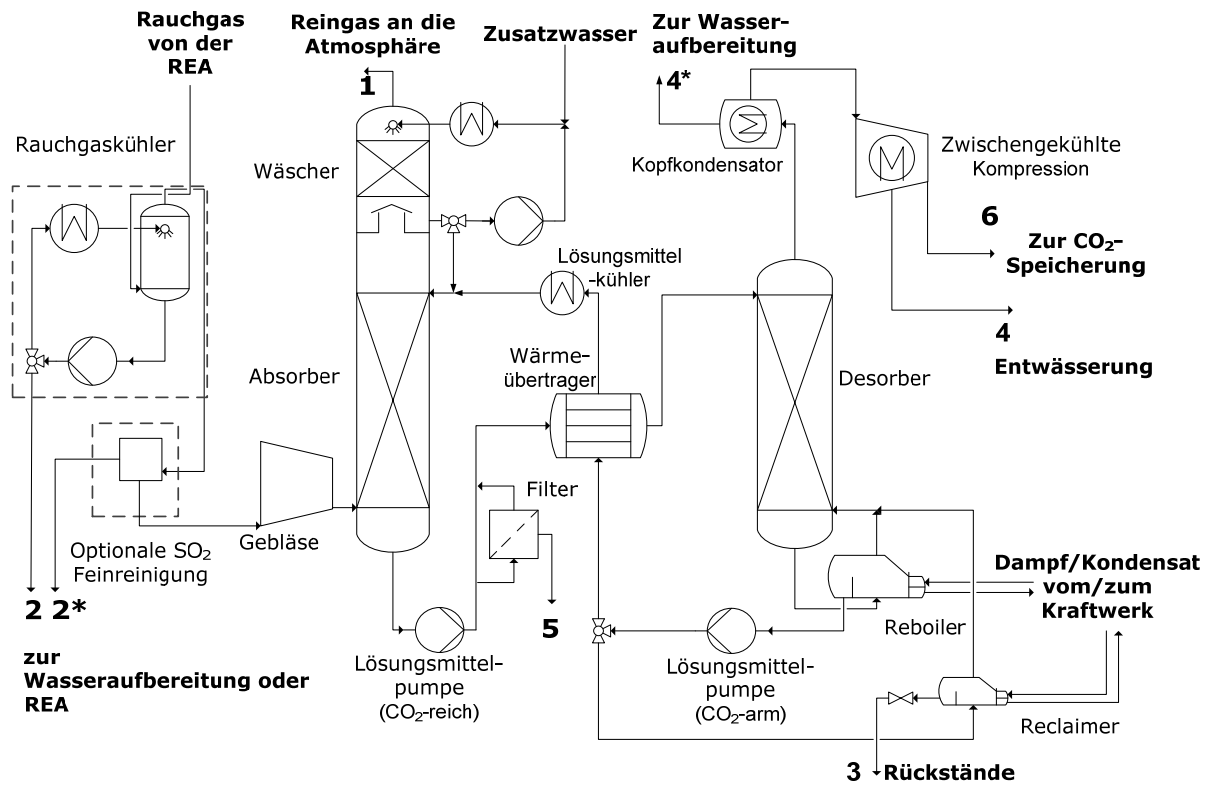


Abbildung 6: Verfahrensfliessbild einer chemischen CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche.

Die Vorteile der chemischen Rauchgaswäsche gegenüber anderen CCS-Technologien sind die Möglichkeit zur Nachrüstung an bestehenden Kraftwerken und die vorliegenden Betriebserfahrungen aus kleinen gasbefeuerten Anlagen. Des Weiteren kann zwischen dem Betrieb mit und ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung gewechselt werden. Die Nachteile der chemischen Rauchgaswäsche sind der Wirkungsgradverlust von etwa 9 – 13 %-Punkten gegenüber einem Kohlekraftwerk ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung und die Verwendung großer Mengen chemischer Lösungsmittel. Großtechnisch wurde bisher noch kein Kohlekraftwerk mit einer CO<sub>2</sub>-Abscheidungsanlage ausgerüstet. Die Technik der Aminwäsche scheint aus heutiger Sicht kurzfristig die besten Realisierungschancen zu bieten, da der Entwicklungsaufwand im Vergleich zu anderen Optionen geringer zu veranschlagen ist. Ein großtechnischer Einsatz ist etwa ab dem Jahre 2020 möglich [Fis06]. Eine großtechnische Amin- bzw. Ammoniakwäsche in Verbindung mit einem konventionellen Kohlekraftwerk kann noch nicht als Stand der Technik angesehen werden.

Bei der chemischen Rauchgaswäsche sind große Mengen Lösungsmittel am Kraftwerksstandort im Einsatz. Rechnerisch ergibt sich, dass sich in der gesamten Anlage



einer MEA-Wäsche, die etwa eine Tonne  $\text{CO}_2$  pro Stunde abscheidet, ungefähr  $2,9^1$  Tonnen MEA befinden müssen. Hierbei wurde für die Umlaufzeit eines MEA-Mokeküls in der Anlage 30 Minuten und für die MEA-Beladungsdifferenz  $0,175 \text{ g}_{\text{CO}_2}$  pro  $\text{g}_{\text{MEA}}$  angenommen. Ein steinkohlebefeuertter Kraftwerksblock mit einer Bruttoleistung von  $800 \text{ MW}_{\text{el}}$  (ohne  $\text{CO}_2$ -Abscheidung) emittiert stündlich etwa 580 Tonnen  $\text{CO}_2$ . Durch den Einsatz einer chemischen Rauchgaswäsche würde sich die Bruttoleistung verringern. Die abzuscheidende Menge  $\text{CO}_2$  (bei 90 % Abscheiderate) würde ca. 520 Tonnen  $\text{CO}_2$  pro Stunde betragen. Daraus ergibt sich die benötigte Menge an MEA in der Anlage zu etwa 1.500 Tonnen oder 5.000 Tonnen MEA-Lösung (ausgehend von 30 Gew.-% MEA). Dieser Wert ist aber stark abhängig von der Beladungsdifferenz des Lösungsmittels, von den Lösungsmiteleigenschaften und der Prozessauslegung und kann daher nur als Anhaltswert für die Größenordnung dienen. Dieser Wert ist nicht bzw. nur sehr bedingt auf andere Lösungsmittel übertragbar.

In der in Abbildung 6 dargestellten chemischen Wäsche werden die von der REA kommenden Rauchgase vor dem Absorber mittels eines Direktkontaktkühlers (dem sog. Rauchgaskühler) gekühlt. Hinter den Rauchgaskühler kann eine zusätzliche  $\text{SO}_2$ -Feinreinigung geschaltet werden, um die jeweiligen Anforderungen des eingesetzten Lösungsmittels bezüglich der  $\text{SO}_x$ -Konzentration der Rauchgase im Absorber zu erreichen. Die dabei auftretenden Abwässer sind in Abbildung 6 mit den Stoffströmen 2 und 2\* bezeichnet. Das gekühlte Rauchgas tritt am unteren Ende in die Absorberkolonne ein und strömt nach oben. Unterhalb des Kolonnenkopfes wird das  $\text{CO}_2$ -arme Lösungsmittel eingebracht und rieselt im Gegenstrom nach unten. Um die Kontaktfläche zwischen dem Lösungsmittel und den Rauchgasen zu erhöhen, kommen geschüttete Füllkörper oder strukturierte Packungen im Absorber zum Einsatz. Je nach Auslegung der Kolonne wird ein Teil des gasförmigen  $\text{CO}_2$  von dem Lösungsmittel absorbiert. Am oberen Ende der Kolonne wird das Rauchgas durch einen Wäscher geleitet, um den Lösungsmittelschlupf an die Umgebung zu reduzieren, bevor es am Kopf der Kolonne austritt (Stoffstrom 1). Weiterhin kann durch eine Variation der Kühlleistung der Kopfwäscher dazu verwendet werden, eine neutrale Was-

---

<sup>1</sup> Dieser Wert wurde von einem Betreiber von Pilotanlagen als Anhaltswert für die Größenordnung bestätigt.

serbilanz des CO<sub>2</sub>-Abscheidungsprozesses zu erreichen. Das CO<sub>2</sub>-reiche Lösungsmittel sammelt sich im Sumpf des Absorbers und wird abgepumpt. Zwischen Ab- und Desorber ist ein flüssig-flüssig Wärmeübertrager angeordnet, der Wärme von dem CO<sub>2</sub>-armen auf das CO<sub>2</sub>-reiche Lösungsmittel überträgt und dadurch den externen Wärmebedarf für die Regeneration des Lösungsmittels verringert. Um eine Aufkonzentration von Degradationsprodukten, Reststaubpartikeln und Erosionsprodukten im Lösungsmittel zu vermeiden, wird ein Teilstrom des Lösungsmittels über Filter geleitet. Verbrauchtes Filtermaterial (z. B. Aktivkohle) und Filterrückstände fallen dabei diskontinuierlich an (Stoffstrom 5).

Das CO<sub>2</sub>-reiche Lösungsmittel tritt am Kopf in die Desorberkolonne ein und rieselt über Füllkörper nach unten. Das gebundene CO<sub>2</sub> wird durch die Zufuhr von Wärme aus dem Lösungsmittel gelöst und steigt gasförmig nach oben. Die notwendige Regenerationswärme für die Trennung des CO<sub>2</sub> vom Lösungsmittel wird durch das im Gegenstrom strömende Gasgemisch geliefert, das hauptsächlich aus Wasserdampf und CO<sub>2</sub> besteht. Das Gasgemisch wird im Sumpfverdampfer des Desorbers, dem sog. Reboiler, erzeugt. Hierfür wird das Lösungsmittel üblicherweise durch den Einsatz von Niederdruckdampf aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf des Kraftwerkes erwärmt. Durch die Temperaturerhöhung löst sich der Großteil des gebundenen CO<sub>2</sub> aus dem Lösungsmittel und steigt mit verdampfendem Wasser im Desorber auf.

Im Kondensator am Kopf des Desorbers wird der überwiegende Teil des dort noch vorhandenen Wasserdampfes kondensiert. Das Kondensat (Stoffstrom 4\*) wird der Aufbereitungsanlage zugeführt und kann ggf. als Zusatzwasser in der Wäsche weiterverwendet werden. Der verbleibende CO<sub>2</sub>-reiche Gasstrom kann dann dem CO<sub>2</sub>-Verdichter zugeführt werden. Der CO<sub>2</sub>-Strom wird während der Kompression durch die Kondensation von Wasser entfeuchtet (Stoffstrom 4), um den Transport des nahezu trockenen CO<sub>2</sub> (Stoffstrom 6) zur Speicherstätte zu ermöglichen. Das regenerierte (CO<sub>2</sub>-arme) Lösungsmittel sammelt sich in flüssiger Form im Sumpf des Desorbers und wird von dort über den flüssig-flüssig Wärmeübertrager wieder zum Absorber gepumpt.

Im Reclaimer wird durch die Zufuhr von Wärme und ggf. durch Beigabe zusätzlicher Stoffe (z. B. NaOH) ein Teil des degradierten Lösungsmittels regeneriert. Zu prüfen ist, ob die Rückstände (Stoffstrom 3) im Dampferzeuger entsorgt werden können. Je

nach Hersteller können neben dem in Abbildung 6 dargestellten Destillationsprinzip an dieser Stelle auch andere Verfahren wie z. B. Ionentauscher oder die Elektrolyse verwendet werden. Die Wahl des Verfahrens ist herstellerabhängig und daher nicht allgemein festgelegt und kann unter Umständen zu anderen Abwasserzusammensetzungen führen.

Im Folgenden wird auf die oben genannten Stoffströme eingegangen und der derzeitige Kenntnisstand über die chemische Zusammensetzung der Stoffströme dargestellt. Da primäre Amine z. B. Monoethanolamin (MEA), sekundäre Amine z. B. Diethanolamin (DEA), tertiäre Amine z. B. Triethanolamin (TEA), Diamine z. B. Piperazin (PZ) und sterisch gehinderte Amine (z. B. Aminomethylpropanol) ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen, werden diese hier gemeinsam unter dem Sammelbegriff *Amine* betrachtet.

Amine sind organische Substanzen mit einer oder mehreren funktionalen Gruppen (Aminogruppe), die Stickstoff als Schlüsselatom enthalten, und immer als wässrige Lösungen zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung eingesetzt werden. Strukturell gleichen die Aminogruppen Ammoniak, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome von organischen Substituenten ersetzt sind. Primäre Amine treten auf, wenn eines der drei Wasserstoffatome im Ammoniak von einem organischen Substituenten ersetzt wird. Bei sekundären Aminen sind zwei, bei tertiären Aminen alle drei Wasserstoffatome durch organische Gruppen ersetzt. Hierbei sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die genaue Lösungsmittelzusammensetzung in der Regel von den Herstellern unter Verschluss gehalten wird. Unterschiedliche Lösungsmittel und Lösungsmittelzusammensetzungen weisen unterschiedliche chemische Reaktionen bei der CO<sub>2</sub>-Absorption sowie unterschiedliche Degradations- und Korrosionsmechanismen auf. Angaben über die Zusammensetzung eines Stoffstromes aus einer Anlage unter Verwendung eines bestimmten Lösungsmittels sind daher nicht oder nur begrenzt auf andere Anlagen, die mit anderen Lösungsmitteln betrieben werden, übertragbar. Es ist daher für jeden Prozess und jedes Lösungsmittel zu prüfen, welche Spezies in welcher Konzentration in den jeweiligen Stoffströmen vorhanden sein können. Die folgenden Ausführungen, die sich zumeist auf einen Prozess mit einer 30 Gew.-% MEA Lösung beziehen, geben jedoch einen ersten Anhaltspunkt über mögliche Speziesquellen und Entstehungsmechanismen bei aminbasierten Lösungsmitteln. In diesem Kapitel

wird die Post Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung zunächst anhand der Aminwäsche erläutert. Auf andere mögliche Lösungsmittel wird am Ende des Kapitels eingegangen.

#### 4.1 Reingas an die Atmosphäre

Am Absorberkopf tritt das CO<sub>2</sub>-arme Rauchgas, das sog. Reingas (Stoffstrom 1), aus und wird an die Atmosphäre abgegeben. Die Zusammensetzung dieses Reingases hängt in erster Linie von der Zusammensetzung des in den Absorber eintretenden Rohgases und den Betriebsbedingungen im Absorber sowie den thermodynamischen und chemischen Eigenschaften (z. B. Dampfdruck) des eingesetzten Lösungsmittels ab. Da der Absorber in der Regel bei Umgebungsdruck betrieben wird, gehen Substanzen mit höherem Dampfdruck in den gasförmigen Zustand über und verlassen den Absorber mit dem Reingas. Um dies zu verhindern, sind zusätzlich Kopfwäscher installiert, in denen ein Großteil der kondensierbaren Bestandteile aus der Gasphase mit Hilfe von umlaufendem Wasser zurückgewonnen wird [Thi07]. Lösungsmittelverluste im Absorber, die zu erhöhten Betriebskosten führen, können durch eine Kopfwäsche auf ein Minimum reduziert werden. Da Amine immer als wässrige Lösung eingesetzt werden, gehen gut wasserlösliche Stoffe aus dem Rauchgas in Lösung und finden sich nur noch in geringen Mengen im Reingas. Die Bestandteile im Reingas sind in Komponenten aus dem herkömmlichen Verbrennungsprozess und in Komponenten aus der CO<sub>2</sub>-Wäsche zu unterscheiden.

Zu den Konzentrationen von Komponenten aus dem herkömmlichen Verbrennungsprozess im Reingas sind in der Literatur folgende Werte angegeben:

- In [Rao02] werden die SO<sub>2</sub>-Emissionen eines simulierten mit schwefelarmer U.S. Kohle befeuerten 500 MW<sub>el</sub> Kraftwerkes mit MEA-Wäsche zu 0,3 g/MWh<sub>el</sub> angegeben. Da die genauen Randbedingungen nicht angegeben werden, ist dieser Wert nur begrenzt auf andere Anlagen übertragbar. [Rub07] berichtet von 1 g/MWh<sub>el,netto</sub>, allerdings ebenfalls ohne Nennung genauer Randbedingungen. [Dav07] berichtet ohne Angabe der genauen Randbedingungen von Emissionen eines Kohlekraftwerkes von <10 g/MWh<sub>el,netto</sub> sowohl für MEA als auch für KS-1, ein sterisch gehindertetes Amin.

SO<sub>2</sub> sammelt sich überwiegend (ca. 99 %) als Sulfat im Lösungsmittel. Sowohl die auf das Rauchgasnormvolumen bezogenen Konzentrationen, als auch die auf die produzierte Strommenge bezogenen SO<sub>x</sub>-Emissionen werden wesent-

lich geringer ausfallen, da ca. 99 % des in den Absorber eintretenden  $\text{SO}_2$  mit dem wässrigen Lösungsmittel im Absorber überwiegend zu Sulfat reagiert [Zah07, Rao02]. Die Sulfate fallen im Reclaimer als Feststoff an. Die  $\text{SO}_2$ -Frachten verlagern sich von der Gasphase in das Lösungsmittel und somit in die Flüssig- und Festphase. Über das Verhalten von  $\text{SO}_3$  (in Form von in der Gasphase vorliegenden Schwefelsäure-Aerosolen) in Aminwäschen sind keine Angaben in der Literatur verfügbar. Es ist aber davon auszugehen, dass Schwefelsäure-Aerosole mit dem Wasser im Rauchgaskühler oder spätestens im Absorber abgeschieden werden und mit dem Amin hitzebeständige Salze bilden.

- $\text{NO}_2$ , welches im Rauchgas hinter der REA etwa 2 % des  $\text{NO}_x$ -Gehaltes ausmacht, ist wasserlöslich und reagiert im Absorber mit Wasser zu Nitrit und Nitrat. Nitrit kann bei Kontakt mit sekundären Aminen Nitrosamine bilden. Nitrosamine wurden bei [Str01] in der  $\text{CO}_2$ -armen MEA Lösung mit Konzentrationen von 580 ppm nachgewiesen.  $\text{NO}$  reagiert nicht mit MEA [Rub02], ist in Wasser wenig löslich (60 mg/l bei 20 °C), passiert daher die  $\text{CO}_2$ -Abscheidungsanlage und tritt nach derzeitigem Kenntnisstand zum weitaus überwiegenden Teil am Absorberkopf in die Umgebung aus. Aufgrund der Reduktion des Reingasnormvolumens durch die  $\text{CO}_2$ -Abscheidung ist mit einer erhöhten  $\text{NO}_x$ -Konzentration bezogen auf das Normvolumen zu rechnen.

Laut [Dav07] steigen die  $\text{NO}_x$ -Emissionen in die Atmosphäre beim Einsatz von MEA auf 690 g/ $\text{MWh}_{\text{el,netto}}$  an. Hierbei wurde der Fluor Econamine FG Plus<sup>SM</sup> Prozess [Red05] mit einem Gesamtnettowirkungsgrad von 34,8 % angenommen. Beim Referenzkraftwerk ohne  $\text{CO}_2$ -Wäsche betragen die  $\text{NO}_x$ -Emissionen 610 g/ $\text{MWh}_{\text{el,netto}}$  bei einem Gesamtnettowirkungsgrad von 44 %. Diese Angaben sind nur eingeschränkt auf andere Anlagen übertragbar. Allgemein gilt aber für Aminwäschen, dass aufgrund der Wirkungsgradeinbußen und dem damit verbundenen 20-25 % höheren Brennstoffbedarf von höheren  $\text{NO}_x$ -Emissionen, bezogen auf die Nettostrommenge, auszugehen ist.

- Staub: Die Staubemissionen eines Kraftwerkes mit Aminwäsche können aufgrund der zusätzlichen Wäscher (z. B. Absorber), auf die Feuerungswärme bezogen, als geringer angenommen werden. Außerdem werden voraussichtlich die Konzentrationen bezogen auf das Normvolumen des Reingasstroms sinken. Die Wirkungsgradeinbuße und die damit erhöhte Feuerungsleistung

wirken diesem Effekt jedoch entgegen. Es kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht abschließend geklärt werden, ob und in welchem Maße die auf die erzeugte Nettostrommenge bezogenen Staubemissionen reduziert werden.

- HCl: In [Rub02] wird von einer zusätzlichen Emissionsverringerung der aus dem Rohgas stammenden sauren Gase (u. a. Chlorwasserstoff) durch die CO<sub>2</sub>-Wäsche berichtet. Die sauren Gase bilden mit dem Lösungsmittel temperaturstabile Salze und werden dem Prozess zum Teil im Reclaimer entzogen.
- Hg: In der Literatur sind keine belastbaren Aussagen zum Einfluss von Aminwäschen auf die Quecksilberfrachten vorhanden. Es ist aber davon auszugehen, dass durch die Waschkolonnen zumindest mit höheren Abscheidegraden von wasserlöslichen Quecksilberverbindungen zu rechnen ist. Bezüglich des Einflusses von Aminwäschen auf die Quecksilberfrachten besteht noch erheblicher Forschungsbedarf.

Zu den möglichen Reingaskomponenten, die nicht aus dem herkömmlichen Verbrennungsprozess sondern aus der CO<sub>2</sub>-Wäsche stammen, zählen das Amin selbst sowie ggf. Additive und Degradationsprodukte der Amine und Additive. Der Lösungsmittelaustrag an die Atmosphäre ist hauptsächlich vom Druck und von der Temperatur im Absorber, sowie von der Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases und von der Lösungsmittelzusammensetzung abhängig. Menge und Zusammensetzung der Degradationsprodukte aus dem Lösungsmittel hängen von dem Amintyp, der Reclaimingrate und den ablaufenden chemisch/physikalischen Prozessen, die noch nicht vollständig erforscht sind, ab. Als Additive werden Korrosions- und Degradationsinhibitoren, sowie Anti-Fouling und Anti-Foaming Zusätze eingesetzt (z. B. Silikonverbindungen); letztere sollen das Auftreten von betriebsstörenden Ablagerungen bzw. das Schäumen der Lösung in der Kolonne unterbinden. Art und Anteil der Additive sind abhängig vom Hersteller, vom Prozess und Lösungsmittel sowie ggf. auch von der Rauchgaszusammensetzung. Der gasförmige Lösungsmittelaustrag kann mit Hilfe des Kopfwäschers reduziert werden. Es kann jedoch über Tröpfchenaustrag zu Lösungsmittelausmissionen kommen. Zur Reduzierung des Austrags haben sich Tropfenabscheider (Demister) in vergleichbaren Anwendungsfällen industriell bewährt. Die Emissionen von Korrosionsinhibitoren wie z. B. Kupfer- oder Vanadiumverbindungen, die einen sehr geringen Dampfdruck aufweisen, sind zu vernachlässigen [Thi07]. Die Auswirkungen anderer Additive sind unklar und weiter zu untersuchen.

Beim Einsatz von MEA steigt die Degradationsrate mit einer Erhöhung der Reboilertemperatur, einer höheren MEA-Konzentration in der Lösung sowie höheren Sauerstoff- und SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rauchgas an, wohingegen die Degradation durch O<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> mit steigender CO<sub>2</sub>-Beladung des Lösungsmittels sinkt [Sup09]. Diese Parameter sind jedoch stark abhängig von der Zusammensetzung des Rauchgases und den anlagenspezifischen Betriebsparametern, was eine allgemeingültige Aussage nicht zulässt. Im Folgenden wird der aktuelle wissenschaftliche Kenntnisstand über die Hauptabbauprodukte der Degradation durch Oxidation, durch thermische Belastung und durch Bildung temperaturbeständiger Salze beschrieben. Trotz der großen Anzahl an Degradationsprodukten wird erwartet, dass Lösungsmittel und Degradationsprodukte in Summe nur in geringen Konzentrationen in das Reingas gelangen.

#### **4.1.1 Degradation von MEA durch Oxidation**

Die oxidative Degradation benötigt gelösten Sauerstoff und findet daher hauptsächlich im Absorber und in geringerem Maße im Desorber statt. Bei dieser Form der Degradation oxidiert das Lösungsmittel zu verschiedenen Reaktionsprodukten. Als Hauptprodukte der Oxidation von Monoethanolamin wurden durch [Sex08] Hydroxyethylformamid (HEF), Hydroxyethylimidazol (HEI) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>) identifiziert. Neben diesen Hauptprodukten treten teilweise auch instabile, toxische Zwischenprodukte wie Oxamid und Formaldehyd in sehr geringen Konzentrationen in der Flüssigphase auf. Letzteres oxidiert zum Großteil zu Methansäure oder reagiert mit MEA und Sauerstoff zu Hydroxyethylformamid [Gof05, Sex08]. Neben den genannten Degradationsprodukten sind laut [Gof05] außerdem organische Säuren wie Essigsäure, Glykolsäure, Ameisensäure und Oxalsäure zu erwarten, die für die Bildung von thermisch stabilen Salzen von Bedeutung sind.

Einige metallische Ionen wirken katalysierend auf die oxidative Degradation, d.h. sie erhöhen die Geschwindigkeit der Degradationsreaktionen. Die Degradationsrate des Lösungsmittels wird daher erheblich von gelösten metallischen Katalysatoren wie Kupfer, Chrom, Nickel, Eisen und Vanadium, sowie von den eingesetzten Inhibitoren (z. B. Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA)) bestimmt. Eisen, Chrom und Nickel können in den eingesetzten Stählen vorkommen und sich infolge von Korrosion im Lösungsmittel lösen. Kupfer und Vanadium werden dagegen zum Teil als Korrosions-

inhibitor dem Lösungsmittel zugesetzt. Um den katalytischen Einfluss zu verhindern, können dem Lösungsmittel Degradationsinhibitoren zugesetzt werden, die die Degradationsraten und somit die Lösungsmittelverluste deutlich verringern. [Sex08] berichtet, dass unter Laborbedingungen bei 55 °C in einer 30 Gew.-% MEA-Lösung mit gelösten Chrom/Nickel-Katalysatoren durch den Einsatz eines nicht näher bezeichneten Inhibitors eine Reduktion aller vorher nachgewiesenen Produkte der oxidativen Degradation von über 99 % erreicht wurde. Die Wirkung von Inhibitoren ist allerdings teilweise selektiv, sodass eventuell eine Kombination von verschiedenen Inhibitoren angewendet werden muss, je nachdem welche metallischen Katalysatoren sich im Lösungsmittel befinden und welches Lösungsmittel vorliegt.

Im Reingas wird aufgrund der hohen Flüchtigkeit  $\text{NH}_3$  als Degradationsprodukt des Amins enthalten sein. In [Knu08; Knu09] ist exemplarisch  $25 \text{ mg/m}_{\text{i.N.}}^3$  als Ammoniakkonzentration im Reingas einer 30 Gew.-% MEA-Wäsche der steinkohlebefeuerten Versuchsanlage in Esbjerg angegeben. Dies entspricht etwa 33 ppm  $\text{NH}_3$  im Abgas. Der MEA-Schlupf lag unterhalb der Nachweisgrenze von  $0,01 \text{ mg/m}_{\text{i.N.}}^3$ . Der Anteil der oxidativen Degradation an dem gesamten MEA-Verlust lag, basierend auf Rechnungen über die Ammoniakemission, bei ca. 30 %, was etwa 0,4 kg MEA/Tonne  $\text{CO}_2$  entspricht. Die Versuchsanlage in Esbjerg ist mit einem Kopfwäscher ausgerüstet. Das Rauchgas wurde mit etwa 47 °C in den Absorber geleitet. Die Reingastemperatur nach der Kopfwäsche wurde auf 48-49 °C eingestellt, um eine ausgeglichene Wasserbilanz zu erzielen. Hierbei ist nicht erwähnt, ob oder welche Degradationsinhibitoren, die großen Einfluss auf die Degradationsraten haben, verwendet wurden und wie der Kopfwäscher (z. B. hinsichtlich des pH-Werts etc.) gefahren wurde. Daher ist diese Angabe über die Ammoniakemissionen nur begrenzt auf andere Anlagen übertragbar. In [Rub07] werden atmosphärische  $\text{NH}_3$ -Emissionen mit  $230 \text{ g/MWh}_{\text{el,netto}}$  angegeben, ohne jedoch die genauen Randbedingungen zu beschreiben. Als weitere flüchtige Degradationsprodukte von MEA in einer Rauchgaswäsche eines Kohlekraftwerkes, allerdings ohne Beschreibung weiterer Randbedingungen, werden Ameisensäure, 1-Propanamin, 2-Butanamin, Azeton, Butanon und Ethoxyethen angegeben [Thi07]. Die Lösungsmitteldegradation variiert je nach Rauchgaszusammensetzung, Anlagendesign, Betriebspunkt und Lösungsmittel. Daher sind diese Angaben nur eingeschränkt übertragbar und weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet erforderlich.



#### 4.1.2 Degradation von MEA durch thermische Belastung

Die thermische Degradationsrate des Lösungsmittels ist abhängig von der Temperatur, der Aminkonzentration und der CO<sub>2</sub>-Beladung des Amins im Prozessverlauf. Während des Absorptionsprozesses reagiert MEA mit CO<sub>2</sub> und bildet dabei MEA-Karbamat, welches teilweise unter Wasserabgabe zu 2-Oxyzolidon umgeformt wird. Diese Reaktionen werden zum größten Teil im Reboiler umgekehrt und das Lösungsmittel wird regeneriert. Ein kleiner Teil dieser beiden Stoffe reagiert mit MEA und bildet unter Wasserabgabe stabile Verbindungen, die sich thermisch nicht oder nur schlecht regenerieren lassen [Oye06]. Die dabei anfallenden Hauptprodukte sind 2-Oxazolidon, Dihydroxyethylharnstoff, 1-(2-Hydroxyethyl)-Imidazol und N-(2-Hydroxyethyl)-Ethylendiamin [Dav08]. Diese vier Stoffe stellen vermutlich die Hauptprodukte thermischer Degradation von MEA dar und wurden bei den Versuchen nach [Dav08] im Lösungsmittel nachgewiesen. Da die Untersuchungen in [Dav08] in geschlossenen Reaktoren durchgeführt wurden, die vor der Analyse auf Raumtemperatur abgekühlt wurden, ist keine Aussage darüber möglich, welche und wie viel dieser Stoffe in realen Anlagen in die Gasphase übergehen und in den CO<sub>2</sub>-Strom gelangen würden. Die Ergebnisse können nur begrenzt auf andere Amine übertragen werden, da sich die chemischen Reaktionen und damit auch die Produkte bei verschiedenen Aminen unterscheiden. Zwei Drittel der thermischen Degradation finden im Reboiler und Reclaimer statt, da dort die höchsten Temperaturen vorliegen. Ein Drittel findet in den Packungen im Desorber statt, da dort die CO<sub>2</sub>-Beladung am höchsten ist und somit mehr Karbamat vorliegt [Dav08]. Die Gesamtdegradation sinkt nach [Sup09] jedoch mit höherer CO<sub>2</sub>-Beladung. Um der thermischen Degradation entgegenzuwirken, sollte bei Einsatz von MEA eine Temperatur im Reboiler von 120-125°C nicht überschritten werden. Eine niedrige Temperatur wird zudem angestrebt, um die Leistungseinbuße des Kraftwerkes zu minimieren. Die Absenkung der Temperatur im Reboiler führt bei Beibehaltung des Drucks zu einer geringeren CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasphase und damit zu einem erhöhten Verbleib des CO<sub>2</sub> im Lösungsmittel (höhere Beladung des CO<sub>2</sub>-armen Lösungsmittels). Zur Beibehaltung der CO<sub>2</sub>-Abscheiderate muss dadurch der Lösungsmittelumlauf erhöht werden, was den Regenerationswärmebedarf sowie die Pumpenleistung anhebt. Die CO<sub>2</sub>-Beladung im Lösungsmittel kann nur gleichgehalten werden, wenn parallel zur Temperaturabsenkung auch der Druck vermindert wird. Diese Option führt jedoch bei Verwendung von MEA aufgrund des steigenden Anteils von Wasserdampf in der Gasphase ebenfalls

zu einem erhöhten Regenerationswärmebedarf [Oex09]. Wegen dieser gegenläufigen Einflüsse muss ein optimaler, betrieblich beherrschbarer Kompromiss gefunden werden. Da die thermische Degradation, wie oben erwähnt, hauptsächlich im Desorber, Reclaimer und Reboiler stattfindet, sind die gasförmigen Produkte der thermischen Degradation nicht im Reingas sondern im CO<sub>2</sub>-Strom zu erwarten. Laut [Knu09] lag der Anteil der thermischen Degradation an dem gesamten MEA-Verlust in der Pilotanlage in Esbjerg bei ca. 60 % oder 0,85 kg MEA/Tonne CO<sub>2</sub>.

#### **4.1.3 Degradation von MEA durch Bildung temperaturbeständiger Salze**

Die organischen Säuren, als Produkte der oxidativen Degradation von Aminen, dissoziieren in der (basischen) Lösung und reagieren mit dem Amin zu sogenannten temperaturbeständigen Salzen (Heat Stable Salts – HSS). Somit ist das Amin nicht mehr für den Absorptionsprozess verfügbar. Je nach Reclaimertyp (thermisch, Ionenaustausch oder Elektrolyse) kann ein Teil der HSS jedoch im Reclaimer regeneriert werden. Die Bezeichnung thermisch stabil bezieht sich hierbei auf die im Reclaimer herrschenden Temperaturen und gilt nicht für höhere Temperaturen (z. B. bei Verbrennung).

Wässrige Aminlösungen sind basische Lösungsmittel mit einer starken Affinität für saure Gase. Die Reaktivität von Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefeloxiden (SO<sub>x</sub>) mit MEA ist beispielsweise sogar größer als die von CO<sub>2</sub>. Der Lösungsmittelverlust durch die Reaktionen mit HCl, SO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub>, deren Produkt ebenfalls HSS sind, kann durch die Stöchiometrie der Reaktionen abgeschätzt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass im Rauchgas vorhandene Restbestandteile von SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> vollständig mit den Aminogruppen reagieren (2 Mol Aminogruppe pro Mol Schwefeloxid). Ebenso reagieren 95 bis 100 % des aus dem Rauchgas stammenden Chlorwasserstoffs im Verhältnis 1:1 mit den Molekülen der Aminogruppen. Bei den Stickoxiden führt das absorbierte NO<sub>2</sub> zur Bildung von thermisch stabilen Salzen. Stickstoffmonoxid (NO) reagiert nicht mit Aminen. Laut [Knu09] lag der Anteil der Degradation durch Bildung temperaturbeständiger Salze an dem gesamten MEA-Verlust in der Pilotanlage in Esbjerg bei ca. 10 % oder 0,15 kg MEA/Tonne CO<sub>2</sub>.

## **4.2 Wasser aus dem Rauchgaskühler und der SO<sub>x</sub>-Feinreinigung**

In dem im Rauchgaskühler anfallenden Kondensat sind Spuren von REA-Gips, Flugasche und Spuren der sauren Rauchgaskomponenten zu erwarten, die durch das Rauchgas eingebracht werden. Das anfallende Kondensat kann als Prozesswasser in der REA eingesetzt werden. Falls die SO<sub>x</sub>-Abscheidung in der REA nicht ausreicht, um die lösungsmittelspezifischen Anforderungen an die SO<sub>2</sub>-Konzentration einzuhalten, kann dem Rauchgaskühler eine Feinreinigungsstufe zur weiteren Reduktion der SO<sub>x</sub>-Konzentration nachgeschaltet werden. Denkbar ist ein Gleichstromwäscher mit Kalziumhydroxid- (Ca(OH)<sub>2</sub>) oder ein Venturiwäscher mit Natronhydroxid-(NaOH) Lösungen. Beim Einsatz von Ca(OH)<sub>2</sub>/NaOH-Lösungen entsteht CaSO<sub>3</sub> bzw. CaSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das sich im auszuschleusenden Wasser der Feinreinigung wiederfindet (Stoffstrom 2\*). Die anfallende Wassermenge der optionalen SO<sub>x</sub>-Feinreinigung wäre deutlich geringer als die des Rauchgaskühlers, jedoch weit stärker verunreinigt. Das anfallende Wasser kann in entsprechenden herkömmlichen Abwasserreinigungsprozessen auf vorflutgerechte Qualität aufbereitet werden.

## **4.3 Rückstände aus einem thermischen Reclaimer**

Ein Teilstrom des Lösungsmittels wird kontinuierlich oder diskontinuierlich in den Reclaimer geleitet, um die Aufkonzentration von Degradationsprodukten und anderen Verunreinigungen im Lösungsmittel zu verhindern und den Lösungsmittelverbrauch zu verringern. Bei thermischen Reclaimingverfahren wie bspw. der Destillation kann es jedoch zu zusätzlicher thermischer Degradation kommen.

Im Rückstand eines Destillationsreclaimers werden die Degradationsprodukte aus dem Lösungsmittel aufkonzentriert. Es finden sich Produkte wie thermisch stabile Salze, nichtflüchtige organische Substanzen und Schwebstoffe wieder. Die Möglichkeit der thermischen Entsorgung von Reclaimerrückständen (z. B. Mitverbrennung im Kessel) ist noch zu prüfen. Die Ionenkonzentrationen von anorganischen Rückständen im CO<sub>2</sub>-armen Lösungsmittel sowie im Reclaimersumpf einer Anlage in Trona, Kalifornien, sind exemplarisch in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ionenkonzentration in ppm der anorganischen Rückstände im Reclaimersumpf und in der CO<sub>2</sub>-armen MEA-Lösung aus einer MEA-Wäsche zur Bereitstellung von CO<sub>2</sub> zur Herstellung von Natriumkarbonat in Trona, Kalifornien [Str01].

Komponente	im CO <sub>2</sub> -armen MEA-Strom, in ppm	im Reclaimersumpf, in ppm
<i>Kationen</i>		
Natrium	80	821
Kalium	2,2	18
Calcium	1,1	1,3
Eisen	1,4	1,1
Kupfer	0,2	0,1
Zink	0,3	0,2
Aluminium	nicht nachweisbar	0,4
Selen	nicht nachweisbar	17,4
Arsen	nicht nachweisbar	1,7
<i>Anionen</i>		
Fluor	300	1.500
Chlor	1.600	49.000
Brom	0,9	80
Sulfat	2.200	250
Nitrat	290	3.100
Nitrit	130	nicht spezifiziert
Phosphat	7,8	230

In dieser zur Stromerzeugung genutzten Anlage wird CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas eines kohlebefeierten Kessels abgetrennt und zur Herstellung von Natriumkarbonat verwendet. Nach [Cha99] können 0,003 m<sup>3</sup> und nach [Koo08] 2,5 kg Reclaimerrückstände pro Tonne abgeschiedenem CO<sub>2</sub> anfallen. Zusätzlich zu den anorganischen Rückständen wurden im Reclaimersumpf die 15 folgenden organischen Komponenten nachgewiesen, die aus thermischer, oxidativer oder Sauer gasdegradation stammen: Diacetyethanolamin, Acetyethanolamin, Monoethanolamin selbst, Glycylglycin, Hydroxyethyl-Succinimid, 2-Hydroxyethyl-Lactamid, 2-Imidazolidinon, Ammoniak,

Essigsäure, Propansäure, Butansäure, Dimethyl-4-Pyridinamin, 2-Imidazolkarboxaldehyd, 1-Methyl-2-Imidazolkarboxaldehyd und 2-Oxazolidon.

Die hohen Natrium Konzentrationen aus Tabelle 2 stammen überwiegend aus der Zugabe von Natriumhydroxid im Reclaimer, die die Regeneration des Lösungsmittels (MEA) unterstützt. Neben den dargestellten Stoffen wurde auch 1 ppb Quecksilber im Reclaimersumpf nachgewiesen, welches in der CO<sub>2</sub>-armen MEA-Lösung unterhalb der Nachweisgrenze lag [Str01].

Die Menge und Zusammensetzung der Reclaimerrückstände einer Anlage variiert je nach Lösungsmittel und Betriebsbedingungen stark. Daher sind die hier aufgeführten Angaben nicht auf andere Anlagen übertragbar und bedürfen weiterer Untersuchungen.

#### **4.4 Kondensat aus der Verdichterzwischenkühlung**

Der aus dem Desorber stammende CO<sub>2</sub>-Strom wird zunächst mittels eines Kopfkondensators gekühlt, um einen Teil des enthaltenen Wassers auszukondensieren (Stoffstrom 4\*). Das Kondensat wird zur Wasseraufbereitungsanlage geleitet oder kann als Zusatzwasser für den Abscheidungsprozess (zum Beispiel im Kopfwäscher des Absorbers) verwendet werden. Nach dem Kopfkondensator wird der CO<sub>2</sub>-Strom in den Verdichter geleitet. In dem Verdichter werden chemische Komponenten mit hoher Wasserlöslichkeit zusammen mit dem bei der Zwischenkühlung kondensierenden Wasser aus dem verdichteten CO<sub>2</sub>-Strom abgeschieden (Stoffstrom 4). Ebenso löst sich ein geringer Anteil CO<sub>2</sub> (abhängig von Druck und Temperatur) physikalisch im Wasser. Bei der Kompression des CO<sub>2</sub>-Stroms erhöhen sich die Partialdrücke aller Komponenten, wodurch die Löslichkeiten der Gase im Kondensat der Verdichterzwischenkühlung zunehmen.

Folgende Verunreinigungen sind in geringen Konzentrationen im Kondensat zu erwarten: CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH (aus NH<sub>3</sub>), sowie Spuren von Aminen und deren Abbauprodukte. Bei Absorbtemperaturen von 40-100 °C gelangt NO aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit nur in sehr geringen Mengen über den umlaufenden Lösungsmittelstrom in den Desorber und durch die Temperaturerhöhung somit zum Teil auch in den CO<sub>2</sub>-Strom. Es ist daher davon auszugehen, dass der NO-Anteil im Kondensat aus der Verdichterzwischenkühlung gering ist. Absorbiertes SO<sub>2</sub> führt bei Aminen zur

Bildung von temperaturbeständigen Salzen, weshalb der  $\text{SO}_2$ -Gehalt im  $\text{CO}_2$ -Strom und somit auch im Kondensat äußerst gering sein wird.

Das anfallende Kondensat aus den Zwischenkühlern wird der Abwasseraufbereitungsanlage zugeführt oder als Zusatzwasser in der  $\text{CO}_2$ -Wäsche verwendet.

#### **4.5 Filter**

In dem Filter werden Partikel und Schwebstoffe wie z. B. Staub, Zerfallsprodukte, Korrosionsprodukte von Metallen und REA-Gips mechanisch oder adsorptiv aus dem Lösungsmittel entfernt. Als Adsorptionsfiltermaterial kann z. B. Aktivkohle eingesetzt werden. Laut [Cha99] fallen bei dem MEA-basierten Econamine FG Prozess von Fluor ca. 0,075 kg verunreinigte Aktivkohle pro Tonne abgedehnten  $\text{CO}_2$  an, wenn die Aktivkohle alle drei Monate gewechselt wird und das Rauchgas einer Kohlefeuerung zugrunde gelegt wird. Dieser Wert ist allerdings anlagenspezifisch, stark von der Rohgasqualität abhängig und nicht allgemein übertragbar.

Da für alle im Filter anfallenden Stoffe (siehe Stoffstrom 5 in Abbildung 6) Senken im Prozess vorhanden sind, ist zu erwarten, dass die Filterrückstände im Dampferzeuger entsorgt werden können. Dies ist jedoch noch nicht abschließend geklärt.

#### **4.6 Abgeschiedener $\text{CO}_2$ -Strom**

In dem verflüssigten  $\text{CO}_2$ -Strom ist von folgenden Begleitstoffen in geringen Konzentrationen auszugehen:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Lösungsmittelreste sowie Spuren von  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  und von anderen Abbauprodukten des Lösungsmittels. Die voraussichtliche  $\text{CO}_2$ -Reinheit eines mit deutscher Braunkohle befeuerten Kraftwerks mit MEA-Wäsche liegt nach [Anh04] bei etwa 99,8 Vol.-%. Die genaue Zusammensetzung des  $\text{CO}_2$ -Stroms ist anlagenspezifisch und kann daher nicht allgemein gültig formuliert werden. Die Anforderungen für Transport und Injektion von  $\text{CO}_2$  sind noch nicht hinreichend formuliert.

#### **4.7 $\text{CO}_2$ -Wäschen mit Aminosäuresalzen**

Der Prozessverlauf einer  $\text{CO}_2$ -Wäsche mit Aminosäuresalzen ist ähnlich dem der Amin-Wäsche und wird daher hier nicht erneut dargestellt. Aminosäuresalze haben die gleiche funktionale Gruppe wie Amine. Daher kann ein ähnliches Absorptionsverhalten gegenüber  $\text{CO}_2$  erwartet werden. Aminosäuresalze weisen im Gegensatz zu

Aminen jedoch einen vernachlässigbaren Dampfdruck auf und sind nach derzeitigem Kenntnisstand weniger anfällig gegenüber Sauerstoffdegradation und thermischer Degradation [Kum03]. Lösungsmittelverluste können daher, bei entsprechenden Vorkehrungen gegen Tröpfchenemission, sehr gering gehalten werden. Abbildung 7 zeigt die allgemeine molekulare Struktur eines Aminosäuresalzes mit der Amino-Gruppe auf der rechten Seite (R-NH) [Joc08].

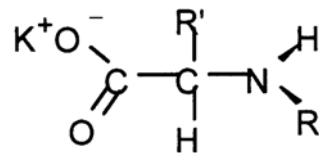


Abbildung 7: Strukturformel eines Aminosäuresalzes.

Quellen möglicher Emissionen sind wie bei CO<sub>2</sub>-Wäschen mit Aminen der Reclaimerückstand, das Reingas am Absorberaustritt, Filterrückstände, Kondensat aus dem Kopfkondensator und der CO<sub>2</sub>-Verdichtung sowie der abgeschiedene CO<sub>2</sub>-Strom. Emissionen aus Wäschen mit Aminosäuresalzen sind gleichermaßen abhängig von der Rauchgaszusammensetzung, dem Lösungsmittel und den Betriebsbedingungen der Anlage. Die Salze von Aminosäuren selbst sind aufgrund ihres vernachlässigbaren Dampfdruckes nur in sehr geringen Mengen in der Gasphase zu erwarten. Die Degradationsmechanismen von Aminosäuresalzen sind bislang weitestgehend unbekannt, sodass bisher keine Aussage darüber getroffen werden kann, mit welchen Degradationsprodukten bei der Anwendung von Aminosäuresalzen zu rechnen ist und in welchen Stoffströmen bei welcher Konzentration diese Produkte zu finden sein werden. Dieses Verfahren wird in einer Pilotanlage am Kraftwerksstandort Staudinger untersucht [Vdi09]

#### 4.8 CO<sub>2</sub>-Wäschen mit Ammoniak

Bei den CO<sub>2</sub>-Wäschen mit Ammoniak erfolgt die Absorption des CO<sub>2</sub> hauptsächlich durch eine Reaktion des CO<sub>2</sub> in der wässrigen Lösung mit Ammoniumkarbonat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu Ammoniumbikarbonat NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, welches im Absorber als kristallines Produkt ausfallen kann. Durch ein gezieltes Ausfällen des festen Absorptionsproduktes kann die Absorption unterstützt werden, da der CO<sub>2</sub>-Partialdruckunterschied zwischen Flüssig- und Gasphase zunimmt. Die Vermeidung von störenden Ablagerungen von Bikarbonat im Absorber und in den Wärmeübertragern bedingt jedoch ein

spezielles Anlagendesign, wobei auf umfangreiche Erfahrungen aus dem Bereich der Abgasentschwefelungsanlagen zurückgegriffen werden kann. Bei letzteren wird ebenfalls Feststoff (Gips) gezielt im Absorptionsprozess erzeugt, abgeschieden und aufgearbeitet. Auch bei den im Absorber verwendeten Flüssig-Gas-Kontaktoren (Packungen) können nicht ohne weiteres Erfahrungen aus den Aminprozessen übertragen werden, sondern es müssen die speziellen Verhältnisse der Anwendung von Ammoniak berücksichtigt und validiert werden.

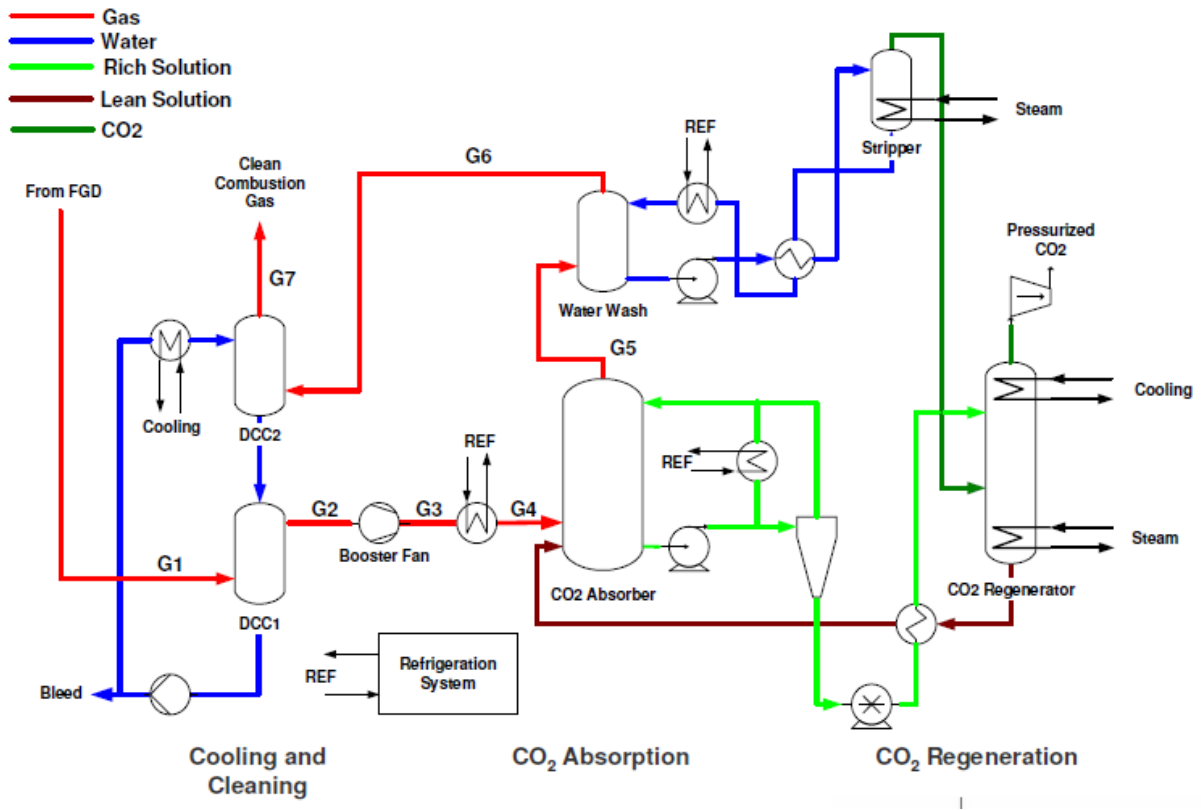


Abbildung 8: Schaltbild des Chilled Ammonia Prozesses von Alstom.

In Abbildung 8 ist das vereinfachte Schaltbild des Chilled Ammonia Prozesses von Alstom dargestellt, bei dem die Absorption des  $\text{CO}_2$  bei relativ niedrigen Temperaturen von 5-20 °C erfolgt. Es existieren jedoch auch Prozesse anderer Hersteller, die die Absorption bei höheren Temperaturen vorsehen. Die geringe Absorptionstemperatur wird gewählt, um die Absorption zu verbessern und den dampfförmigen Ammoniakschlupf zu verringern. In diesem Prozess muss daher der gesamte Rauchgasstrom auf Temperaturen gekühlt werden, die unterhalb der bei Aminprozessen üblichen liegen.



Bei dem Chilled Ammonia Prozess werden  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{HCl}$  gezielt (im DCC1, vgl. Abbildung 8) mit einer entsprechenden Menge Ammoniak zur Reaktion gebracht, um sie vor der eigentlichen  $\text{CO}_2$ -Absorption aus dem Gas zu entfernen. Die entstehenden Reaktionsprodukte der wässrigen Ammoniak(karbonat)lösung mit  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{HCl}$  werden ausgeschleust, wobei Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und Ammoniumnitrat  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  als Dünger verwertet werden können und Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Mineral Salmiak bekannt ist. Ammoniak hat den Vorteil, dass es ein inhärent stabiles Molekül ist und weder durch Sauerstoff noch durch thermische Belastung degradieren kann. Chemische Degradation beschränkt sich auf die Entstehung von (nichtflüchtigen) Sulfatsalzen, sodass voraussichtlich keine toxischen oder anderweitig problematischen Chemikalien entstehen.

Der verhältnismäßig hohe Dampfdruck und die dadurch hohe Flüchtigkeit von Ammoniak erfordert eine geeignete Prozessführung für die Verwendung in einem  $\text{CO}_2$ -Abscheidungsprozess. Der Reingasstrom aus dem Absorber wird daher einer zusätzlichen Wäscherkolonne zugeführt, in der dem Reingas im Gegenstrom mit Wasser die Ammoniakdämpfe entzogen werden. Das Ammoniakwasser wird in einen Stripper geleitet, in dem Ammoniak ausgetrieben und dem Prozess als Lösungsmittel zurückgegeben wird. Das ammoniakarme Wasser aus dem Stripper wird z. T. in der Wäscherkolonne wiederverwendet [She08]. Beim Chilled Ammonia Verfahren wird das ammoniakarme Reingas noch im DCC2 einer Feinreinigung im leicht sauren Milieu unterzogen.

In Pleasant Prairie (USA) und Karlshamm (Schweden) werden Pilotanlagen mit oben beschriebener Konfiguration betrieben. Laut Angaben des Betreibers können die bestehenden Grenzwerte der TA Luft für Ammoniakemissionen eingehalten und unterschritten werden.

Hauptvorteile einer  $\text{CO}_2$ -Wäsche mit Ammoniak gegenüber Aminlösungen sind der potentiell niedrigere Regenerationswärmebedarf und die Möglichkeit bei hohem Druck zu desorbieren, wodurch die Antriebsleistung des anschließenden  $\text{CO}_2$ -Verdichters erheblich reduziert werden kann. Weiterhin ist der Preis von Ammoniak im Vergleich zu MEA gering [Cif05].

Quellen möglicher Emissionen sind wie bei den Amin-Wäschen das Reingas am Absorberaustritt, das Kondensat aus der  $\text{CO}_2$ -Verdichtung, das Abwasser und der ab-

geschiedene CO<sub>2</sub>-Strom. Das Abwasser des Prozesses ist in Abbildung 8 durch den Strom mit der Bezeichnung *Bleed* dargestellt.

#### 4.9 CO<sub>2</sub>-Wäschen mit Karbonaten

Obwohl die Anwendung von wässrigen Karbonatlösungen für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung zum Beispiel aus der Erdgasaufbereitung bekannt ist, befinden sich die Karbonat-Wäschen unter den stark abweichenden Randbedingungen von fossil-befeuerten Kraftwerken im Vergleich zu den oben genannten Wäschen noch in einem frühen Entwicklungsstadium.

Die Absorption von CO<sub>2</sub> mit den Alkalikarbonaten K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Kaliumkarbonat, Pottasche) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Natriumkarbonat) weist eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit auf und kommt daher unter technisch-wirtschaftlicher Betrachtung nur dann in Frage, wenn geeignete Aktivatoren (Reaktionsbeschleuniger) eingesetzt werden. Als Aktivatoren können z. B. Amine eingesetzt werden. Damit gelten dann potentiell (wenn auch in abgeschwächter Intensität) die Emissionsbildungsmechanismen, wie sie in Abschnitt 4.1 bis 4.6 für die Wäsche mit Aminen beschrieben wurden. Die Erdalkal karbonate CaCO<sub>3</sub> (Kalziumkarbonat) und MgCO<sub>3</sub> (Magnesiumkarbonat) können aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit nach derzeitigem Kenntnisstand nicht als vorteilhafte Lösungsmittel betrachtet werden.

Das Verfahrensprinzip einer Wäsche mit Karbonatlösungen ist ähnlich dem der Amin-Wäsche und wird daher hier nicht erneut erläutert. Karbonate haben im Gegensatz zu Aminen keinen Dampfdruck, gehen daher nicht in die Gasphase über und können daher nur über Tröpfchenemission an die Atmosphäre emittiert werden. Zur Minderung dieser Emissionen stehen bekannte Verfahren (z. B. Tropfenabscheider oder Demister) zur Verfügung, für deren Spezifikation und Auslegung weitreichende Erfahrungen vorliegen. Unter der Voraussetzung einer adäquaten Reaktionskinetik weisen aktivierte Karbonatlösungen im Vergleich zu Aminwäschen das Potenzial eines niedrigeren Wärmebedarfs zur Regeneration der Lösung auf. Die daraus resultierende geringere Wirkungsgradeinbuße und der dementsprechend geringere Brennstoffmehrbedarf machen sich dadurch bemerkbar, dass sich die auf die elektrische Netto-Leistung bezogenen Emissionen generell nicht so stark erhöhen, wie bei Amin-Wäschen mit höherem Energieaufwand.

## 4.10 Zusammenfassung Post Combustion Capture

Die chemische Rauchgaswäsche ist das kurz- bis mittelfristig aussichtsreichste Verfahren der Gruppe der nachgeschalteten CO<sub>2</sub>-Abtrennungsverfahren (Post Combustion Capture). Die chemische Wäsche wird dem konventionellen Teil des Kohlekraftwerkes nachgeschaltet. Daher ist dieses Verfahren auch als Retrofit für bestehende Kraftwerke geeignet. Moderne DeNO<sub>x</sub>-Anlagen und E-Filter können die Rohgasanforderungen einer MEA-Wäsche erfüllen. Die Abscheideleistung der REA muss dagegen erhöht werden. Die Zusammensetzung der Flugasche, des Gipses und des REA- Abwassers ändern sich im Vergleich zu einem konventionellen Kohlekraftwerk nicht. Für die Regeneration des Lösungsmittels wird Dampf aus dem Dampfkreislauf verwendet. Zusammen mit dem zusätzlichen Eigenbedarf für Pumpen, Gebläse und den CO<sub>2</sub>-Verdichter führt dies zu einer Wirkungsgradeinbuße von 9 - 13 %-Punkten.

Eine Reduktion der SO<sub>x</sub>-Konzentrationen, bezogen auf das Rauchgasnormvolumen, sowie eine Reduktion der SO<sub>x</sub>-Emissionen sowohl bezogen auf die Feuerungswärme als auch bezogen auf die produzierte Strommenge ist zu erwarten. Dies liegt zum einen in der höheren Abscheideleistung der REA und zum anderen in der Sulfatbildung von SO<sub>2</sub> mit Aminen begründet. Die Sulfate fallen im Reclaimersumpf als Feststoff an. Ebenso ist von einer Reduktion der HCl-Emissionen im Reingas auszugehen, da auch HCl ähnlich wie SO<sub>x</sub> thermisch stabile Salze mit der Aminlösung bildet. Es ist zu erwarten, dass die NO<sub>x</sub>-Emissionen aufgrund der Wirkungsgradeinbußen, bezogen auf die produzierte Strommenge, steigen, da NO, das den Großteil des NO<sub>x</sub> im Rauchgas ausmacht, nicht mit MEA reagiert und am Absorberkopf die Rauchgaswäsche verlässt. Durch die CO<sub>2</sub>-Abscheidung wird der Massenstrom des Reingases um etwa 10 % reduziert und es kommt zu einer Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Konzentration im Reingas. Die Staubkonzentrationen, bezogen auf das Reingasnormvolumen, sowie die Staubemissionen, bezogen auf die Feuerungswärme, werden aufgrund der zusätzlichen Wäscher im Vergleich zum konventionellen Kraftwerk abnehmen. Ob auch bezogen auf die produzierte Strommenge eine Reduktion der Staubemissionen eintritt, ist noch genauer zu untersuchen. Über die Auswirkungen einer Aminwäsche auf die Quecksilberemissionen sind keine belastbaren Angaben in der Literatur verfügbar.

Spuren des eingesetzten Lösungsmittels sowie dessen Degradationsprodukte können mit dem Reingas emittiert werden. Mittels eines Kopfwäschers am Absorber können die Emissionen verringert werden. Die Hauptprodukte der MEA-Degradation sind:

- Hydroxyethylformamid (HEF), Hydroxyethylimidazol (HEI) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) (Oxidative Degradation)
- 2-Oxazolidon, Dihydroxyethylharnstoff, 1-(2-Hydroxyethyl)-Ethylendiamin und N-(2-Hydroxyethyl)-Ethylendiamin (Thermische Degradation)
- Thermisch stabile Salze durch Reaktionen von Sauerstoffkomponenten des Rauchgases mit dem Lösungsmittel (diese bleiben in der flüssigen Phase)

Die Degradationsraten können durch den Einsatz von Inhibitoren verringert werden und sind stark von den Prozessbedingungen und der Lösungsmittelzusammensetzung abhängig. Allgemeingültige quantitative Aussagen über die Degradationsraten der eingesetzten Lösungsmittel sind daher nicht möglich.

Zudem fallen Filter- und Reclaimerrückstände an, deren thermische Entsorgung im Dampferzeuger näher untersucht werden muss. Das anfallende Kondensat kann in herkömmlichen Abwasseraufbereitungsanlagen auf vorflutgerechte Qualität aufbereitet werden und wird dem Prozess zum Teil wieder zugeführt. Mit Aminwäschen können laut [Anh04]  $\text{CO}_2$ -Reinheiten von >99,8 Vol.-% erreicht werden.

Der Einfluss einer MEA-Wäsche auf die Konzentrationen bzw. Emissionen an die Atmosphäre am Absorberkopf bezogen auf das Normvolumen, auf die Feuerungswärme und auf die produzierte Strommenge sind zusammenfassend in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Einfluss der CO<sub>2</sub>-Wäsche mit MEA auf die Emissionen an die Atmosphäre bezogen auf die Feuerungswärme und die produzierte Strommenge sowie auf die Schadstoffkonzentrationen im Reingasnormvolumenstrom im Vergleich zu einem konventionellen Kohlekraftwerk.

Komponente	mg / m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>	g / MWh <sub>th</sub>	g / MWh <sub>el</sub>
SO <sub>x</sub>	sinkt stark	sinkt stark	sinkt stark
NO <sub>x</sub>	steigt	sinkt schwach*	steigt
HCl	sinkt stark	sinkt stark	sinkt stark
Staub	sinkt stark	sinkt stark	?
Hg	?	sinkt schwach **	?

\* Aufgrund der Reaktion von NO<sub>2</sub> mit dem Lösungsmittel

\*\* Es sind keine belastbaren Aussagen zum Einfluss der Aminwäsche auf die Quecksilberfrachten verfügbar. Durch die zusätzlichen Wäscher ist aber mit einem höheren Abscheidegrad von wasserlöslichen Quecksilberverbindungen auszugehen.

## 5 Oxyfuel

Der Oxyfuel-Prozess ist ein in der Entwicklung befindlicher Kraftwerksprozess mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung, bei dem der Brennstoff unter Zugabe eines Gemisches aus nahezu reinem Sauerstoff und rezirkuliertem Rauchgas verbrannt wird. Dazu wird die Luft vor der Verbrennung in die Hauptkomponenten Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Da dem Verbrennungsprozess der Luftstickstoff entzogen wird, besteht das Rauchgas hauptsächlich aus CO<sub>2</sub>, Wasserdampf, Restsauerstoff und weiteren Verbrennungsprodukten (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO und Asche), die über den Brennstoff in das System eingetragen werden sowie Ar und N<sub>2</sub>, die über Verunreinigung des zugeführten Sauerstoffes eingetragen werden. Die Verbrennung von Kohle mit nahezu reinem Sauerstoff würde zu sehr hohen Temperaturen und damit zu einer sehr hohen thermischen Belastung der Dampferzeugerheizflächen führen. Durch Rezirkulation von etwa 2/3 des Rauchgasmassenstromes kann die Temperatur auf ein der Verbrennung mit Luft ähnliches Niveau eingestellt werden. Das erzeugte Oxyfuel-Rauchgas stellt bereits den CO<sub>2</sub>-Strom dar, in dem die CO<sub>2</sub>-Konzentration durch Staubabscheidung, Entschwefelung in der REA, sowie Kondensation von Wasserdampf im Rauchgaskühler weiter erhöht wird. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration beträgt je nach Brennstoffzusammensetzung, Falschlufteintrag, Verbrennungsstöchiometrie und Sauerstoffreinheit etwa 80-90 Mol-% (i. tr.). Es ist davon auszugehen, dass das Rauchgas für die CO<sub>2</sub>-Speicherung noch aufbereitet werden muss. Dafür können nach Aufbringen eines leichten Überdrucks zusätzlich Adsorptionsfilter wie Aktivkohle zur Abscheidung von Schwermetallen und Schwefelverbindungen eingesetzt werden. Nach weiterer Druckerhöhung bei gleichzeitiger Kühlung wird Kondensat abgeführt und bei Bedarf der CO<sub>2</sub>-Strom zusätzlich mit Silicagel getrocknet. Um die CO<sub>2</sub>-Konzentration noch weiter zu erhöhen, kann der Rauchgasstrom so weit gekühlt werden, dass flüssiges CO<sub>2</sub> in einem Abscheider vom Restgasstrom getrennt werden kann. Ein Großteil der zu 10–20 Mol-% vorhandenen Begleitstoffe im CO<sub>2</sub>-Strom wird mit dem CO<sub>2</sub>-armen Restgas an die Atmosphäre abgegeben. Das Restgas besteht hauptsächlich aus CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO sowie geringen Mengen an Stickstoff- und Schwefeloxiden.

Die im konzentrierten CO<sub>2</sub>-Strom, abhängig vom Aufwand der Rauchgasreinigung, verbliebenen Begleitstoffe H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> und NO<sub>x</sub> können bei CO<sub>2</sub>-Transport, Injektion und Speicherung zu Korrosionserscheinungen und Verblockungen durch Hydrat- oder Oxidbildung führen [Kat07]. Beispielsweise können hohe Sauerstoffkonzentra-

tionen durch Bildung von Eisenoxiden in der Injektionsbohrung zu deren Verblockung führen. Untersuchungen zu Verunreinigungen im CO<sub>2</sub>-Strom und deren Auswirkungen auf Transport und Speicherung sind Gegenstand laufender Forschungsvorhaben.

Durch den fehlenden Luftstickstoff werden beim Oxyfuel-Prozess neben CO<sub>2</sub> auch alle anderen Gase und Schadstoffe im Rauchgas aufkonzentriert. Allein der fehlende Luftstickstoff führt zu einem Anstieg der Normvolumenanteile der Verbrennungsprodukte etwa um den Faktor 3,6. Außerdem sind sowohl die Rauchgasdichte als auch der Wasseranteil im Oxyfuel-Betrieb etwa 25 % größer als im Luftbetrieb, wodurch die Konzentration der Verbrennungsprodukte bezogen auf das trockene Rauchgas, die von fast allen bisher zur Emissionsmessung im Kraftwerk eingesetzten Messgeräten bestimmt wird, zusätzlich jeweils um den Faktor 1,25 steigt.

Einen wesentlichen Einfluss auf die sich einstellenden Konzentrationen der Verbrennungsprodukte hat die Entnahmestelle der Rauchgasrezirkulation, welche die Zusammensetzung des rezirkulierten Rauchgases bestimmt (Partikelbeladung, SO<sub>2</sub>-Beladung, NO<sub>x</sub>-Beladung, H<sub>2</sub>O-Beladung). Darüber hinaus wird die NO<sub>x</sub>-Fracht im Rauchgas des Dampferzeugers vor allem durch die Reduktion des mit dem rezirkulierten Rauchgas rückgeführten NO<sub>x</sub> und die fehlende thermische NO<sub>x</sub>-Bildung durch den fehlenden Luftstickstoff deutlich gemindert.

Abbildung 9 stellt die theoretisch möglichen, auf den Luftbetrieb bezogenen, volumetrischen Schadstoffkonzentrationen im Rauchgas hinter dem Kessel in Abhängigkeit von der Gesamtkonversionsrate dar. Die Konversionsrate beschreibt den Massenanteil eines im Brennstoff befindlichen Stoffes, der zu dem jeweiligen Schadstoff im Abgas umgewandelt wird, also z. B. der Anteil Stickstoff oder Schwefel im Brennstoff, der sich später als Schadstoff (NO<sub>x</sub> oder SO<sub>x</sub>) im Rauchgas bestimmen lässt.

Dabei sind neben der Schadstoffkonzentration im Luftfall, normiert zu 1, auch jene, die sich im Oxyfuel-Betrieb mit gereinigter Rezirkulation (mit vorgeschalteter REA und DeNO<sub>x</sub>), sowie jene, die sich mit ungereinigter Rezirkulation (ohne vorgeschaltete REA und DeNO<sub>x</sub>) ergeben würde, über der Konversionsrate aufgetragen. Bei vollständiger Konversion der Ausgangsstoffe wäre die auf einen Normkubikmeter bezogene Schadstoffkonzentration im Oxyfuel-Betrieb bei ungereinigter Rezirkulation als

Produkt der drei oben genannten Faktoren um den Faktor 5,7 bzw. bei gereinigter Rezirkulation um den Faktor 1,9 im Vergleich zum Luftbetrieb erhöht.

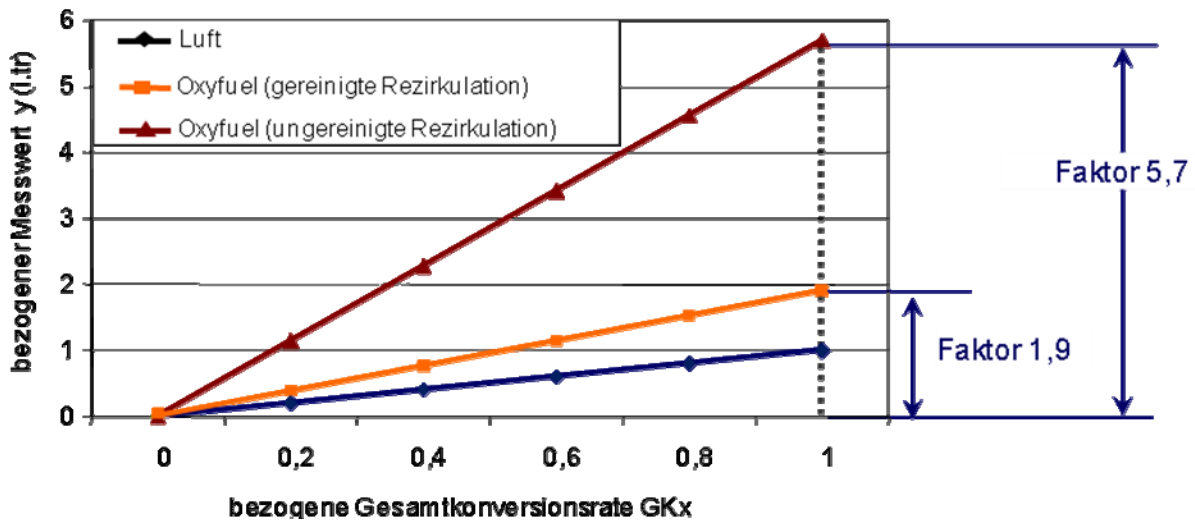


Abbildung 9: Schadstoffkonzentrationen im Rauchgas nach dem Kessel beim Oxyfuel-Betrieb im Vergleich zum Luftbetrieb [Mie08].

In Abbildung 10 dargestellte Versuchsergebnisse zeigen, dass beim Oxyfuel-Prozess jedoch von einem Rückgang der Konversionsrate von  $NO_x$  gegenüber dem Luftbetrieb ausgegangen werden kann, wodurch die auf die Feuerungswärme bezogenen gasförmigen Emissionen von  $NO_x$  absinken werden [Mie08]. Die gemessenen, auf einen Normkubikmeter bezogenen Konzentrationen hingegen werden aufgrund des fehlenden Luftstickstoffes, der höheren Rauchgasdichte und des höheren Wasseranteils dennoch höher sein als im Luftbetrieb. In Abbildung 10 ist weiterhin dargestellt, dass die Gesamtkonversionsrate des Brennstoffstickstoffes für die gereinigte Rezirkulation 10 -40 % und für die ungereinigte Rezirkulation 60-80 % niedriger als im Luftbetrieb liegt. Die  $NO_x$ -Konzentrationen im Rauchgas liegen daher um den Faktor 1,1-1,7 (gereinigt) bzw. 1,1-2,4 (ungereinigt) höher als im Luftbetrieb. Die Konversionsrate des Brennstoffschwefels zeigt beim Oxyfuel-Betrieb im Vergleich zum Luftbetrieb eine Reduktion von 0-10 % (gereinigt) bzw. 10-20 % (ungereinigt). Die  $SO_2$ -Konzentrationen im Rauchgas steigen daher im Vergleich zum Luftbetrieb um den Faktor 1,7-1,8 (gereinigt) bzw. 4,5-5,3 (ungereinigt) an [Klo09]. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass die Konzentrationen im Rauchgas hinter dem Kessel nicht mit denen im Restgas nach der  $CO_2$ -Abscheidung gleichgesetzt werden können. Durch herkömmliche Rauchgasreinigungsverfahren lassen sich die Konzentrationen im



Rauchgas verringern. Zusätzlich beeinflussen die Rauchgasverdichtung und die CO<sub>2</sub>-Kondensation die Gaszusammensetzung.

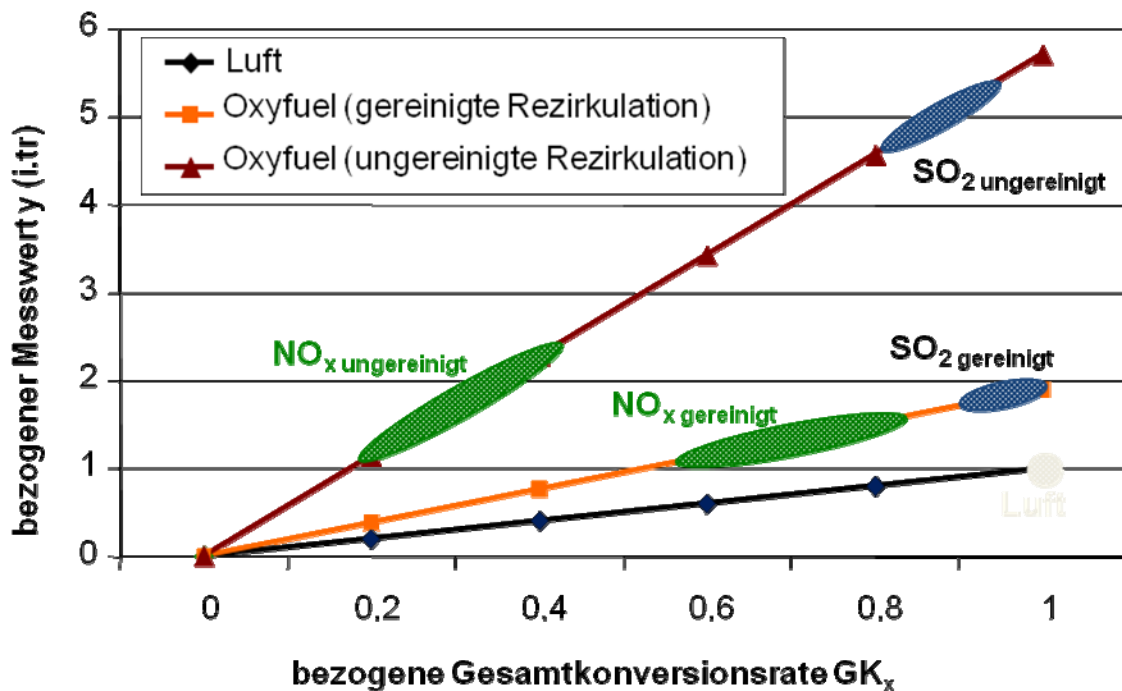


Abbildung 10: Übersicht von Ergebnissen aus Verbrennungsversuchen mit unterschiedlichen Kohlequalitäten, unterschiedlichem O<sub>2</sub>-Gehalt im Oxidant und Sauerstoffüberschüssen von 10 bis 20 % [Klo09].

Wie bereits erwähnt, hat die Entnahmestelle der Rauchgasrückführung einen erheblichen Einfluss auf die Rauchgaszusammensetzung sowie auf die Dimensionierung der Rauchgasreinigungskomponenten, die sich im Rauchgasweg vor der Rauchgasentnahme befinden. Eine Reihe von Schaltungsvarianten mit unterschiedlicher Anordnung der Rauchgasrückführung und der Rauchgasreinigungsanlagen sind denkbar. Alle Schaltungsvarianten weisen fünf mögliche Quellen für Schadstoffemissionen auf (vgl. Abbildung 11):

- Schadstoffaustrag über Asche und REA-Gips (Stoffströme 1,2 und 3)
- Schadstoffaustrag über das REA-Prozesswasser (Stoffstrom 4)
- Schadstoffaustrag über Kondensat (Stoffströme 5 und 6)
- Schadstoffaustrag über das Restgas (Stoffstrom 7)

- Schadstoffaustrag über den CO<sub>2</sub>-Strom (Stoffstrom 8)

Der Stickstoffstrom aus der Luftzerlegungsanlage stellt keine mögliche Schadstoffquelle dar und wird daher hier nicht weiter behandelt. Die quantitative Zusammensetzung der Stoffströme ändert sich je nach Schaltungsvariante. Es findet also bei den Varianten eine Verschiebung der Emissionsfrachten zwischen den Stoffströmen statt. Ein Extremfall wäre hierbei die „Zero Emission“ Variante, bei der der gesamte Rauchgasmassenstrom verdichtet und gespeichert wird - Stoffstrom 7 entfiel. Dieser Fall ist allerdings aufgrund des hohen Inertgasanteils mit einer höheren Verdichterleistung und einer maximalen CO<sub>2</sub>-Verunreinigung verbunden. Der Aufwand für den Transport steigt und das vorhandene Speichervolumen wird dadurch nicht optimal genutzt. Das „Zero Emission“ Szenario wird daher in dieser Studie nicht weiter verfolgt.

Die Betrachtungen in dieser Studie begrenzen sich auf eine Schaltungsvariante mit Rezirkulation von entstaubtem Rauchgas (eine alternative Schaltung mit staubreicher Rezirkulation ist durch das gestrichelte E-Filter hinter der DeNO<sub>x</sub>-Anlage angedeutet). Die den Prozess verlassenden Stoffströme sind in Abbildung 11 gekennzeichnet und werden in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert. Die nachfolgend beschriebenen NH<sub>3</sub>-Belastungen treten jedoch nur beim Einsatz einer DeNO<sub>x</sub>-Anlage auf. DeNO<sub>x</sub>-Anlagen werden bisher in Steinkohlekraftwerken, nicht aber in Braunkohlekraftwerken eingesetzt. Es ist zurzeit nicht geklärt, ob in Oxyfuel-Kraftwerken DeNO<sub>x</sub>-Anlagen erforderlich sein werden. Dies ist in erster Linie von den CO<sub>2</sub>-Reinheitsanforderungen, dem Brennstoff und dem Einfluss des später genauer beschriebenen Bleikammereffektes, bei dem SO<sub>x</sub> und NO<sub>x</sub> in wässrige Säuren umgewandelt werden, abhängig. Nicht dargestellt sind Wärmeverschiebesysteme, Adsorptionsfilter zur Schwermetallreduktion und Verfahren zur Trocknung des CO<sub>2</sub>-Stroms. Für die Trocknung ist unter anderem der Einsatz von Silicagel oder Molsieben denkbar. Die Trocknung des CO<sub>2</sub>-Stroms ist erforderlich, um Korrosion durch Bildung von Säuren zu verhindern. Letztere bilden sich unter hohem Druck durch Reaktion von Sauer gasen mit freiem Wasser.

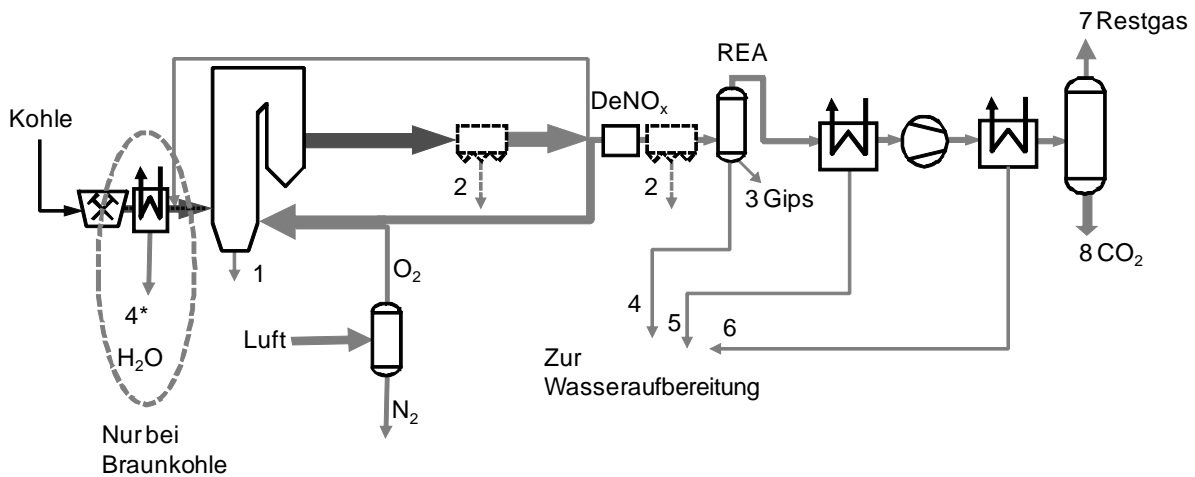


Abbildung 11: Vereinfachtes Schema des Oxyfuel-Prozesses mit Rezirkulation von entstaubtem Rauchgas.

## 5.1 Kesselasche

Bei trocken entaschten Dampferzeugern fallen die Verbrennungsrückstände teilweise im Aschetrichter des Dampferzeugers als Asche an. Der Anteil der Kesselasche an der Gesamtasche beträgt ca. 5-10 Ma.-%. Es wird angenommen, dass sich die Aschezusammensetzung der Trichteräsche aus einem Oxyfuel-Dampferzeuger im Vergleich zu konventionellen Anlagen nicht ändert. Diese Annahme wurde für Braunkohleasche durch die ersten Versuche an der Oxyfuel Pilotanlage Schwarze Pumpe erhärtet [Bur09]. Die Kesselasche besteht größtenteils aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  sowie Schwermetallen [Sch03]. Unter diesen Umständen wäre die Kesselasche auch weiterhin als Bauzuschlagstoff, z. B. nach DIN EN 13055-1 als leichte Gesteinskörnung in Beton und Mörtel, einsetzbar.

## 5.2 Flugasche

Flugasche wird mit dem Rauchgas aus dem Dampferzeuger ausgetragen und wie im konventionellen Kraftwerksprozess mit Elektrofiltern aus dem Rauchgasstrom entfernt. Der Anteil von Flugasche beträgt etwa 90-95 Ma.-% der Gesamtasche. Der Rest-C-Gehalt der Asche ist auf das heutige Niveau  $<5\%$  durch Regelung des Sauerstoffüberschusses einstellbar. Die Flugasche ist als Zusatz für die Zementindustrie, im Erd- und Straßenbau sowie im Bergbau einsetzbar. Für den Einsatz in der Zementindustrie ist der  $\text{SO}_3$ -Anteil der Asche laut DIN EN 450 auf 3 Ma.-% begrenzt. Wie die Kesselasche besteht die Flugasche größtenteils aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und

CaO sowie einigen Schwermetallen [Sch03]. Die Flugasche beinhaltet neben den üblichen Hauptbestandteilen Spuren von SO<sub>2</sub>, gebunden in Form von Gips, der durch Reaktion mit Kalkverbindungen aus der Kohle entsteht, und NH<sub>3</sub>, wenn dem E-Filter eine High Dust-DeNO<sub>x</sub>-Anlage vorgeschaltet wird.

Ein Richtwert für den NH<sub>3</sub>-Anteil der Asche ist wie bei herkömmlichen Kraftwerken 100 mg/kg [Ges09]. Die aus diesem Wert resultierende NH<sub>3</sub>-Konzentration im Rauchgas (bedingt durch den NH<sub>3</sub>-Schlupf) beträgt ca. 2 ppm(v). Über die Lebenszeit des Katalysators steigt der NH<sub>3</sub>-Anteil im Rauchgas und somit auch die NH<sub>3</sub>-Beladung in der Flugasche [Sie94]. Die heute gültigen Grenzwerte für Ammoniak sind voraussichtlich auch im Oxyfuel-Betrieb mit verfügbarer Technik einzuhalten.

Der Partialdruck von SO<sub>3</sub> sowie aller anderen Rauchgaskomponenten im Rauchgas steigt beim Oxyfuel-Prozess im Vergleich zum Luftbetrieb an. Wenn das E-Filter bei herkömmlicher Temperatur betrieben wird, könnte daher die Rückhaltung von SO<sub>3</sub> in der Flugasche steigen.

Eine größere Rückhaltung von SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> in der Asche aufgrund der höheren Konzentrationen im Rauchgas, welche aus der abnehmenden SO<sub>2</sub>-Konzentration in Abbildung 10 vermutet werden könnte, konnte bisher in der braunkohlebefeuerten Testanlage am Standort Schwarze Pumpe nicht beobachtet werden [Bur09].

### **5.3 REA-Gips**

In dem in der REA produzierten Gips wird wie bei konventionellen Kraftwerken Restflugasche enthalten sein. Der Anteil wird dabei je nach Anordnung der Rauchgasrückführung und des E-Filters variieren. Der Anteil der Asche hat großen Einfluss auf die Färbung und somit auf die Vermarktung des Gipses. Die Schwermetallkonzentrationen im REA-Gips sind in konventionellen Kraftwerken eher gering, wobei Hg und Se vergleichsweise stärker im Gips enthalten sind [Böh03]. Feinstbestandteile wie Flugaschepartikel im Gips können über die Abwasserausschleusmenge gesteuert werden, deren Anteil entsprechend der Anforderungen der Gipsabnehmer angepasst wird. Eventuell wird eine Anpassung der Baugröße des E-Filters an die Randbedingungen (Rauchgaszusammensetzung und Temperatur) nötig, um die Färbung des Gipses durch Ascheeinbindung zu verringern. Laut [Yan09] ist die Qualität des REA-Gipses der braunkohlebefeuerten Forschungsanlage Schwarze Pumpe mit einem

Gipsanteil von >98 % im Sumpf des Absorberturms der REA für eine weitere Vermarktung ausreichend. Weitere Bestandteile sind Kalkstein (<0,6 %),  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{Cl}^-$ .

#### **5.4 REA-Prozesswasser**

Aufgrund der höheren Konzentration aller Stoffe im Rauchgas ist mit einer höheren Belastung des REA-Prozesswassers z. B. durch Staub, Fluorid-, Nitrat-, Nitrit- und Chloridverbindungen sowie Schwermetalle zu rechnen. Der Abscheidegrad der REA in Schwarze Pumpe liegt bei ca. 90 % für HCl und HF und bei ca. 70 % für  $\text{NO}_2$  [Yan09]. In der REA wird  $\text{SO}_3$  als Schwefelsäure im Prozesswasser gelöst (allerdings nur etwa 30-40 % des  $\text{SO}_3$  [Die00]). Zudem ist beim Einsatz von vorgeschalteten HighDust-De $\text{NO}_x$ -Anlagen infolge von Ammoniakslupf Ammoniak im REA-Prozesswasser zu erwarten. Die aus der REA auszuschleusende Wassermenge wird u. a. über den zulässigen Chloridgehalt bestimmt, da Chloride nur mit sehr großem Aufwand aus dem Abwasser entfernt werden können. Das Abwasser kann in herkömmlichen Abwasseraufbereitungsanlagen behandelt werden [Ges09].

#### **5.5 Wasserabscheidung nach REA**

Das Rauchgas wird nach der REA gekühlt, um den zu verdichtenden Volumenstrom und die Wasserbeladung des Rauchgases zu verringern. Das abzuführende Kondensat wird wie das REA-Wasser Gips- und Staubreste, Calcium-Nitrat und -Nitrit sowie  $\text{CaF}_2$  und  $\text{CaCl}_2$ , die aus den Halogenverbindungen HF und HCl im Rauchgas stammen, enthalten. Falls die  $\text{CO}_2$ -Reinheitsanforderungen bezüglich des  $\text{SO}_2$  nicht eingehalten werden, können, ähnlich wie bei der  $\text{SO}_x$ -Feinreinigung der Aminwäsche, Additive (z. B. NaOH) zur zusätzlichen Entschwefelung beigefügt werden, deren Verbindungen sich dann im Wasser wiederfinden würden. Zusätzlich kann insbesondere nach der Sättigung des Rauchgases mit Wasser in der REA oder durch Abkühlung Kondensat in den Rauchgaskanälen anfallen. Laut Hersteller- und Betreiberangaben [Ges09] kann das anfallende Wasser in entsprechenden herkömmlichen Abwasserreinigungsprozessen auf vorflutgerechte Qualität aufbereitet werden oder als REA-Prozess- oder auch als Kühlwasser eingesetzt werden.

Das Wasser aus der optionalen Braunkohletrocknung (4\*) wird aufgrund der schwächeren Belastung nicht mit den übrigen Wässern gemischt sondern getrennt behandelt.

## **5.6 Kondensate aus den Kühlern des Rauchgasverdichters**

In den Zwischen- und Nachkühlern des Rauchgasverdichters fällt Kondensat an. Bei hohen Drücken und dem Vorhandensein von Sauerstoff ist das Auftreten eines dem Bleikammerverfahren (Lead Chamber Effect) ähnlichen Prozesses zu erwarten. Dabei wird zusätzlich  $\text{SO}_x$  in Form von schwefliger Säure und Schwefelsäure sowie  $\text{NO}_x$  in Form von salpetriger Säure und Salpetersäure abgeschieden und mit dem Kondensat ausgetragen. [Whi08] berichten, dass eine nahezu vollständige Abscheidung der Schwefelkomponenten und eine etwa 90 %ige Abscheidung von  $\text{NO}_x$  im Labormaßstab erreichbar sind, wenn ein intensiverer Kontakt von Gasphase und Wasser (z. B. durch verlängerte Verweilzeiten) realisiert werden können. Elementares Quecksilber und dessen Verbindungen werden aus der Gasphase entfernt und in Quecksilbernitrat umgewandelt, welches im Kondensat zu finden ist [Whi08]. Es ist zu prüfen, ob aufgrund des Bleikammerverfahrens gänzlich auf den Einsatz einer REA- und einer  $\text{DeNO}_x$ -Anlage verzichtet werden kann. Eine entsprechende Testanlage ist in der Oxyfuel-Pilotanlage Schwarze Pumpe geplant [Bur09]. In jedem Fall wird durch die Rauchgasverdichtung mit Zwischenkühlung und Entwässerung eine weitere Reduktion der  $\text{SO}_x$ - und der  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im verdichteten Rauchgas und damit auch im  $\text{CO}_2$  bzw. im Restgas erreicht. Das anfallende Kondensat wird durch die Säuren einen pH-Wert von deutlich  $< 7$  und Spuren von Reststaub und Gips aufweisen. Es kann als Zusatzwasser in der REA eingesetzt oder einer Aufbereitung zugeführt werden.

## **5.7 Restgas**

Die Zusammensetzung des Restgases ist abhängig von der Rohgaszusammensetzung, welche vom Falschlufteintrag, von der Reinheit des Sauerstoffs, von der Brennstoffzusammensetzung etc. beeinflusst wird, und variiert daher je nach Auslegung der Anlage sehr stark. Die volumetrische Rohgaszusammensetzung der Pilotanlage Schwarze Pumpe vor der Verdichtung ist in [Hol09] mit 77,1 %  $\text{CO}_2$  (kann zwischen 50 und 85 % variieren), 3 % Ar, 10,8 %  $\text{N}_2$ , 5,1 %  $\text{O}_2$  und 3,9 %  $\text{H}_2\text{O}$  angegeben. Weitere Verunreinigungen im Rohgas sind in Tabelle 4 dargestellt. Die ange-

gebenen Verunreinigungen finden sich aber nicht vollständig im Restgas oder im CO<sub>2</sub>-Strom wieder, da das Rohgas vor der Verdichtung über Aktivkohle und Silicagel geleitet wird. Durch die Adsorbentien und den Bleikammereffekt werden die Anteile von SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HF und Quecksilber im Rohgas verringert. Dabei werden SO<sub>x</sub> und NO<sub>x</sub>, wie in dem obigen Kapitel beschrieben, ins Abwasser oder in den verflüssigten CO<sub>2</sub>-Strom übergehen, sodass sie im Restgas nur noch in Spuren zu erwarten sind.

Tabelle 4: Verunreinigungen des Rohgases der Oxyfuel-Pilotanlage „Schwarze Pumpe“ vor dem Passieren des Aktivkohlefilters, des Silicagels und der Verdichtung nach [Hol09].

Komponente	Anteil
CO	< 750 mg/Nm <sup>3</sup>
NO	< 630 mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>2</sub>	< 10 mg/Nm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	< 20 mg/Nm <sup>3</sup>
SO <sub>3</sub>	< 5 mg/Nm <sup>3</sup>
HCl	< 1 mg/Nm <sup>3</sup>
HF	< 0,5 mg/Nm <sup>3</sup>

Neben CO<sub>2</sub> befinden sich noch hauptsächlich Argon, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid im Restgas. Aufgrund des geringeren Normvolumenstroms sind im Vergleich zu einem herkömmlichen Kohlekraftwerk die CO-Konzentrationen im Rauchgas erhöht. Bedingt durch den Oxyfuel-Prozess ist theoretisch eine 5,7-fache Steigerung der Konzentration im trockenen Rauchgas möglich. Die Entstehung ist stark vom lokalen Sauerstoffüberschuss bei der Kohleverbrennung abhängig. Durch die Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus dem Rohgas erhöht sich die Konzentration von CO im Restgas nochmals deutlich im Vergleich zum Rohgas aus Tabelle 4. CO wird aufgrund der geringen Löslichkeit im flüssigen CO<sub>2</sub> sowie des niedrigen Siedepunktes hauptsächlich im Restgas verbleiben und nicht mit dem CO<sub>2</sub> mitverflüssigt werden. Die CO-Konzentrationen können jedoch über Primärmaßnahmen im Feuerungssystem reduziert werden. Eine Übertragung der Ergebnisse aus kleinen Pilotanlagen auf Dampferzeuger im großtechnischen Maßstab ist kaum möglich. Das Restgas kann

vor dem Austritt in die Atmosphäre mit Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage gemischt werden, um die Konzentrationen zu senken.

Simulationsrechnungen auf der Basis des Phasengleichgewichts ergeben die in Tabelle 5 dargestellte Restgaszusammensetzung in Abhängigkeit von den oben genannten Parametern. Nicht berücksichtigt sind der Bleikammereffekt und die mögliche Bindung von  $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$  im Silicagel oder anderen Adsorbentien, was dazu führt, dass die angegebenen Werte als Obergrenze angesehen werden können. Vattenfall gibt für den  $\text{CO}_2$ -Anteil im Restgas der Testanlage eine Spanne von 40-60 Vol.-% an, jedoch ohne Angabe für die weiteren Bestandteile [Bur09a].

Tabelle 5: Berechnete Restgaszusammensetzung (trocken in Mol-% bzw. ppm) eines Oxyfuel Prozesses basierend auf Steinkohle mit einer angenommenen  $\text{CO}_2$ -Abtrennrage von 90 % ohne Berücksichtigung von CO [Kat07].

Komponente	Anteil
$\text{CO}_2$	47,3
$\text{O}_2$	24,6
Ar	2,8
CO	nicht berücksichtigt
$\text{N}_2$	25,2
$\text{NO}_x$	< 10ppm <sup>**</sup>
$\text{SO}_2$	< 10ppm / 34ppm <sup>*, **</sup>

\* < 10 ppm falls REA im Rauchgasstrom, < 34 ppm falls REA nur im Restgasstrom

\*\* ohne Berücksichtigung des Bleikammereffekts und mögliche Bindung im Silicagel

## 5.8 Abgeschiedener $\text{CO}_2$ -Strom

Die Zusammensetzung des  $\text{CO}_2$ -Stroms ist abhängig von der  $\text{CO}_2$ -Abtrennrage, dem Abscheideverfahren und der Rohgaszusammensetzung. Bei hohen Abtrennraten erhöht sich ohne Nachbehandlung des  $\text{CO}_2$ -Stroms der Anteil von Begleitgasen. Als Begleitgase dominieren Stickstoff, Sauerstoff und u. U. Argon. Es wird davon ausgegangen, dass  $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$  in Spuren mit verflüssigt werden [Kat09].



Tabelle 6: Berechnete Zusammensetzung des verflüssigten CO<sub>2</sub>-Stroms in Mol-% bzw. ppm eines Oxyfuel Prozesses basierend auf Steinkohle mit einer angenommenen CO<sub>2</sub>-Abtrennrate von 90 % [Kat07].

Komponente	Anteil
CO <sub>2</sub>	98,8-99,2 Mol-%
N <sub>2</sub>	0,3 Mol-%
Ar	450 ppm
O <sub>2</sub>	0,4 Mol-%
NO <sub>x</sub>	43 ppm*
SO <sub>2</sub>	57 ppm*

\* Ohne Berücksichtigung des Bleikammereffekts und mögliche Bindung im Silicagel.

Die CO<sub>2</sub>-Reinheit bei kryogener CO<sub>2</sub>-Kondensation ergibt sich rechnerisch bei 95 Vol.-%iger Sauerstoffreinheit, 2 % Falschluff im Kessel, -40°C Verflüssigungstemperatur und 90 % CO<sub>2</sub>-Abscheiderate zu ca. 96 Vol.-%. Eine erhöhte Sauerstoffreinheit von 99,5 Vol.-% würde die CO<sub>2</sub>-Reinheit unter sonst gleichen Randbedingungen auf 97,4 Vol.-% steigern, jedoch verbunden mit höherem Energiebedarf der Luftzerlegungsanlage. Bei Verwendung einer nachgeschalteten Destillation, wie bei der Pilotanlage „Schwarze Pumpe“, können Reinheiten > 99 Vol.-% erreicht werden. Die Destillation weist aber einen erhöhten Energieaufwand und eine niedrigere maximale CO<sub>2</sub>-Abtrennrate auf. Die Simulationsrechnungen auf der Basis des Phasengleichgewichts nach [Kat07] ergeben für das flüssige CO<sub>2</sub>, bei Anordnung von DeNO<sub>x</sub>-Anlage und REA nach der Rezirkulation und vor der Verflüssigung, die in Tabelle 6 dargestellte Zusammensetzung. Die in der Oxyfuel-Testanlage von Vattenfall erreichbaren CO<sub>2</sub>-Reinheiten sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Durch Rektifikation erreichbare Reinheit des verflüssigten CO<sub>2</sub>-Stroms in Vol.-% bzw. ppm der Vattenfall Oxyfuel-Pilotanlage am Standort Schwarze Pumpe [Bur09a].

Komponente	Anteil
CO <sub>2</sub>	> 99,7 %
N <sub>2</sub> +Ar+O <sub>2</sub>	< 0,3 %
H <sub>2</sub> O	< 50 ppm
SO <sub>2</sub>	< 2,5 ppm
SO <sub>3</sub>	< 0,5 ppm
CO	< 10 ppm
NO	< 5 ppm
NO <sub>2</sub>	< 15ppm

## 5.9 Alternative Oxyfuel-Prozesse

In den folgenden Unterkapiteln werden alternative Varianten im Vergleich zu dem oben beschriebenen Oxyfuel-Prozess erläutert. Diese Prozesse können als Prozesse zweiter Generation angesehen werden.

### 5.9.1 Halbgeschlossener Oxyfuel-Gas-und-Dampf-Kombiprozess

Der halbgeschlossene Oxyfuel-Gas-und-Dampf-Kombiprozess ist eine Adaptierung des herkömmlichen luftbetriebenen Gas-und-Dampf-Kombiprozesses. Etwa 90 % des Rauchgases werden rezirkuliert und dienen sowohl als Kühl- als auch als Arbeitsmedium für den Gasturbinenprozess. Das heiße Abgas wird analog zum Luftfall in einen Abhitzedampferzeuger geleitet, in dem Wasser verdampft und überhitzt wird. Dieser Dampf wird in Hoch-, Mittel- und Niederdruckturbinen entspannt, um über einen Generator elektrische Energie zu erzeugen. Das abgekühlte Abgas wird in einen Kondensator geleitet, in dem ein Großteil des enthaltenen Wassers kondensiert und abgeführt wird. Etwa 10 % des CO<sub>2</sub>-reichen Abgases werden dem Prozess entnommen und auf das zum Transport bzw. zur Lagerung nötige Druckniveau verdichtet. Das Prozessschema des Oxyfuel-Gas-und-Dampf-Kombiprozesses ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Gasturbine müsste an den Betrieb mit konzentriertem CO<sub>2</sub> als Arbeitsmedium angepasst werden. Daher kann dieser Prozess als Prozess der zweiten Generation angesehen werden.

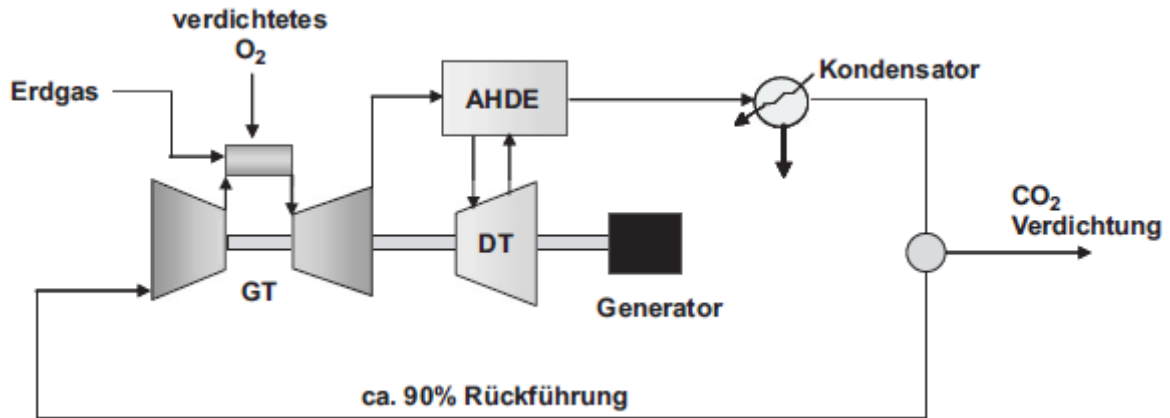


Abbildung 12: Halbgeschlossener Oxyfuel-Gas-und-Dampf-Kombiprozess [Kva07].

### 5.9.2 OXYCOAL-AC

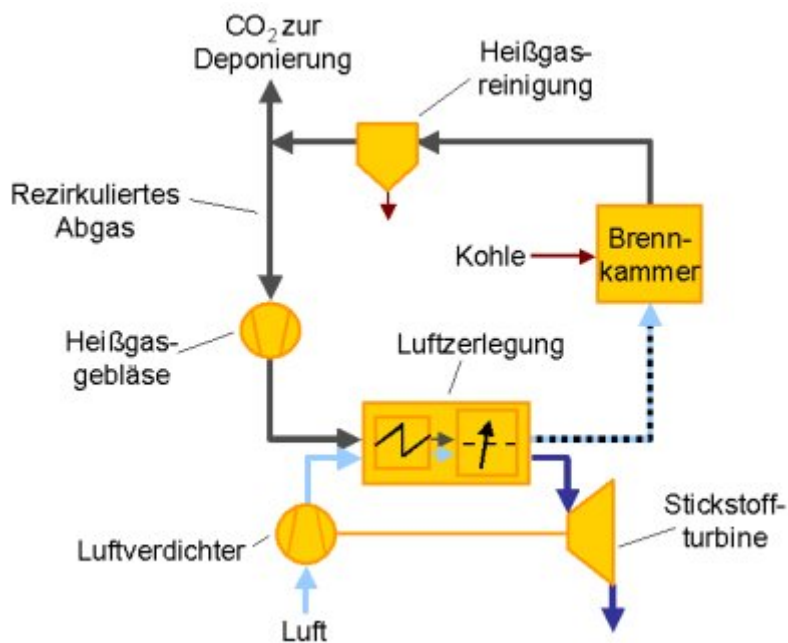


Abbildung 13: Prinzip des OXYCOAL-AC Prozesses [Oxy09].

Während die zuvor beschriebenen Varianten eine herkömmliche kryogene Luftzerlegungsanlage zur Sauerstoffbereitstellung einsetzen, wird beim OXYCOAL-AC Verfahren der Sauerstoff durch eine Membran vom Stickstoff getrennt. Abbildung 13 zeigt das Prinzip des OXYCOAL-AC Prozesses. Die Luft wird vor dem Durchströmen des Membranmoduls auf ein Druckniveau von etwa 20 bar verdichtet, um eine hohe  $O_2$ -Partialdruckdifferenz gegenüber dem Rauchgas auf der anderen Seite der Membran herzustellen. Rauchgasseitig wird der Sauerstoffpartialdruck durch eine entsprechend hohe Rezirkulation von Rauchgas niedrig gehalten. Um eine möglichst

hohe Sauerstoffausbeute zu erreichen, wird das Membranmodul bei etwa 800 °C betrieben. Allerdings werden auch bei diesem Prozess über Reaktionsprodukte des Brennstoffes und über Falschlufft eingebrachte Verunreinigungen im Rauchgas zu erwarten sein. Die Luftzerlegung durch Einsatz einer Membran ist nicht Stand der Technik, weshalb dieser Prozess als Prozess zweiter Generation anzusehen ist.

### 5.9.3 Chemical Looping Combustion Oxyfuel-Prozess

Ein alternativer Ansatz zur vollständigen Einsparung einer Luftzerlegungsanlage (und deren Eigenbedarfs) ist das Chemical Looping Combustion (CLC) Verfahren: CLC bezeichnet einen alternativen Oxyfuel-Verbrennungsprozess, bei dem die Verbrennungsreaktionen in einem Wirbelschichtreaktor im Zusammenspiel mit einem festen Sauerstoffträger anstelle von gasförmigem Sauerstoff ablaufen. Das während der Verbrennung reduzierte Trägermaterial wird in einem getrennten zweiten Reaktor im Kontakt mit Luft erneut oxidiert. Beide Wirbelschichtreaktoren arbeiten in Abhängigkeit vom gewählten Sauerstoffträgermaterial bei Temperaturen bis zu etwa 1200 °C. Als Sauerstoffträger werden verschiedene Metalle bzw. Metalloxide diskutiert [Con06]. Abbildung 14 zeigt das beschriebene Funktionsprinzip des Verfahrens. Dieser Prozess erfordert weiteren Forschungsbedarf und kann als Prozess zweiter Generation angesehen werden.

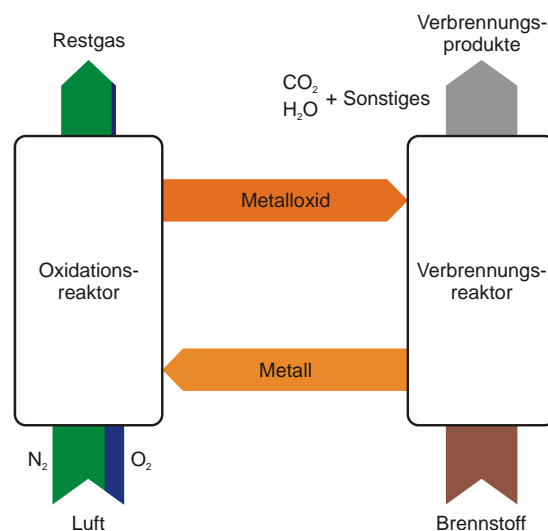


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Chemical Looping Combustion (CLC) Prozesses.

## 5.10 Zusammenfassung Oxyfuel

Im Oxyfuel-Prozess fallen qualitativ die gleichen umweltbeeinflussenden Stoffe an wie im konventionellen Kraftwerksbetrieb. Bei den  $\text{NO}_x$ -Frachten ist eine deutliche Reduktion zu erwarten. Erklärung hierfür ist der für die thermische  $\text{NO}_x$ -Bildung fehlende Luftstickstoff und die Tatsache, dass durch die Rauchgasrezirkulation eine Reduktion der  $\text{NO}_x$ -Bildung und eine Reduktion von bereits gebildetem  $\text{NO}_x$  erreicht werden kann. Die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im Oxyfuel-Rauchgas vor der Verdichtung liegen über denen im Luftfall. Bei der Verdichtung des  $\text{CO}_2$ -Stroms wird durch den Bleikammereffekt ein Großteil des  $\text{NO}_x$  in Säure umgewandelt, sodass sich die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen und -Frachten im Restgas im Vergleich zum Rauchgas nochmals reduzieren. Es ist davon auszugehen, dass die  $\text{NO}_x$ -Emissionen sowohl bezogen auf die Feuerungswärme, als auch auf die produzierte Strommenge im Vergleich zu einem konventionellen kohlebefeuerter Kraftwerk sehr deutlich reduziert werden.

Die gasförmigen Schwefelemissionen werden in Form einer eventuell höheren Rückhaltung in der Asche, durch die höhere Abtrennleistung der REA (bei gleicher Restkonzentration wie im Luftbetrieb), durch den Einsatz von Additiven im Rauchgaskühler und durch das Bilden von Säuren mit dem Kondensat aus dem Kompressor reduziert. Mit dem Bleikammerverfahren bestünde im Oxyfuel-Betrieb laut [Whi08] die Option die im Rauchgas befindlichen Schwefelkomponenten nahezu vollständig in Schwefelsäure umzuwandeln. Dieses Verfahren wurde bisher noch nicht in den benötigten Dimensionen und unter kraftwerksspezifischen Randbedingungen erprobt und erfordert ein komplett anderes Design der Rauchgasreinigungskette. Die Komponenten REA und  $\text{DeNO}_x$ -Anlage würden entfallen. Hierzu müssten auf erhöhtem Druckniveau verlängerte Verweilzeiten des Rauchgases in Wäschern zur Bildung von Schwefel- und Salpetersäure gewährleistet werden. Es ist davon auszugehen, dass sich die  $\text{SO}_x$ -Emissionen sowohl bezogen auf die Feuerungswärme, als auch auf die produzierte Strommenge im Vergleich zu einem konventionellen kohlebefeuerter Kraftwerk reduzieren.

Bei den Staubemissionen im Restgas ist bei Bezug auf die Feuerungswärme eine durch die vielen Prozessschritte (z. B. Rauchgaskühler, -verdichter, -kondensator,  $\text{CO}_2$ -Verflüssigung) verursachte deutliche Reduktion zu erwarten.

Das Restgas des kohlebefeueren Oxyfuel-Prozesses besteht hauptsächlich aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$  und CO. Es ist von einer erhöhten CO-Konzentration im Restgas im Vergleich zu konventionellen Kraftwerken auszugehen.

In der braunkohlebefeueren Pilotanlage Schwarze Pumpe wurden bisher keine Veränderungen der Asche- und Gipszusammensetzung beobachtet. Daher ist davon auszugehen, dass beide Produkte weiterhin in der Baustoffindustrie verwertet werden können.

Alle in konventionellen Kraftwerken etablierten Rauchgasreinigungsverfahren, insbesondere SCR-Reaktoren zur Entstickung und die nasse Kalksteinwäsche zur Entschwefelung, können nach heutigem Wissensstand mit Anpassungen im Oxyfuel-Prozess eingesetzt werden. Durch die zusätzlich notwendigen Baugruppen, wie z. B. Rauchgaskondensator und –verdichter, erfolgt eine Verlagerung der verbleibenden gasförmigen Emissionen von  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  und Hg in die flüssige Phase (Säure- und Quecksilbernitratbildung durch den Bleikammereffekt). Der Einfluss des Oxyfuel-Verfahrens auf die Konzentrationen im Restgasnormvolumen und auf die Emissionen, bezogen auf die Feuerungswärme und auf die produzierte Strommenge, im Vergleich zu einem konventionellen Kohlekraftwerk sind zusammenfassend in Tabelle 8 dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass der an die Atmosphäre abgegebene Restgasmassenstrom äußerst gering ist. Er entspricht nur noch ca. 3-4 % bezogen auf den Rauchgasmassenstrom vor dem Rauchgasrezirkulationsabzweig [Kat07].

Tabelle 8: Einfluss des Oxyfuel Verfahrens auf die Konzentrationen im Restgasnormvolumenstrom und die Emissionen im Vergleich zum konventionellen Kohlekraftwerk.

Komponente	$\text{mg} / \text{m}^3_{\text{i.N.}}$	$\text{g} / \text{MWh}_{\text{th}}$	$\text{g} / \text{MWh}_{\text{el}}$
$\text{SO}_x$	sinkt stark	sinkt stark	sinkt stark
$\text{NO}_x$	sinkt stark	sinkt stark	sinkt stark
CO	steigt stark	?*	steigt
Staub	sinkt stark	sinkt stark	sinkt (?)
Hg	?	sinkt*	?

\* stark abhängig von der Betriebsweise

\*\* Eine Reduktion durch den Bleikammereffekt vorausgesetzt

## 6 Pre Combustion Capture

Nach dem Stand der Technik gilt derzeit der Kombiprozess mit Kohlevergasung (IGCC) als einziges mögliches Verfahren zur Realisierung der Pre Combustion Capture-Technologie bei der Kohleverstromung. Das dabei verwendete Prinzip zielt darauf ab, den festen Brennstoff in ein Brenngas zu konvertieren und aus diesem vor der Verbrennung in einer Gasturbine das CO<sub>2</sub> abzuscheiden. Unter Vergasung flüssiger oder fester Brennstoffe versteht man die thermochemische Umsetzung mit einem Vergasungsmittel zu einem brennbaren Gas, dem Synthesegas, das hauptsächlich aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) besteht. Als Vergasungsmittel wird überwiegend Sauerstoff im Gemisch mit Wasserdampf eingesetzt. Die Vergasung findet bei Temperaturen von 800 °C bis 2.200 °C statt. Die Wärmebereitstellung erfolgt in der Regel durch partielle Oxidation des zu vergasenden Brennstoffes mit reinem Sauerstoff. Der Betriebsdruck von Vergasern liegt zwischen 20 und 60 bar. Für den Einsatz in der Gasturbinenanlage muss das Rohgas vor der Verbrennung entstaubt und entschwefelt werden.

Das IGCC-Verfahren beinhaltet die folgenden Komponenten: Brennstoffvergaser, Synthesegaskonditionierungseinrichtungen, Gasturbinenanlage und einen Abhitze-dampf-kraftprozess. Der grundlegende Aufbau eines IGCC-Kraftwerkes weist eine hohe Komplexität im Verhältnis zu den anderen beschriebenen Kraftwerkstypen mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung auf. Das im Vergaser erzeugte Rohgas (Synthesegas) durchläuft vor der Verbrennung eine Reihe von Reinigungseinrichtungen, beginnend mit der Entstaubung. In der darauf folgenden CO-Konvertierung (CO-shift) wird CO mit Wasserdampf in CO<sub>2</sub> und Wasserstoff umgewandelt (Rohgaskonvertierung – sour-shift). Dem nun wasserstoff- und CO<sub>2</sub>-haltigen Synthesegas werden in einer physikalischen Wäsche Schwefelverbindungen und CO<sub>2</sub> entzogen, sodass ein wasserstoffreiches Brenngas entsteht, welches in einer Gasturbinenanlage verbrannt wird. Optional, in Abhängigkeit von den wirtschaftlichen Randbedingungen, könnte die Entschwefelung auch vor der CO-Konvertierung platziert werden (Reingas-Konvertierung - sweet-shift). Die bei hohen Temperaturen die Gasturbine verlassenden Rauchgase werden zur Dampferzeugung in einem nachfolgenden Abhitzedampferzeuger abgekühlt. Zur Erhöhung des Vergaserwirkungsgrades wird eine Luftzerlegungsanlage (LZA) vorgeschaltet, die den Vergaser mit Sauerstoff versorgt. Damit ist das Brenngas im Prinzip frei von Stickstoff, wodurch die Abscheidung des CO<sub>2</sub> wesentlich vereinfacht wird. Mit

dem in der LZA anfallenden Stickstoff kann das Brenngas nach der CO<sub>2</sub>-Abscheidung verdünnt werden.

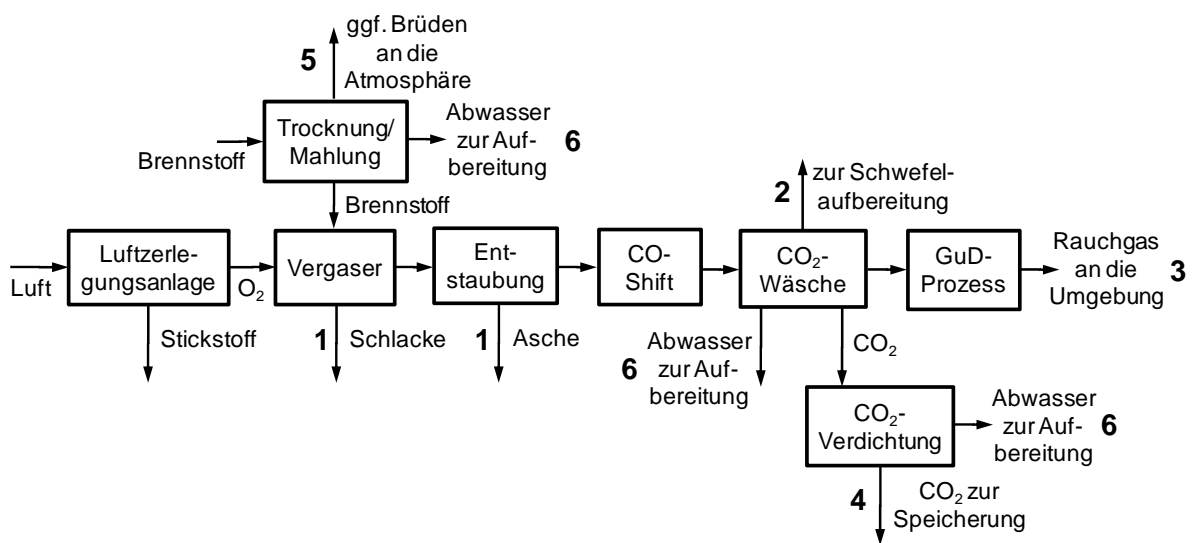


Abbildung 15: Vereinfachtes Block-Schaltbild eines IGCC-Kraftwerkes.

In Abbildung 15 ist das vereinfachte Block-Schaltbild eines IGCC-Kraftwerkes mit Abscheidung von CO<sub>2</sub> dargestellt. Dieses Schaltbild stellt eine mögliche Verschaltung dar, wobei prinzipiell auch andere Varianten möglich sind. Jedoch sind Art und Ort der entsprechenden Stoffströme bei diesen Varianten größtenteils vergleichbar. Nachfolgend ist der derzeitige Kenntnisstand über die Zusammensetzung der unterschiedlichen Stoffströme von IGCC-Kraftwerken dargestellt. Weiterhin werden im Folgenden mangels praktischer Erfahrung Werte aus bestehenden Anlagen ohne Abscheidung von CO<sub>2</sub> mit vergleichbaren Emissionsquellen sowie Werte aus Studien, die IGCC-Kraftwerke mit Abscheidung von CO<sub>2</sub> untersuchen, genannt.

In der Studie [Fos03] werden IGCC-Kraftwerke sowohl mit als auch ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung untersucht. Die beiden hier zitierten Varianten „Case B.1“ und „Case D.1“ verfügen beide über eine Selexol<sup>TM</sup>-Wäsche für die Abscheidung des CO<sub>2</sub> aus dem Brenngas. Case B.1 verfügt über einen Shell-Vergaser (39 bar) mit trockener Kohlezufuhr mittels Stickstoff und einen zweistufigen CO-Shift. Case D.1 verfügt über einen Texaco-Vergaser (65 bar) mit nasser Kohlezufuhr (Slurry) und einen einstufigen CO-Shift. Nach der CO<sub>2</sub>-Wäsche liegen eine CO<sub>2</sub>-reiche und eine H<sub>2</sub>S-reiche Fraktion vor. Die H<sub>2</sub>S-reiche Fraktion wird der Schwefelaufbereitung zugeführt. Bei beiden Varianten liegt die CO<sub>2</sub>-reiche Fraktion in drei Teilströmen auf drei unter-



schiedlichen Druckniveaus vor (Case B.1: 29,9 bar, 13,4 bar, 10,2 bar; Case D.1: 28 bar, 11 bar, 1,5 bar). Die drei CO<sub>2</sub>-Teilströme werden zu einem Strom für die weitergehende Behandlung zusammengefasst, indem der CO<sub>2</sub>-Teilstrom mit dem niedrigsten Druck auf das mittlere Druckniveau verdichtet und der CO<sub>2</sub>-Teilstrom mit dem höchsten Druck auf das mittlere Druckniveau entspannt wird. Die drei Ströme werden zusammengeführt, in einem Molekularsieb getrocknet und anschließend auf 110 bar verdichtet. Eine Abscheidung von verbleibendem H<sub>2</sub> aus dem CO<sub>2</sub>-Strom, welches ebenfalls mit dem CO<sub>2</sub> im Lösungsmittel absorbiert wurde, während der Verdichtung ist bei dieser Variante nicht vorgesehen [Fos03]. Dieser Wasserstoff verbleibt daher im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom.

Das simulierte Kraftwerk in [EPR06] verfügt über einen Shell-Vergaser (39 bar) mit trockener Kohlezufuhr mittels Stickstoff, eine Selexol<sup>TM</sup>-Wäsche von UOP (Universal Oil Products) und eine Gasturbine 7FB von General Electric.

In [Anh04] sind Berechnungen zu den Begleitstoffen im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom durchgeführt worden. Die aufgeführten Werte werden als ungünstigster Fall bezeichnet. Es wird also von der höchsten Begleitstoffkonzentration ausgegangen. Dabei werden keine näheren Angaben zum Prozess gemacht. Als einzige Quelle werden hier Angaben über Alkanthiole gemacht, die in keiner weiteren Quelle genannt werden. Es ist unklar, ob davon ausgegangen wird, dass die Alkanthiole als Odorierungsmittel (wie bei Erdgas üblich) absichtlich zugesetzt werden oder als Produkte der Vergasung entstehen.

Das IGCC-Kraftwerk ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung in Buggenum wurde 1993 in Betrieb genommen, verfügt über eine elektrische Nettoleistung von 253 MW und einen Nettowirkungsgrad von 43,2 %. Als Brennstoff kommen hauptsächlich verschiedene importierte Steinkohlen zum Einsatz. Ebenso werden unterschiedliche Arten von Biomasse zugefeuert. Die Anlage verfügt über einen Shell-Vergaser (28 bar) mit trockener Kohlezufuhr. Flugasche wird mittels keramischer Filterkerzen aus dem produzierten Synthesegas entfernt. Schwefelverbindungen werden mittels Sulfinol-Verfahren zu etwa 99 % aus dem Synthesegas abgeschieden. Mit einer Claus-Anlage wird elementarer Schwefel erzeugt. Nach der Aufbereitung wird das Synthesegas mit Stickstoff aus der LZA sowie mit Dampf verdünnt und in einer Gasturbinenanlage von

Siemens (V94.2) verbrannt. Die Gasturbineneintrittstemperatur beträgt 1.120 °C [Mil06].

Das IGCC-Kraftwerk ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung in Puertollano wurde 1998 in Betrieb genommen, verfügt über eine elektrische Bruttoleistung von 335 MW und einen Nettowirkungsgrad von 42,2 %. Als Brennstoff kommt eine Mischung aus Steinkohle und Petrolkoks zum Einsatz. Die Kohle besitzt einen hohen Ascheanteil und der Petrolkoks einen hohen Schwefelgehalt. Die Anlage verfügt über einen Prenflo-Vergaser (25 bar) mit trockener Kohlezufuhr. Flugasche wird mittels keramischer Filterkerzen aus dem produzierten Synthesegas entfernt. Anschließend folgen ein Venturi-Wäscher, eine COS-Hydrolyse und eine MDEA-Wäsche. Nach der Aufbereitung wird das Synthesegas mit Stickstoff aus der LZA sowie mit Dampf verdünnt und in einer Gasturbinenanlage von Siemens (V94.3) verbrannt. Die Gasturbineneintrittstemperatur beträgt 1.150 °C [Mil06].

Das IGCC-Kraftwerk ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung am Standort Wabash River (USA) wurde 1995 in Betrieb genommen, verfügt über eine elektrische Nettoleistung von 262 MW und einen Nettowirkungsgrad von 39 %. Als Brennstoff kommt eine Mischung aus Steinkohle und Petrolkoks zum Einsatz. Der Petrolkoks besitzt einen hohen Schwefelgehalt. Die Anlage verfügt über einen E-GAS-Vergaser (28 bar) mit nasser Kohlezufuhr (Slurry). Flugasche wird mittels Filterkerzen aus dem produzierten Synthesegas entfernt. Anschließend folgen ein Wasserwäscher, eine COS-Hydrolyse und eine MDEA-Wäsche. Nach der Aufbereitung wird das Synthesegas mit Dampf verdünnt und in einer Gasturbinenanlage von General Electric (7FA) verbrannt [Wab00].

Das IGCC-Kraftwerk ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung Polk Power Station am Standort Tampa (USA) wurde 1996 in Betrieb genommen, verfügt über eine elektrische Nettoleistung von 250 MW und einen Nettowirkungsgrad von 41 %. Als Brennstoff kommt eine Mischung aus Steinkohle und Petrolkoks zum Einsatz. Der Petrolkoks besitzt einen hohen Schwefelgehalt. Die Anlage verfügt über einen GE-Energy Vergaser mit nasser Kohlezufuhr (Slurry). Das Synthesegas durchläuft einen Wasserwäscher, eine COS-Hydrolyse und eine MDEA-Wäsche. Nach der Aufbereitung wird das Synthesegas mit Stickstoff verdünnt und in einer Gasturbinenanlage von General Electric (7FA) verbrannt [Hor02].

## 6.1 Schlacke / (ggf. Asche)

Die Zusammensetzung der Schlacke bzw. Asche ist abhängig vom eingesetzten Vergaser und von der Brennstoffzusammensetzung. Werden der gleiche Vergaser und der gleiche Brennstoff eingesetzt, so würde sich die Schlacke- bzw. Aschezusammensetzung eines IGCC-Kraftwerkes mit Abscheidung von  $\text{CO}_2$  nicht von der eines IGCC-Kraftwerkes ohne Abscheidung von  $\text{CO}_2$  unterscheiden. Die festen Rückstände des IGCC-Kraftwerkes in Puertollano werden zum überwiegenden Teil direkt im Vergaser zu Schlacke verglast und in der Bauindustrie verwendet [Pen09]. Die Schlacke des Vergasers ist nicht eluierbar und kann z. B. im Straßenbau verwendet werden, der verbleibende nicht brennbare Teil des Brennstoffes wird als Asche (Flugstaub) aus dem Rohgas abgeschieden und in der Zementindustrie verwendet [Rad09]. Schwermetalle liegen in verglasteter, nicht eluierbarer Form vor.

## 6.2 Schwefelaufbereitung

Dem Synthesegas werden vor der Verbrennung Schwefelverbindungen entzogen. Das anfallende Gas wird in einem separaten Prozess aufbereitet. Zur Aufbereitung können unterschiedliche Anlagen eingesetzt werden. Die Claus-Anlage ist dabei das bevorzugte Verfahren, welches in unterschiedlichen Verfahrensvarianten verschaltet werden kann. Als Produkt entsteht hier elementarer Schwefel. Je nach Verfahren sind Schwefelrückhaltungsgrade von 96 % - 99,9 % möglich, die den Emissionsvorschriften und den eventuellen technischen Erfordernissen entsprechend gewählt werden. Es wird für den sog. Superclaus<sup>®</sup> Prozess auch von Schwefelrückhaltungsgraden von 99,9+ % berichtet [MEC08]. Es besteht die Möglichkeit, die Schwefelaufbereitung so auszulegen, dass durch sie nahezu keine Emissionen an die Atmosphäre erfolgen [Lur06].

## 6.3 Rauchgas zur Atmosphäre

Mit dem Rauchgas werden u. a.  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , CO und Staub in die Atmosphäre emittiert. Nachfolgend sind die Emissionswerte bestehender IGCC-Kraftwerke ohne  $\text{CO}_2$ -Abscheidung sowie Werte aus Studien für IGCC-Kraftwerke mit Abscheidung von  $\text{CO}_2$  dargestellt. In Studien des Electric Power Research Institute von 2006 [EPR06] und von Foster Wheeler aus dem Jahr 2003 [Fos03] werden IGCC Kraftwerke mit Abscheidung von  $\text{CO}_2$  simuliert. Die Emissionen von  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , Staub, Hg, CO und  $\text{CO}_2$  sowie die Zusammensetzung des abgeschiedenen  $\text{CO}_2$ -Stromes sind dabei

Gegenstand der Untersuchungen. Das simulierte Kraftwerk in [EPR06] verfügt über einen Vergaser der Firma Shell, eine Selexol<sup>TM</sup>-Wäsche von UOP und eine Gasturbine 7FB von General Electric. Die simulierten Kraftwerke in [Fos03] verfügen über Vergaser der Firmen Shell oder Texaco und Selexol<sup>TM</sup>- oder MDEA-Wäschen.

Tabelle 9: Rauchgasbestandteile bei IGCC Kraftwerken mit Abscheidung von CO<sub>2</sub>.

Komp.	[Fos03] S. 252	[Fos03] S. 320	[Fos03] S. 543	[EPR06] S. 111	
CO <sub>2</sub>	1,20 Vol.-%	1,14 Vol.-%	1,36 Vol.-%	125 kg/MWh <sub>el, netto</sub>	-
N <sub>2</sub>	74,95 Vol.-%	75,01 Vol.-%	75,47 Vol.-%	-	-
O <sub>2</sub>	11,17 Vol.-%	11,17 Vol.-%	10,60 Vol.-%	-	-
Ar	0,91 Vol.-%	0,91 Vol.-%	0,97 Vol.-%	-	-
H <sub>2</sub> O	11,77 Vol.-%	11,77 Vol.-%	11,60 Vol.-%	-	-
NO <sub>x</sub>	74 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.</sub>	74 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.</sub>	50 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.</sub>	354 g/MWh <sub>el, netto</sub>	15 ppmvd 15 % O <sub>2</sub>
SO <sub>x</sub>	1 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.*</sub>	1 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.*</sub>	0,7 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.*</sub>	23,1 g/MWh <sub>el, netto</sub> *	-
CO	31 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.*</sub>	31 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.*</sub>	31 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.*</sub>	203 g/MWh <sub>el, netto</sub> *	25 ppmvd*
Staub	5 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.*</sub>	5 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.*</sub>	4,5 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N., tr.*</sub>	40,8 g/MWh <sub>el, netto</sub> *	-
Hg	-	-	-	4,5 mg/MWh <sub>el, netto</sub> *	-

(1) In [Fos03] wird für die Werte sowohl 10 % als auch 15 % als Bezugssauerstoffgehalt angegeben. Es wird vermutet, dass es sich um 15 % handelt.

\* Werte, die in den nachfolgenden Abschnitten als nicht plausibel bzw. fragwürdig eingeschätzt werden, sind in der Tabelle mit \* gekennzeichnet.

In Tabelle 9 sind die Rauchgasbestandteile aus den Studien zusammengefasst. Dabei erscheinen die Werte für NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, Staub und Hg vor dem Hintergrund der zugrunde liegenden technischen Zusammenhänge sowie im Vergleich der Werte der existierenden IGCC-Kraftwerke als teilweise nicht plausibel oder zumindest fragwürdig. Im Folgenden werden diese Werte daher kritisch diskutiert. Zur belastbaren Quantifizierung fehlen allerdings praktische Erfahrungen mit vollständigen IGCC-Prozessen mit Abscheidung von CO<sub>2</sub>.

### 6.3.1 Schwefeloxide

Die Konzentration der Schwefelkomponenten im Synthesegas ist abhängig vom Schwefelgehalt des eingesetzten Brennstoffs. Je höher der Schwefelgehalt im Synthesegas nach dessen Entschwefelung ist, desto höher sind die SO<sub>x</sub>-Emissionen der Gasturbinenanlage. Es wird davon ausgegangen, dass im Synthesegas befindliches

H<sub>2</sub>S und COS in der Brennkammer der Gasturbinenanlage fast vollständig zu SO<sub>x</sub> umgewandelt wird.

Im Rahmen der durchgeführten Literaturrecherche konnten die folgenden Werte für ausgeführte IGCC-Kraftwerke ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung gefunden werden und sollen als Anhaltspunkt für die zu erwartenden Emissionen aus IGCC-Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung dienen. In den Quellen ist nicht immer eindeutig angegeben, ob es sich um SO<sub>2</sub> oder SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> angegeben als SO<sub>2</sub> handelt.

- Standort Puertollano (alle trocken bei 15 % O<sub>2</sub>):  
Auslegungswert Synthesegas: **10 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Cas07],  
**68 g/MWh<sub>el</sub>** [Rat02] entspricht in etwa **9,7 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>**,  
Durchschnittswert Synthesegas 2006: **28,1 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Cas07],  
Durchschnittswert Erdgas 2006: **1,2 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Cas07]  
Durchschnittswert Synthesegas 2007: **11 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [WBC08],  
Durchschnittswert Erdgas 2007: **3,2 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [WBC08]  
Durchschnittswert Synthesegas 2008: **10,3 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Pen09],  
Durchschnittswert Erdgas 2008: **2,5 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Pen09]  
Grenzwert Synthesegas: **80 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Pen09]  
Grenzwert Erdgas: **5 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Pen09]
- Standort Buggenum:  
**200 g/MWh<sub>el</sub>** [Rat02],  
**3,4 mg/m<sup>3</sup>** ohne Angabe des Bezugszustandes [Kan02].
- Standort Polk Power Station: **612 g/MWh<sub>el</sub>** [Rat02]
- Standort Wabash River: **490 g/MWh<sub>el</sub>** [Rat02]

Die nachfolgend aufgeführten SO<sub>x</sub>-Werte entstammen Studien, die IGCC-Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung zugrunde legen und werden mit den SO<sub>x</sub>-Werten aus oben aufgeführten existierenden Anlagen auf Plausibilität geprüft:

- Studie: **11 g/MWh<sub>el</sub>** [Rub07]
- Studie: **0,7 - 1 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup> bei 15 % O<sub>2</sub>** [Fos03]
- Studie: **23,1 g/MWh<sub>el, netto</sub>** [EPR06]

Die Studien zu den IGCC-Kraftwerken mit Abscheidung von CO<sub>2</sub> gehen von einer Reduzierung der SO<sub>x</sub>-Emissionen im Vergleich zu IGCC-Kraftwerken ohne Abschei-

dung von CO<sub>2</sub> aus. Dies ist durch die in den Studien getroffene Annahme der weitestgehenden Entschwefelung des Synthesegases bei IGCC-Kraftwerken mit Abscheidung von CO<sub>2</sub> zu begründen. Gemäß der Studie [EPR06] (Entschwefelung nach Sourgas-shift) sind im Synthesegas ca. 1 ppm COS und 1 ppm H<sub>2</sub>S enthalten. Im Vergleich zu den erreichten Werten der ausgeführten IGCC-Kraftwerke ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung ist die Frage zu stellen, ob die in den Studien angegebenen Werte für IGCC-Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung für den wirtschaftlichen Betrieb eines solchen CCS-Kraftwerkes haltbar sind [Mer09].

Im IGCC-Kraftwerk Puertollano beträgt der H<sub>2</sub>S-Gehalt des konditionierten Synthesegases 3 ppmv und der COS Gehalt 9 ppm [Pen09]. Bei der CO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels Rectisol-Prozess kann der Schwefelgehalt (Summe von H<sub>2</sub>S und COS) des Synthesegases laut Hersteller bis auf < 0,1 ppmv reduziert werden [Lur09; Pre07], welche z. B. für die Methanolsynthese aus technischer Sicht notwendig sind. Typische Werte für Anwendungen bei IGCC-Kraftwerken liegen jedoch zwischen 2 und 10 ppmv [Pre07]. Für ein IGCC-Kraftwerk mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung ist daher im Vergleich zum Kraftwerk in Puertollano von etwas geringeren auf das Rauchgasnormvolumen bezogenen SO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Rauchgas auszugehen. Aufgrund des geringeren Wirkungsgrades infolge der CO<sub>2</sub>-Abscheidung sind jedoch höhere auf die produzierte Strommenge bezogene SO<sub>x</sub>-Emissionen zu erwarten. Somit entsprechen die Angaben der Studien Zielgrößen, die nur durch deutliche Anhebungen der Entschwefelungsgrade in noch nicht bestätigte Grenzbereiche der kommerziell verfügbaren Verfahren erreichbar wären.

Die auf das Rauchgasnormvolumen bezogenen SO<sub>x</sub>-Emissionen des Kraftwerkes in Puertollano sind beim Betrieb mit Erdgas deutlich geringer als beim Betrieb mit Synthesegas. Dies ist auf den geringeren Schwefelgehalt des Erdgases zurückzuführen.

### **6.3.2 Stickoxide**

Die NO<sub>x</sub>-Konzentration im Rauchgas ist abhängig von den Verbrennungsbedingungen in der Brennkammer der Gasturbinenanlage. Der überwiegende Anteil der Emissionen wird durch thermisches NO<sub>x</sub> verursacht. Aufgrund der Verbrennungseigenschaften von wasserstoffreichen Gasen sind höhere Temperaturspitzen während des Verbrennungsvorganges und damit höhere NO<sub>x</sub>-Emissionen als bei vergleichbaren erdgasbefeuerten Gasturbinenanlagen gleicher Turbineneintrittstemperatur zu erwarten.

ten. Zur Reduzierung der Temperaturspitzen während der Verbrennung und damit zur Reduzierung der auf das Rauchgasnormvolumen bezogenen  $\text{NO}_x$ -Emissionen wird  $\text{N}_2$  (verfügbar aus der Luftzerlegungsanlage) oder  $\text{H}_2\text{O}$  in das Synthesegas oder in der Brennkammer beigemischt. Alternativ oder zusätzlich kann eine Absenkung der Turbineneintrittstemperatur erfolgen. Diese  $\text{NO}_x$ -Minderungsmaßnahmen wirken sich allerdings negativ auf den Gesamtwirkungsgrad der Anlage aus. Restmengen von  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$  und weiteren stickstoffhaltigen Spezies im Synthesegas werden abhängig von den Bedingungen in der Brennkammer fast vollständig zu Anteilen von  $\text{NO}_x$  oder  $\text{N}_2$  umgewandelt. Die  $\text{HCN}$ -Konzentration im Synthesegas des Kraftwerkes in Puertollano liegt z. B. unterhalb der Nachweisgrenze [Pen09].

Im Rahmen der durchgeführten Literaturrecherche konnten die folgenden Werte für ausgeführte IGCC-Kraftwerke ohne  $\text{CO}_2$ -Abscheidung gefunden werden und sollen als Anhaltspunkt für die zu erwartenden Emissionen aus IGCC-Kraftwerken mit  $\text{CO}_2$ -Abscheidung dienen. In den Quellen ist nicht immer eindeutig angegeben, ob es sich um  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NO}_x$  angegeben als  $\text{NO}_2$  handelt. Es wird vermutet, dass es sich um  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  angegeben als  $\text{NO}_2$  handelt.

- Standort Puertollano (alle trocken bei 15 %  $\text{O}_2$ ):  
Auslegungswert Synthesegas: **60  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$**  [Cas07],  
**400  $\text{g}/\text{MWh}_{\text{el}}$**  [Rat02] entspricht **60  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$** ,  
Durchschnittswert Synthesegas 2006: **54,4  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$**  [Cas07],  
Durchschnittswert Erdgas 2006: **89,5  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$**  [Cas07],  
Durchschnittswert Synthesegas 2007: **58,2  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$**  [WBC08],  
Durchschnittswert Erdgas 2007: **82,7  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$**  [WBC08],  
Durchschnittswert Synthesegas 2008: **58,6  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$**  [Pen09].  
Durchschnittswert Erdgas 2008: **81,6  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$**  [Pen09].  
Grenzwert Synthesegas: **80  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$**  [Pen09]  
Grenzwert Erdgas: **100  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$**  [Pen09]
- Standort Buggenum:  
**318  $\text{g}/\text{MWh}_{\text{el}}$**  [Rat02],  
**< 10 ppm, tr. bei 15 %  $\text{O}_2$**  [Han02], entspricht in etwa **21  $\text{mg}/\text{m}_{\text{i.N.}}^3$** ,  
**16,1  $\text{mg}/\text{m}^3$**  ohne Angabe des Bezugszustandes [Kan02]
- Standort Polk Power Station: **390  $\text{g}/\text{MWh}_{\text{el}}$**  [Rat02]

- Standort Wabash River: **494 g/MWh<sub>el</sub>, 25 ppmv, tr. bei 15 % O<sub>2</sub>** [Rat02] entspricht in etwa **51 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>, tr. bei 15 % O<sub>2</sub>**

Die nachfolgend aufgeführten NO<sub>x</sub>-Werte entstammen Studien, die IGCC-Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung zugrunde legen und werden mit den NO<sub>x</sub>-Werten aus oben aufgeführten existierenden Anlagen auf Plausibilität geprüft:

- Studie: **100 g/MWh<sub>el</sub>** [Rub07]
- Studie: **50 - 74 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup> bei 15 % O<sub>2</sub>** [Fos03], (hierin IGCC ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung **30 - 80 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup> bei 15 % O<sub>2</sub>)**
- Studie: **354 g/MWh<sub>el, netto</sub>, 15 ppmv, tr. bei 15 % O<sub>2</sub>** [EPR06] entspricht in etwa **31 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>, tr. bei 15 % O<sub>2</sub>**

Der in [Rat02] für das Kraftwerk in Puertollano angegebene Wert von 400 g/MWh<sub>el</sub> NO<sub>x</sub> entspricht laut Betreiber dem Auslegungswert der Anlage und nicht den tatsächlichen Emissionen wie aus [Cas07] zu entnehmen ist. Ob die Werte von [Rat02] für die Anlagen in Buggenum, Polk Power Station und Wabash River ebenfalls dem jeweiligen Auslegungswert oder den tatsächlichen Emissionen entsprechen, ist nicht bekannt.

Die angegebenen NO<sub>x</sub>-Werte für die bestehenden Anlagen ohne Abscheidung von CO<sub>2</sub> unterscheiden sich zum Teil erheblich. So wird für die Anlage in Puertollano von um den Faktor 2,8 größeren auf das Rauchgasnormvolumen bezogenen NO<sub>x</sub>-Emissionen im Vergleich zu dem Kraftwerk in Buggenum berichtet. Zum Teil lässt sich dies auf Unterschiede in den zum Einsatz kommenden Gasturbinenanlagen zurückführen.

Die in der Studie von Foster Wheeler [Fos03] angegebenen Rauchgaskonzentrationswerte liegen deutlich über den Messwerten der Anlage in Buggenum. Die Messwerte der Anlage in Puertollano (siehe oben) liegen im unteren Bereich der Studie von Foster Wheeler. In der Studie [Fos03; S. 679] wird die Annahme getroffen, dass durch den Einsatz von Low-NO<sub>x</sub>-Brennern ab dem Jahr 2020 beim Betrieb mit H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas NO<sub>x</sub>-Emissionen von 25 ppmv, tr. (entspricht 51 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>) erreicht werden könnten. Belastbare Aussagen, mit welchen zusätzlichen Wirkungsgradverlusten diese Werte erreicht werden können, sind nicht verfügbar. Die Studie gibt weiterhin die Notwendigkeit des Einsatzes der SCR-DeNO<sub>x</sub>-Technologie im Ab-



hitzedampferzeuger an, wenn die Emissionswerte darüber hinaus abgesenkt werden sollen.

Bei unveränderter  $\text{NO}_x$ -Konzentration im feuchten Rauchgas<sup>2</sup> sind hingegen wegen des Gesamtwirkungsgradverlustes bei Anwendung der  $\text{CO}_2$ -Abscheidungstechnologie die auf die produzierte Strommenge bezogenen  $\text{NO}_x$ -Emissionen gegenüber einem IGCC-Kraftwerk ohne Abscheidung von  $\text{CO}_2$  höher. Alleine mit dieser stark vereinfachenden Betrachtung können die Angaben, insbesondere der Studie [Rub07], bzgl. der  $\text{NO}_x$ -Emissionen bezogen auf die produzierte Strommenge als nicht plausibel identifiziert werden.

Die in der Studie [EPR06] angegebenen Werte für ein IGCC-Kraftwerk mit  $\text{CO}_2$ -Abscheidung sind gegenüber [Fos03] in etwa halbiert und liegen über denen der ausgeführten IGCC-Anlage ohne  $\text{CO}_2$ -Abscheidung in Buggenum, jedoch unterhalb derjenigen aus Puertollano. Angaben, mit welchen technischen Maßnahmen diese Werte zu erreichen sind, werden in [EPR06] nicht gemacht; somit ist die Gültigkeit dieser Werte als Basis für die Festlegung neuer Grenzwerte zu hinterfragen. Werden die in [EPR06] zusätzlich angegebenen, auf die Strommenge bezogenen  $\text{NO}_x$ -Emissionen mit den in [Rat02] angegebenen Auslegungswerten von Puertollano und Buggenum verglichen, so erscheinen diese aufgrund der Wirkungsgradeinbuße infolge der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung und vor dem Hintergrund der erschwerten  $\text{NO}_x$ -armen Verbrennung  $\text{H}_2$ -reicher Synthesegase ebenfalls als fragwürdig.

Die Studie [Rub07] geht von noch geringeren auf die Strommenge bezogenen  $\text{NO}_x$ -Emissionen aus. Bei vergleichbaren Wirkungsgraden müsste so die  $\text{NO}_x$ -Rauchgaskonzentration um mehr als den Faktor 3 (gegenüber [EPR06]) verringert werden, sodass sich ein Wert von  $< 10 \text{ mg/m}_{i,N}^3$  bzw.  $< 5 \text{ ppm}$  im trockenen Rauchgas bei einem Bezugssauerstoffgehalt von 15 %  $\text{O}_2$  ergibt. Durch welche Maßnahmen dies erreicht werden soll, wird dabei nicht angegeben. Der in der Studie angegebene Wert erscheint daher als nicht plausibel. Ob diese Werte durch Anwendung

---

<sup>2</sup> Der Bezug wurde bei dieser Betrachtung gewählt, um den Einfluss der geänderten Rauchgaszusammensetzungen der IGCC-Kraftwerke sowohl mit als auch ohne  $\text{CO}_2$ -Abscheidung möglichst gering zu halten. Beim IGCC-Kraftwerk mit  $\text{CO}_2$ -Abscheidung liegt aufgrund der wasserstoffreichen Brenngase ein erhöhter Wasseranteil im Rauchgas vor.

von sekundären Entstickungsmaßnahmen wie beispielsweise eine SCR-DeNO<sub>x</sub> wirtschaftlich erreichbar wären, ist zu prüfen.

Die auf das Rauchgasnormvolumen bezogenen NO<sub>x</sub>-Emissionen des Kraftwerkes in Puertollano sind beim Betrieb mit Erdgas höher als beim Betrieb mit Synthesegas. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei dieser Anlage um ein Synthesegas mit hohem CO-Anteil handelt. Ein Synthesegas mit hohem CO-Anteil verursacht bei vergleichbaren Verbrennungsbedingungen aufgrund der Verbrennungseigenschaften weniger NO<sub>x</sub> als ein Synthesegas mit hohem H<sub>2</sub>-Anteil, wie es bei den IGCC-Anlagen mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung auftritt.

Von Siemens wurden Versuche an Gasturbinenbrenner für den Anlagentyp SGT6-5000F mit wasserstoffreichen Gasen (bis zu 73 Vol.-%) und Synthesegasen durchgeführt. Die Bandbreite der untersuchten Gaszusammensetzungen ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Bandbreite der von Siemens untersuchten Zusammensetzungen des Brenngases [Bro07].

Vol.-%	Synthesegas		H <sub>2</sub>	
	min.	max.	min.	max.
H <sub>2</sub>	11 %	22 %	30 %	73 %
CO	21 %	34 %	0 %	46 %
CO <sub>2</sub>	1 %	11 %	0 %	14 %
CH <sub>4</sub>	0 %	4 %	0 %	5 %
N <sub>2</sub>	5 %	41 %	0 %	60 %
H <sub>2</sub> O	0 %	57 %	0 %	57 %

Die Versuchsergebnisse haben laut Siemens gezeigt, dass die NO<sub>x</sub>-Emissionen sowohl für Synthesegas als auch für Wasserstoff weniger als 15 ppm betragen [Bro07]. Eine Angabe über den Bezugszustand (Restsauerstoffgehalt und Feuchte) wird nicht gemacht.

Von General Electric (GE) wurden Versuche an Gasturbinenbrennern mit wasserstoffreichen Gasen (bis zu 90 Vol.-%) durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss des Wasserstoffgehaltes des Brenngases und der Dampfbeimischung ins Brenngas auf die NO<sub>x</sub>-Emissionen untersucht. Tendenziell steigen die NO<sub>x</sub>-Emissionen mit größer werdendem Wasserstoffanteil und sinken mit steigender Dampfbeimischung (gering-

ster berichteter Wert: 20 ppmv, tr. bei 15 % O<sub>2</sub>). Laut GE haben die Versuche gezeigt, dass die Verbrennung von wasserstoffreichen Gasen unter Beibehaltung niedriger NO<sub>x</sub>-Emissionen möglich ist, jedoch mit höheren Kosten verbunden ist [Tod01].

Das U.S. Department of Energy beabsichtigt im Rahmen seines *Fossil Energy Turbine Program* die Weiterentwicklung von wasserstoffbefeuerten Gasturbinenanlagen für IGCC-Kraftwerke mit Abscheidung von CO<sub>2</sub>. Das Ziel ist, die NO<sub>x</sub>-Emissionen auf 2 ppm bei einem Bezugssauerstoffgehalt von 15 % O<sub>2</sub> zu senken [Str06a].

### 6.3.3 Kohlenmonoxid

Die CO-Konzentration im Rauchgas ist abhängig von der Synthesegaszusammensetzung und den Bedingungen in der Brennkammer der Gasturbinenanlage. Je höher der CO- bzw. Kohlenstoffgehalt des Synthesegases ist, desto mehr CO wird in der Regel emittiert. Aufgrund des CO-Shiftes ist der CO-Gehalt im Synthesegas bei IGCC-Kraftwerken mit Abscheidung von CO<sub>2</sub> wesentlich geringer als der von Anlagen ohne Abscheidung von CO<sub>2</sub>.

Im Rahmen der durchgeführten Literaturrecherche konnte der folgende Wert für ausgeführte IGCC-Kraftwerke ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung gefunden werden und soll als Anhaltspunkt für die zu erwartenden Emissionen aus IGCC-Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung dienen:

- Standort Buggenum: **< 1 mg/m<sup>3</sup>** ohne Angabe des Bezugszustandes [Kan02]

Die nachfolgend aufgeführten CO-Werte entstammen Studien, die IGCC-Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung zugrunde legen und werden mit dem CO-Wert aus oben aufgeführter existierenden Anlagen auf Plausibilität geprüft:

- Studie: **203 g/MWh<sub>el, netto</sub>, 25 ppmv, tr.** [EPR06] entspricht **31 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>**
- Studie: **31 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup> bei einem Bezugssauerstoffgehalt von 15 % O<sub>2</sub>** [Fos03]

Obwohl das Synthesegas der Anlage in Buggenum einen höheren CO-Gehalt (24,8 Vol.-% [Han02]) aufweist, als das Synthesegas der Anlagen in den Studien (< 4 Vol.-% [Fos09, S. 242]), wird für die Anlage in Buggenum eine geringere CO-Konzentration im Rauchgas angegeben (welche vermutlich an der Nachweisgrenze der eingesetzten Messtechnik liegt). In der Studie des EPRI [EPR06] wird darauf hin-

gewiesen, dass die tatsächlichen CO-Emissionen geringer sein werden, als der in der Studie angegebene Wert. Dies wird von den Autoren der Studie [EPR06] durch die fehlende Kenntnis bei der Vorausberechnung der CO-Emissionen bei der Verwendung von H<sub>2</sub>-reichen Brenngasen begründet. Die in den Studien angegebenen Werte erscheinen daher als nicht plausibel.

Bei den in Abschnitt 6.3.2 beschriebenen Versuchen von Siemens wurden sowohl für Wasserstoff als auch für Synthesegas CO-Emissionen von weniger als 10 ppm gemessen [Bro07]. Dabei waren die CO-Emissionen bei höheren Wasserstoffgehalten wesentlich geringer als beim Einsatz von Erdgas. Eine Angabe über den Bezugszustand (Restsauerstoffgehalt und Feuchte) wird nicht gemacht.

Bei den in Abschnitt 6.3.2 beschriebenen Versuchen von GE wurden 10 ppmv CO im trockenen Abgas bei einem Bezugssauerstoffgehalt von 15 % O<sub>2</sub> sicher unterschritten.

#### **6.3.4 Staub**

Die staubförmigen Emissionen sind abhängig von der Synthesegasaufbereitung sowie von der Staubbeladung der Umgebungsluft und deren Konditionierung im Ansaugluftsystem des Verdichters der Gasturbinenanlage (Filtereinrichtungen). Staub kann sowohl über das Synthesegas (in Form von Flugasche) als auch aus der Umgebung über die angesaugte Verbrennungsluft in die Gasturbinenanlage gelangen und anschließend in die Atmosphäre emittiert werden.

Im Rahmen der durchgeführten Literaturrecherche konnten die folgenden Staubwerte für ausgeführte IGCC-Kraftwerke ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung gefunden werden und sollen als Anhaltspunkt für die zu erwartenden Staub-Emissionen aus IGCC-Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung dienen:

- Standort Puertollano (alle trocken bei 15 % O<sub>2</sub>):  
**20 g/MWh<sub>el</sub>** [Rat02] entspricht **3 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>**,  
Durchschnittswert Synthesegas 2006: **0,16 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Cas07],  
Durchschnittswert Erdgas 2006: **0,2 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Cas07],  
Durchschnittswert Synthesegas 2007: **0,17 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [WBC08],  
Durchschnittswert Erdgas 2007: **0,44 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [WBC08],

Durchschnittswert Synthesegas 2008: **0,004 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** (vermutlich falsche Angabe in der Quelle) [Pen09]

Durchschnittswert Erdgas 2008: **0,32 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Pen09]

Grenzwert Synthesegas: **2 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Pen09],

Grenzwert Erdgas: **1,7 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup>** [Pen09],

- Standort Buggenum:  
< **1 mg/m<sup>3</sup>** ohne Angabe des Bezugszustandes [Kan02],  
**4,5 g/MWh<sub>el</sub>** [Rat02]

Die nachfolgend aufgeführten Staub-Werte entstammen Studien, die IGCC-Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung zugrunde legen und werden mit den Werten aus oben aufgeführten existierenden Anlagen auf Plausibilität geprüft:

- Studie: **5 mg/m<sub>i.N.</sub><sup>3</sup> bei 15 % O<sub>2</sub>** [Fos03]
- Studie: **40,8 g/MWh<sub>el, netto</sub>** [EPR06]

Der in [Rat02] angegebene Wert von 20 g/MWh<sub>el</sub> für die Anlage in Puertollano entspricht laut Betreiber dem Auslegungswert der Anlage und nicht den tatsächlichen Emissionen [Cas07]. Ob der Wert von [Rat02] für die Anlage in Buggenum dem Auslegungswert oder den tatsächlichen Emissionen entspricht, ist daher zu prüfen.

Die Studien berichten von höheren Staubemissionen bei IGCC-Kraftwerken mit Abscheidung von CO<sub>2</sub> als bei den bestehenden IGCC-Kraftwerken ohne Abscheidung von CO<sub>2</sub> gemessenen, bezogen sowohl auf die produzierte Strommenge als auch auf das Rauchgasnormvolumen. Im Kraftwerk Puertollano wurden dagegen beim Betrieb mit Synthesegas geringfügig kleinere Staubemissionen bezogen auf das Rauchgasnormvolumen als beim Betrieb mit Erdgas gemessen. Die Studienergebnisse entsprechen somit nicht den bisherigen Erfahrungen der ausgeführten Anlagen ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung.

Aufgrund der zur Reinigung und zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung notwendigen nassen Reinigungsverfahren für das Synthesegas und der damit verbundenen Entstaubung des Gases sind entgegen den Studien ähnliche Staubemissionen bezogen auf das Rauchgasnormvolumen wie bei den bestehenden IGCC-Kraftwerken zu erwarten. Es kann vermutet werden, dass die in den Studien angegebenen Emissionswerte aus

technischen Anforderungen der Gasturbinenanlagen oder aus örtlichen Emissionsgrenzwerten resultieren.

### 6.3.5 Sonstiges

Im Rahmen der durchgeführten Literaturrecherche konnten die folgenden Werte für ausgeführte IGCC-Kraftwerke ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung gefunden werden und sollen als Anhaltspunkt für die zu erwartenden Emissionen aus IGCC-Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung dienen:

- HF: Standort Buggenum: **< 0,05 mg/m<sup>3</sup>** [Kan02], Angabe ohne Bezugszustand.
- HCl: Standort Buggenum: **< 0,05 mg/m<sup>3</sup>** [Kan02], Angabe ohne Bezugszustand.
- Schwermetalle: Standort Buggenum: **< 0,071 mg/m<sup>3</sup>** wovon 0,0002 mg/m<sup>3</sup> auf Quecksilber und 0,0001 mg/m<sup>3</sup> auf Cadmium entfallen [Kan02], Angaben ohne Bezugszustand.

Die nachfolgend aufgeführten Werte entstammen Studien, die IGCC-Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung zugrunde legen und werden mit den Werten aus oben aufgeführten existierenden Anlagen auf Plausibilität geprüft:

- Studie: Hg: **0,0045 g/MWh<sub>el, netto</sub>** [EPR06]

Die Hg-Emissionen der Studie [EPR06] wurden für einen Brennstoff mit einem Hg-Gehalt von 0,091 ppm unter der Annahme, dass 10 % des Quecksilbers mit dem Rauchgas emittiert werden, ermittelt. Diese Annahme bleibt unbegründet, somit ist fraglich, ob die Annahme zutreffend ist.

Da die Werte aus [Kan02] für die Anlage in Buggenum als Maximalwerte aufgeführt sind, ist es nicht eindeutig, ob es sich um typische Bereiche erreichter Messwerte handelt oder ob die Werte unterhalb der Nachweisgrenze des eingesetzten Messverfahrens lagen. Die angegebenen Werte sind daher nicht repräsentativ, bezeichnen aber die zu erwartende Obergrenze für die Schadstoffkonzentrationen unter vergleichbaren Randbedingungen.

## 6.4 Abgeschiedener CO<sub>2</sub>-Strom

Die Zusammensetzung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Stromes ist abhängig vom eingesetzten CO<sub>2</sub>-Abscheidungsverfahren (z.B. Purisol<sup>®</sup>, Rectisol<sup>®</sup>, Selexol<sup>™</sup>, etc.) und von der Auslegung des Prozesses. In Tabelle 11 sind die Zusammensetzungen des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Stromes aus unterschiedlichen Studien dargestellt.

Da der Einsatz einer physikalischen Wäsche in einem IGCC-Kraftwerk mit Abscheidung von CO<sub>2</sub> am naheliegendsten ist, werden die nachfolgenden Ausführungen auf diese Wäschen beschränkt. Prinzipiell ist jedoch auch der Einsatz anderer Waschverfahren möglich. Den hier aufgezählten herstelleraufspezifischen Waschprozessen sind chemisch inerte Eigenschaften des Waschmittels gemein. Es sind somit keine Zerfallsprodukte, weder im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom noch im Synthesegas, zu erwarten.

Ob und in welchen Mengen Korrosionsinhibitoren, Antifouling oder Entschäumer dem Waschmittel zu dosiert werden, ist zurzeit nicht bekannt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass solche Stoffe eingesetzt werden und in den abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom oder das Brenngas gelangen. Diesbezüglich besteht weiterer Klärungsbedarf.

Bei den physikalischen Wäschen sind große Mengen Lösungsmittel am Kraftwerksstandort im Einsatz. Je nach Größe der Anlage können dies mehrere 100 Tonnen sein. Die Menge ist jedoch stark abhängig von dem eingesetzten Lösungsmittel, seinen Eigenschaften und der Prozessauslegung.

### 6.4.1 Purisol<sup>®</sup>

Als Lösungsmittel wird N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) mit der Summenformel C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO eingesetzt. CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, HCN, NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> können absorbiert werden. Im Brenngas kann ein H<sub>2</sub>S-Gehalt von bis zu wenigen ppm erreicht werden [Lur09a]. Über weitere umweltrelevante Emissionen sind in der Literatur keine Angaben zu finden, sodass noch weiterer Klärungsbedarf besteht.

Tabelle 11: Begleitstoffe im abgetrennten CO<sub>2</sub>-Strom bei IGCC Kraftwerken.

Quelle	[Fos03] S. 243	[Fos03] S. 486	[Kun09] (2)	[EPR06] S. 155	[Anh04] (3)
Wäsche	Selexol™	Selexol™	Rectisol®	Selexol™	Selexol™
Komp.	vor Verdichter	vor Verdichter	k.A.	nach Verdichter	vor Verdichter
CO <sub>2</sub>	97,69 Vol.-%	97,12 Vol.-%	99,96–99,98 Vol.-%	99,56 Mol-%	97,12 Vol.-%
N <sub>2</sub>	0,06 Vol.-%	0,55 Vol.-%	< 1 – 8 ppm	218 ppm	0,55 Vol.-%
O <sub>2</sub>	0,00 Vol.-%	0,00 Vol.-%	< 0,1 – 4 ppm	0,00 Mol-%	0,00 Vol.-%
Ar	0,03 Vol.-%	0,05 Vol.-%	16 – 150 ppm	78 ppm	0,05 Vol.-%
H <sub>2</sub> O	0,28 Vol.-%	0,30 Vol.-%	< 1 – 8 ppm	0,00 Mol-%	0,30 Vol.-%
H <sub>2</sub>	1,74 Vol.-%	1,80 Vol.-%	1 – 17 ppm	3.790 ppm	1,80 Vol.-%
H <sub>2</sub> S	0,01 Vol.-%	0,01 Vol.-%	< 1 – 18 ppm	16 ppm	} 0,01 Vol.-%
COS	0,00 Vol.-%	0,01 Vol.-%	-	8 ppm	
CH <sub>4</sub>	0,00 Vol.-%	0,00 Vol.-%	< 1 ppm	4 ppm	0,00 Vol.-%
CO	0,19 Vol.-%	0,17 Vol.-%	2 – 3 ppm	280 ppm	0,17 Vol.-%

- (2) In [Kun09] werden als Begleitstoffe zusätzlich 0 – 5 ppm NO<sub>x</sub> und 193 – 207 ppm CH<sub>3</sub>OH (eingesetztes Waschmittel) genannt.
- (3) In [Anh04] werden als Begleitstoffe zusätzlich 30 ppm NH<sub>3</sub>, < 1 ppm Staub und 220 ppm Alkanthiole genannt.



### 6.4.2 Selexol™

Selexol™ ist eine Mischung aus Dimethylethern mit der Summenformel  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$  mit  $n = 3 - 9$ . Laut Hersteller ist das Lösungsmittel chemisch inert und unterliegt keiner Degradation [UOP07]. Fouling (Belagbildung) und Foaming (Schaumbildung) treten nach Herstellerangaben nicht auf [Dow04]. Es ist bekannt, dass vor allem die kurzkettigen Dimethylether im Laufe der Betriebszeit aufgrund ihres geringeren Dampfdruckes die Systemgrenzen schneller verlassen als die langkettigen. In der Studie von Foster Wheeler [Fos03] wird von Lösungsmittelverlusten von  $85 - 130 \text{ m}^3$  pro Jahr berichtet. Es ist davon auszugehen, dass die Restmengen im Synthesegas, abhängig von den Bedingungen in der Brennkammer, fast vollständig zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  umgewandelt werden. Selexol besitzt eine geringe Flüchtigkeit, ist mit Wasser mischbar, biologisch abbaubar und kann in Kläranlagen aus Wasser entfernt werden [Dow09].

### 6.4.3 Rectisol®

Als Lösungsmittel wird tiefkaltes Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) eingesetzt. Die Absorption erfolgt bei Drücken von 30 bis 60 bar und bei Temperaturen von etwa  $-40^\circ\text{C}$  bis  $-60^\circ\text{C}$ . Das Lösungsmittel ist nicht korrosiv und unterliegt keiner Degradation [Lur09]. Methanol kann in Spuren sowohl im Synthesegas als auch im abgeschiedenen  $\text{CO}_2$ -Strom enthalten sein. Es ist davon auszugehen, dass die Restmengen im Synthesegas, abhängig von den Bedingungen in der Brennkammer, fast vollständig zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  umgewandelt werden. Der Wassergehalt des abgeschiedenen  $\text{CO}_2$  ist aufgrund der geringen Prozesstemperaturen sehr gering (geringer als bei den Verfahren in Abschnitt 6.4.2 und 6.4.1). Der Schwefel- ( $\text{COS}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ), der Methan- und der Kohlenmonoxid-Gehalt des abgetrennten  $\text{CO}_2$  kann durch die Wahl des Vergasers und die Auslegung des Waschprozesses beeinflusst werden. In Tabelle 12 sind typische und mögliche Zusammensetzungen des abgeschiedenen  $\text{CO}_2$ -Stromes dargestellt.

Die in [Kun09] angegebene Zusammensetzung wurde im Rahmen des Projektes HotVeGas ermittelt. Die Absorption erfolgt bei  $-60^\circ\text{C}$ . Nach der Abscheidung liegen zwei  $\text{CO}_2$ -Ströme auf unterschiedlichen Druckniveaus vor (0,8 bar und 2,5 bar). Die anschließende Verdichtung erfolgt achtstufig mit Zwischenkühlung auf  $40^\circ\text{C}$ . Die Reinheit des dem Vergaser zugeführten Sauerstoffes beträgt 98 %. Die Schwefelge-

winnung erfolgt in einer Oxy-Claus Anlage. Es werden drei Varianten der Tail-Gas Nachbehandlung untersucht: (a) Eine weitere Reinigung des Tail-Gases in einer Sulfreen-Anlage, (b) die Rückführung des Tail-Gases ins Synthesegas vor der Wäsche und (c) die Trocknung und Vermischung des Tail-Gases mit dem CO<sub>2</sub>-Strom nach der Wäsche. Durch die Beimischung bzw. Rezirkulation von Tail-Gas gelangen geringe Mengen NO<sub>x</sub> und O<sub>2</sub> in den CO<sub>2</sub>-Strom.

Tabelle 12: Begleitstoffe im abgetrennten CO<sub>2</sub>-Strom bei IGCC-Kraftwerken mit einer Rectisol® Wäsche zur Abscheidung von CO<sub>2</sub>.

Komp.	möglich [Pre07]	typisch [Pre07]
Druck	1,7 – 3,3 bar (a)	1,2 / 3,2 bar (a)
Temperatur	k. A.	k. A.
CO <sub>2</sub>	> 98,5 Mol-%	> 95 Mol-%
N <sub>2</sub>	k. A.	< 4 Mol-%
O <sub>2</sub>	k. A.	k. A.
Ar	k. A.	k. A.
H <sub>2</sub> O	< 1 ppmv	< 1 ppmv
H <sub>2</sub>	k. A.	k. A.
H <sub>2</sub> S + COS	2 – 10 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>	5 – 50 mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>
CH <sub>4</sub>	k. A.	k. A.
CO	k. A.	k. A.
Methanol	20 – 200 ppmv (4)	100 – 200 ppmv

(4) Mit einer zusätzlichen Wasser-Waschkolonne kann ein Wert von 20 vppm erreicht werden.

## 6.5 Brennstofftrocknung / -mahlung

Die Brennstofftrocknung bzw. Mahlung wird sich bei IGCC-Kraftwerken mit Abscheidung von CO<sub>2</sub> nicht wesentlich von der bei IGCC-Kraftwerken ohne Abscheidung von CO<sub>2</sub> unterscheiden. Es können Brüden und Brennstoffstaub emittiert werden. Die Zusammensetzung ist abhängig vom eingesetzten Brennstoff und von den Bedingungen der Aufbereitung. Je nach gewähltem Aufbereitungsverfahren können z. B. bei der Trocknungsgaserzeugung zur Durchführung der konventionellen Mahltrocknung evtl. zusätzlich die klassischen Schadstoffe (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> und CO) in Abhängigkeit vom dafür gewählten Brennstoff zur Trocknungsgaserzeugung enthalten sein.

Wird bei der Verwendung von Braunkohle eine Wirbelschicht-Trocknungs-Anlage (WTA) mit interner Abwärmenutzung eingesetzt, können geringe Mengen Brüden in die Atmosphäre abgegeben werden. Das in der WTA aus der Kohle entfernte Wasser kann gereinigt und beispielsweise dem Kühlkreislauf des Kraftwerkes als Zusatzwasser zugeführt werden [RWE06].

## **6.6 Abwasser**

Zu behandelndes Abwasser fällt an unterschiedlichen Stellen des Kraftwerksprozesses an und kann nach einer Aufbereitung wieder in diesem verwendet werden. Laut Ratafia-Brown sind alle zur Abwasseraufbereitung bei IGCC-Kraftwerken notwendigen Verfahren kommerziell verfügbar und werden bereits in anderen Industriezweigen wie z. B. Chemie, Papier und Stahl eingesetzt [Rat02].

Laut Hersteller- und Betreiberangaben [Ges09] kann das anfallende Wasser in entsprechenden herkömmlichen Abwasserreinigungsprozessen auf vorflutgerechte Qualität aufbereitet werden.

### **6.6.1 Synthesegasaufbereitung**

Bei dem Einsatz von Venturi-Wäschern zur Synthesegasaufbereitung werden HCl, HF, HCN und NH<sub>3</sub> sowie Restpartikel, welche nicht vollständig in der vorgeschalteten Hauptentstaubungsstufe abgetrennt wurden, zum überwiegenden Teil aus dem Synthesegas entfernt und sind damit im Abwasser des Wäschers enthalten [Kor06].

### **6.6.2 Waschverfahren**

Wasser fällt bei allen physikalischen Wäschen aufgrund des nahezu wassergesättigten Zustandes und des Temperaturunterschiedes zwischen Gaseintritt und Gasaustritt an.

### **6.6.3 CO<sub>2</sub>-Verdichtung**

Prinzipiell gelten die gleichen Zusammenhänge wie bei der Post Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung (Abschnitt 4.6). Befindet sich Wasser im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom, so kann es bei der Verdichtung auskondensieren. Komponenten mit hoher Wasserlöslichkeit oder höheren Siedepunkten als CO<sub>2</sub> können zusammen mit dem Wasser abgeschieden werden. Ebenso wird sich ein geringer Anteil CO<sub>2</sub> im Wasser lösen.

## 6.7 Filter

Je nach gewähltem Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung können Filter zur Aufbereitung des Lösungsmittels eingesetzt werden. Beispielsweise können Metallsulfide und Partikel aus dem Lösungsmittel einer Selexol<sup>TM</sup> Wäsche entfernt werden [Cla09]. Welche Filtersysteme in zukünftigen Anlagen eingesetzt werden und welche Rückstände ggf. zu erwarten sind, bedarf weiterer Klärung.

## 6.8 Fazit

Die entstehenden Nebenprodukte wie Schlacke, Asche und Schwefel aus IGCC-Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung werden voraussichtlich keine Änderungen im Vergleich zu IGCC-Kraftwerken ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung aufweisen und weiter verwertbar sein. Die SO<sub>x</sub>-, CO- und insbesondere Staub-Emissionen werden voraussichtlich geringer als bei konventionellen Kohlekraftwerken sein. Die NO<sub>x</sub>-Emissionen bezogen auf das Rauchgasnormvolumen werden im Vergleich zu Gasturbinenanlagen (IGCC oder mit Erdgas befeuert) in etwa konstant bleiben. Über die mögliche Emission von Schwermetallen ist zurzeit noch keine Aussage möglich. Die im Prozess anfallenden Abwässer können aller Voraussicht nach mit kommerziell verfügbaren Verfahren auf vorflutgerechte Qualität aufbereitet werden oder direkt im Kraftwerksprozess verwendet werden.

Da jedoch noch keinerlei praktische Erfahrungen mit IGCC-Kraftwerken mit Abscheidung von CO<sub>2</sub> existieren, können keine belastbaren quantitativen Aussagen gemacht werden.

## 7 Vorschlag für ein Messprogramm

Im folgenden Abschnitt wird der Vorschlag für ein Messprogramm an noch zu bestimmenden Pilot- und Demoanlagen beschrieben. Da der jeweilige Aufbau der Anlagen noch nicht bekannt ist, muss das Messprogramm zu einem späteren Zeitpunkt ggf. an die jeweilige Anlage und die dortigen Gegebenheiten angepasst werden. Das vorgeschlagene Messprogramm ist für den normalen Betrieb der Pilot- und Demoanlagen ausgelegt. Unregelmäßigkeiten, wie z. B. Leckagen, werden nicht berücksichtigt. Zunächst werden allgemeine Randbedingungen für das Messprogramm genannt, anschließend wird auf die drei Technologierouten eingegangen. Das Messprogramm für Abwasser ist für alle drei Routen identisch und wird in einem separaten Abschnitt erläutert.

### 7.1 Allgemeine Randbedingungen

- Die durchführende Messstelle soll nach § 26 BImSchG oder nach dem *Eco Management and Audit Scheme* (EMAS) zertifiziert sein.
- Die Messungen sollen gemäß den einschlägigen Normen (z. B. DIN EN 15259, DIN 38402) erfolgen.
- Die Anwendung von Messverfahren nach TA Luft wird empfohlen.
- Die Berichterstattung soll nach dem *Musterbericht Emissionen* erfolgen, z. B. [Mus09].
- Die kontinuierliche Messung ist nach der *Bundeseinheitlichen Praxis bei der Überwachung von Emissionen* [Bun09] mit der gesamten dazugehörigen Qualitätssicherung vorzunehmen.

#### 7.1.1 Abgeschiedener CO<sub>2</sub>-Strom

Die Messung der Begleitstoffe im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom hat keine emissions-technische Relevanz. Durch die messtechnische Erfassung dieser Begleitstoffe kann jedoch für einzelne Komponenten (z. B. Schwefel) eine Bilanz aufgestellt werden. Auch können die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen für andere Forschungsvorhaben von hohem Interesse sein. So ist z. B. die Kenntnis des N<sub>2</sub>-Gehaltes des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Stromes zur Bestimmung des Phasenverhaltens und weiterer Stoffstromeigenschaften (z. B. Dichte) notwendig.

### **7.1.2 Übergeordnete Messgrößen**

Um die Größe der Pilot- oder Demoanlage beurteilen zu können und um die Umrechnung auf unterschiedliche Bezugsgrößen zu ermöglichen sollen nach Möglichkeit die folgenden Größen ermittelt werden: zugeführte Brennstoffwärmeleistung, Rauchgasvolumenstrom und produzierte elektrische Leistung. Die Durchführung einer Elementaranalyse des Brennstoffes ist notwendig, wenn einzelne Komponenten bilanziert werden sollen. Für alle drei Technologierouten sind zur Bestimmung der zugeführten Brennstoffwärmeleistung der mittlere Brennstoffheizwert sowie der Brennstoffmassenstrom für alle zum dauerhaften Betrieb der Anlage eingesetzten Energieträger (bereits notwendig für den CO<sub>2</sub>-Zertifikatehandel) zu bestimmen.

Je nach Ausführung der Pilot- oder Demoanlagen werden aus technischer Sicht nicht alle Größen ermittelt werden können. So wird z. B. bei einigen Pilotanlagen mit chemischer CO<sub>2</sub>-Wäsche ein Rauchgasteilstrom eines Großkraftwerkes entnommen und durch die Pilotanlage geleitet. Die Messung des Brennstoffmassenstromes oder der elektrischen Leistung einer solchen Anlage ist nicht möglich. Als messtechnisch eindeutig zu erfassende Größe bietet sich für diesen Fall der in die Pilotanlage geleitete Rauchgasvolumenstrom an. Desweiteren müssen ggf. anfallende flüssige und feste Rückstände (z. B. Reclaimer- und Filtrerrückstände) analysiert werden

Die zu ermittelnden Messgrößen müssen somit voraussichtlichen den Gegebenheiten jeder Pilot- oder Demoanlage angepasst werden.

## **7.2 Post Combustion**

In diesem Abschnitt wird auf die Besonderheiten des Messprogramms für Pilot- und Demoanlagen mit Post Combustion Capture eingegangen. Der Fokus liegt dabei auf den nass-chemischen Rauchgaswäschen.

### **7.2.1 Messstellen und Messgrößen**

Für die Überwachung gasförmiger Emissionen an die Umgebung ist eine Messstelle am Austritt des Gasstromes an die Atmosphäre notwendig. Eine weitere Messstelle am Eintritt in die CO<sub>2</sub>-Rauchgaswäsche wäre aus Gründen zur Bilanzierung wünschenswert. Im Falle einer Mitverbrennung von Reclaimer- und Filtrerrückständen im Dampferzeuger sind zusätzlich die Auswirkungen auf die Kessel- sowie Filterasche und den REA-Gips zu untersuchen.

## **Rauchgas an die Atmosphäre**

Es sollen die in der 13. BImSchV genannten Stoffkonzentrationen bzw. Größen nach der *Bundeseinheitlichen Praxis bei der Überwachung von Emissionen* ermittelt werden. Zusätzlich sollten

- die Konzentration an CO<sub>2</sub>,
- die Konzentration der Hauptbestandteile des Lösungsmittels (z. B. MEA, DEA, TEA, NH<sub>3</sub>),
- der gesamte organische Kohlenstoff (TOC, Definition z. B. VDI 3481),
- sowie der Gehalt an möglichen Degradationsprodukten (insbesondere Hauptdegradationsprodukte, wie in Kapitel 4 beschrieben, sowie organische Substanzen wie Aldehyde, Aceton, Alkohole und Carbonsäuren)

des Gasstromes bestimmt werden.

## **Rauchgas am Eintritt in die Abscheidungsanlage**

Der Rauchgasstrom am Eintritt in die Abscheidungsanlage sollte messtechnisch erfasst werden. Somit kann für einzelne Komponenten (z. B. CO<sub>2</sub> oder Schwefel) eine Bilanz über die Pilotanlage aufgestellt werden.

Es sollen die in der 13. BImSchV genannten Stoffkonzentrationen bzw. Größen nach der *Bundeseinheitlichen Praxis bei der Überwachung von Emissionen* ermittelt werden. Zusätzlich sollen der

- CO<sub>2</sub>-Gehalt und
- NH<sub>3</sub>-Gehalt (möglicher Schlupf aus der DeNO<sub>x</sub>)

des Gasstromes bestimmt werden. Diese Messstelle entspricht der bei Großkraftwerken üblichen Emissionsmessstelle.

## **Abgeschiedener CO<sub>2</sub>-Strom**

Eine Messstelle im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom ist nicht emissionsrelevant, wird aber zum CO<sub>2</sub>-Zertifikatehandel benötigt. Sie sollte nach der CO<sub>2</sub>-Verdichtung angeordnet werden, falls in der entsprechenden Anlage eine Verdichtung ausgeführt ist. Die folgenden Größen sollen bestimmt werden:

- Druck
- Temperatur

- Volumenstrom
- Wassergehalt
- SO<sub>x</sub>-, NO<sub>x</sub>-, CO-, CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Gehalt
- evtl. N<sub>2</sub> und Ar-Gehalt
- Gehalt an Schwermetallen, insbesondere:
  - Quecksilber und seine Verbindungen
  - Cadmium und seine Verbindungen
  - Arsen und seine Verbindungen

## 7.3 Oxyfuel

In diesem Abschnitt wird auf die Besonderheiten des Messprogramms für Pilot- und Demoanlagen mit Oxyfuel-Technologie eingegangen.

### 7.3.1 Messstellen und Messgrößen

Für die Emissionsüberwachung ist eine Messstelle im Restgasstrom am Austritt an die Atmosphäre vorzusehen. Das Restgas muss eventuell vor dem Austritt an die Atmosphäre mit N<sub>2</sub> aus der LZA verdünnt werden, da je nach Betriebsweise hohe CO<sub>2</sub> Konzentrationen im Restgas auftreten können. Dies setzt voraus, dass eine Vermischung mit prozessinternem N<sub>2</sub> genehmigt wird. Aus bilanztechnischen Gründen ist eine zusätzliche Messstelle vor der CO<sub>2</sub>-Abscheidung (d. h. zwischen der letzten Rauchgasbehandlungsstufe und dem Eintritt in die CO<sub>2</sub> Aufbereitungsanlage) sinnvoll, um die Schadstofffrachten im Rauchgas zu ermitteln. Diese Messstelle kann dann gleichzeitig für einen Notkamin gelten, falls die CO<sub>2</sub>-Abscheidung ausfällt und das Rauchgas direkt an die Atmosphäre abgegeben werden muss.

An den beiden oben genannten Messstellen sollen die in der 13. BImSchV genannten Stoffkonzentrationen bzw. Größen nach der *Bundeseinheitlichen Praxis bei der Überwachung von Emissionen* ermittelt werden. Zusätzlich soll der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Gasstromes bestimmt werden.

### Feste Nebenprodukte

Die Asche- und Gipszusammensetzung soll so wie in der heutigen Praxis üblich auf die gesetzlichen Anforderungen und die der Abnehmer hin analysiert werden, um zu klären, ob die bisherige Verwertbarkeit weiterhin gegeben ist.



## Abgeschiedener CO<sub>2</sub>-Strom

Eine Messstelle im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom ist zwar nicht emissionsrelevant, wird aber wahrscheinlich zum CO<sub>2</sub>-Zertifikatehandel benötigt. Sie sollte nach der CO<sub>2</sub>-Verdichtung angeordnet werden, falls in der entsprechenden Anlage eine Verdichtung ausgeführt ist. Die folgenden Größen sollen bestimmt werden:

- Druck
- Temperatur
- Volumenstrom
- Wassergehalt
- SO<sub>x</sub>-, NO<sub>x</sub>-, CO-, CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Gehalt
- evtl. N<sub>2</sub> und Ar-Gehalt
- Gehalt an Schwermetallen, insbesondere:
  - Quecksilber und seine Verbindungen
  - Cadmium und seine Verbindungen
  - Arsen und seine Verbindungen

## 7.4 Pre Combustion

In diesem Abschnitt wird auf die Besonderheiten des Messprogramms für Pilot- und Demoanlagen auf Basis der IGCC-Technologie mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung eingegangen. In einem IGCC-Kraftwerk wird Kohle vergast, verbrannt wird aber ein wasserstoffreiches Gas. In der 13. BImSchV werden keine spezifischen Anforderungen für die Verbrennung von wasserstoffreichen Gasen definiert. Da das Gas aus Kohle erzeugt wird, sollten sich Emissionsmessungen an den bei der Kohleverbrennung entstehenden Schadstoffen (einschließlich der Schwermetalle wie z. B. Quecksilber) orientieren. Eventuelle Spuren der eingesetzten Lösungsmittel im Synthesegas werden bei normal ausgelegter Verbrennung im Rauchgas aller Voraussicht nach nicht mehr nachweisbar sein. Gleiches gilt für H<sub>2</sub>S, COS und CS<sub>2</sub>. Diese Komponenten liegen dann in ihrer höchsten Oxidationsstufe, d. h. CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> und H<sub>2</sub>O vor.

### 7.4.1 Messstellen und Messgrößen

Die Emissionsmessung sollte im Rauchgas nach dem Abhitzedampferzeuger erfolgen. Es sollen die in der 13. BImSchV genannten Stoffe für die Verbrennung von Kohle nach der *Bundeseinheitlichen Praxis bei der Überwachung von Emissionen*

gemessen werden. Zusätzlich soll der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Gasstromes bestimmt werden. Diskontinuierlich könnte der H<sub>2</sub>S-, COS- und CS<sub>2</sub>-Gehalt des Rauchgases gemessen werden, um sicher zu gehen, dass diese Stoffe vollständig verbrennen.

Emissionen aus zur Schwefelaufbereitung eingesetzten Anlagen (z. B. Clausanlage) unterliegen nicht der 13. BImSchV. Solche Anlagen sind nicht CCS-spezifisch. Sie werden z. B. in der chemischen Industrie eingesetzt und sind nach der TA-Luft zu überwachen.

Emissionen aus Anlagen zur Brennstoffaufbereitung (Aufmahlung, Trocknung) wie z. B. Brüden unterliegen nicht der 13. BImSchV. Solche Anlagen sind nicht CCS-spezifisch. Es wird vorgeschlagen, diese nach der TA-Luft zu überwachen.

### **Feste Nebenprodukte**

Die Asche- und Schlackezusammensetzungen sind zu analysieren und die mögliche Verwertung als z. B. Bauzuschlagstoff zu prüfen. Zwar hat die CO<sub>2</sub>-Abscheidung keinen Einfluss auf deren Zusammensetzung im Vergleich zu IGCC-Kraftwerken ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung, aber mangels ausreichender Erfahrungen über die Aschezusammensetzung von IGCC-Kraftwerken in Deutschland wird vorgeschlagen dies genauer zu untersuchen.

### **Abgeschiedener CO<sub>2</sub>-Strom**

Eine Messstelle im abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Strom ist zwar nicht emissionsrelevant, wird aber wahrscheinlich zum CO<sub>2</sub>-Zertifikatehandel benötigt. Sie sollte nach der CO<sub>2</sub>-Verdichtung angeordnet werden, falls in der entsprechenden Anlage eine Verdichtung ausgeführt ist. Es sind alle relevanten CO<sub>2</sub>-Teilströme, welche die Anlage als abgeschiedenes CO<sub>2</sub> verlassen, zu erfassen. Die folgenden Größen sollen bestimmt werden:

- Druck
- Temperatur
- Volumenstrom
- Wassergehalt
- H<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>S-, COS-, CO-, CO<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>OH- und CH<sub>4</sub>-Gehalt
- evtl. N<sub>2</sub> und Ar-Gehalt
- Gehalt an Schwermetallen, insbesondere:

- Quecksilber und seine Verbindungen
- Cadmium und seine Verbindungen
- Arsen und seine Verbindungen

## **7.5 Abwasser**

Das vorgeschlagene Messprogramm für die Abwässer ist für alle drei Technologierouten identisch.

### **7.5.1 Messstellen**

Üblicherweise wird die Messstelle nach der Abwasseraufbereitung angeordnet, da dies die relevante Stelle für Umwelteinflüsse darstellt. Für das vorgeschlagene Messprogramm an Pilot- und Demoanlagen wird eine Anordnung nach der Abwasseraufbereitung nicht immer zweckmäßig oder möglich sein. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass für die Abwässer aus einer Pilotanlage an einem Kraftwerksstandort eine separate Anlage zur Abwasseraufbereitung errichtet wird. Die Abwässer aus einer Pilotanlage werden voraussichtlich in der existierenden Abwasseraufbereitungsanlage des jeweiligen Standortes mit behandelt werden. Eine Messung nach dieser Aufbereitung würde jedoch keine Rückschlüsse auf die Pilotanlage zulassen.

Es wird daher vorgeschlagen, dass die Messstelle vor der Abwasseraufbereitung angeordnet wird. Durch die Messung an dieser Stelle kann ermittelt werden, welche Verunreinigungen aus dem Abwasser zu entfernen sind.

### **7.5.2 Messgrößen**

Die folgenden Größen sollen bestimmt werden:

- Temperatur
- pH-Wert
- Volumenstrom oder Massenstrom
- Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen
- Gehalt an Kohlenwasserstoffen
- Gehalt an Chlorid, Fluorid, Ammoniak, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Nitrat, Nitrid
- Gehalt an Quecksilber, Cadmium, Nickel, Blei, Kupfer, Chrom, Zink und den jeweiligen Verbindungen

- gesamter organischer Kohlenstoff (TOC, z. B. DIN EN 1484)
- absorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)
- chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), ggf. biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)
- in unbehandelten Abwässern aus IGCC-Kraftwerken können aufgrund der reduzierenden Atmosphäre zusätzliche Stoffe im Abwasser enthalten sein (z. B. Halogenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff).

Die Durchführung eines Fischeitests nach DIN 38415-T 6 oder anderer biologischer Wirktests im unbehandelten Abwasser erscheint als nicht zweckmäßig, da nur die Toxizität nachgewiesen werden könnte. Welcher Stoff in welcher Konzentration im unbehandelten Abwasser enthalten ist, kann durch diesen Test nicht ermittelt werden.

### **7.5.3 Messintervall**

Es können sowohl Mischproben als auch qualifizierte Stichproben genommen werden.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Studie wurde der derzeitige Kenntnisstand über die Umwelteinflüsse von Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung mit Fokus auf der Verbrennung von Kohle untersucht. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass alle drei untersuchten Prozessrouten (Post Combustion, Oxyfuel und Pre Combustion) noch erheblichen Forschungsaufwand bis zum großtechnischen Einsatz aufweisen.

In der Gruppe der Post Combustion Capture Verfahren kann davon ausgegangen werden, dass das kurz- bis mittelfristig aussichtsreichste Verfahren die chemische Rauchgaswäsche ist. Im Vergleich zu konventionellen kohlebefeueren Kraftwerken ist keine signifikante Änderung hinsichtlich der Zusammensetzung von Asche, Gips und REA-Abwasser zu erwarten. Die Emissionen von SO<sub>x</sub> und HCl werden aller Voraussicht nach sowohl bezogen auf die zugeführte Brennstoffenergie (MWh<sub>th</sub>) als auch bezogen auf die produzierte Strommenge (MWh<sub>el</sub>) reduziert. Es ist jedoch zu erwarten, dass die NO<sub>x</sub>-Emissionen aufgrund der Wirkungsgradeinbußen bezogen auf die produzierte Strommenge steigen. Aufgrund der zusätzlichen Wäscher werden die Staubemissionen bezogen auf die zugeführte Brennstoffenergie im Vergleich zu einem Kraftwerk ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung sinken. Ob dies auch bezogen auf die produzierte Strommenge gilt, ist noch genauer zu untersuchen. Über die Auswirkungen einer chemischen Wäsche auf die Quecksilberemissionen sind keine belastbaren Angaben in der Literatur verfügbar. Bei der chemischen Rauchgaswäsche können Spuren des eingesetzten Lösungsmittels sowie dessen Degradationsprodukte mit dem Reingas an die Atmosphäre emittiert werden. Allgemeingültige quantitative Aussagen über die Degradationsraten der eingesetzten Lösungsmittel sind aufgrund der starken Abhängigkeit von den Prozessbedingungen und den ggf. eingesetzten Inhibitoren noch nicht möglich. Zudem fallen Filter- und Reclaimerrückstände an, deren z. B. thermische Entsorgung im Dampferzeuger näher untersucht werden muss.

Beim Oxyfuel Prozess fallen im Vergleich zum konventionellen Kohlekraftwerk aller Voraussicht nach keine anderen emissionsrelevanten Stoffe an. Durch den sog. Bleikammereffekt ist im Vergleich zu einem konventionellen kohlebefeueren Kraftwerk eine deutlichen Reduktion der SO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen bezogen auf die zugeführte Brennstoffenergie und auf die produzierte Strommenge zu erwarten. Bei den Staubemissionen im Rest- bzw. Ventgas ist aufgrund der zusätzlichen Prozessschritt-

te von einer deutlichen Reduktion bezogen auf die zugeführte Brennstoffenergie auszugehen. In der braunkohlebefeuerten Pilotanlage *Schwarze Pumpe* wurden bisher keine Veränderungen der Asche- und Gipszusammensetzung beobachtet. Daher wird erwartet, dass beide Nebenprodukte weiterhin in der Baustoffindustrie verwertet werden können. Das an die Atmosphäre abzugebende Restgas des Oxyfuel Prozesses besteht bei Kohlefeuerungen hauptsächlich aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$  und CO. Es ist von einer erhöhten CO-Konzentration im Restgas im Vergleich zu konventionellen Kraftwerken auszugehen.

Beim IGCC Kraftwerk mit  $\text{CO}_2$ -Abscheidung wird der feste Brennstoff zunächst vergast. Die bei der Kohlevergasung entstehende Schlacke und Asche sowie der abgetrennte Schwefel werden voraussichtlich keine wesentlichen Änderungen im Vergleich zu IGCC-Kraftwerken ohne  $\text{CO}_2$ -Abscheidung aufweisen und weiterhin in ähnlicher Form verwertbar sein. Die  $\text{SO}_x$ -, CO- und insbesondere Staub-Emissionen werden voraussichtlich geringer als bei konventionellen Kohlekraftwerken sein, wogegen die  $\text{NO}_x$ -Emissionen bezogen auf das Rauchgasnormvolumen im Vergleich zu Gasturbinenanlagen (IGCC oder mit Erdgas befeuert) in etwa konstant bleiben. Über den Einfluss der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung auf die Schwermetallemissionen sind keine belastbaren Informationen in der Literatur verfügbar. Die im Prozess anfallenden Abwässer können aller Voraussicht nach mit kommerziell verfügbaren Verfahren auf vorflutgerechte Qualität aufbereitet werden oder direkt im Kraftwerksprozess verwendet werden.

Aufgrund des großen Forschungsbedarfs bezüglich des Emissionsverhaltens bei allen drei Technologierouten wurde ein Vorschlag für ein Messprogramm an bestehenden und zukünftigen Pilot- und Demoanlagen formuliert. Ein Überblick über existierende und geplante Pilot- und Demonstrationsanlagen ist in Tabelle 13 im Anhang 1 aufgeführt.

## 9 Literatur

- [Ade09] Adecos, Forschung und Entwicklung für das Oxyfuel-Kohlekraftwerk mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung. <http://www.adecos.de>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Anh04] Anheden, M., Andersson, A., Bernstone, C., Eriksson, S., Yan, J., Liljemark, S. und Wall, C.: CO<sub>2</sub> Quality Requirements for a System with CO<sub>2</sub> Capture, Transport and Storage. Report, Vattenfall Utveckling, Swed-Power, 2004
- [Als09] Alstom: Alstom Officials Say Preliminary Data shows that Carbon Capture Demonstration Project is Successful. Pressemitteilung 11.05.2009 [http://www.we-energies.com/home/alstom\\_newsrelease051109.pdf](http://www.we-energies.com/home/alstom_newsrelease051109.pdf)
- [Als07] Alstom: Alstom and American Electric Power sign agreement to bring CO<sub>2</sub> capture technology to commercial scale by 2011, Pressemitteilung 15.03.2007 . [http://www.se.alstom.com/pr\\_corp/2007/corp/41445.EN.php?languageld=EN&dir=/pr\\_corp/2007/corp/&idRubriqueCourante=17415](http://www.se.alstom.com/pr_corp/2007/corp/41445.EN.php?languageld=EN&dir=/pr_corp/2007/corp/&idRubriqueCourante=17415)
- [Böh03] Böhmer, S., Schindler, I., Szednyi, I. und Winter, B.: Stand der Technik bei kalorischen Kraftwerken und Referenzanlagen in Österreich. Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2003
- [Bon08] Bonaquist, D., Victor, R., Shah, M., Hack, H., Hotta, A. und Leathers, D.: Oxy-Coal Combustion Demonstration Project. In: IEA GHG International Oxycombustion Network - 3rd Workshop, Yokohama, Japan, 5. - 6. März, 2008
- [Bun09] Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen vom 13. Juni 2005, GMB1 Nr. 38 vom 24.06.2005, S. 795
- [Bur09] Burchhardt, U., Vattenfall: Interne Erfahrungsberichte zur Oxyfuel-Forschungsanlage in Schwarze Pumpe. 2009
- [Bur09a] Burchhardt, U. und Kluger, F.: CCS- Ergebnisse und Erkenntnisse aus dem Betrieb der Oxyfuel-Forschungsanlage in Schwarze Pumpe. Hannovermesse 2009.

- [Bro07] Brown, P., Fadok, J. und Chan, P.: Siemens Gas Turbine H<sub>2</sub> Combustion Technology for Low Carbon IGCC. Gasification Technologies Conference, San Francisco, 14. – 17. Oktober 2007
- [Cac09] Cachet Research Project, <http://www.cachetco2.eu>, zugegriffen am 06.11.2009
- [CAE09] CAESAR: <http://www.co2net.eu/public/links.asp>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Cal09] Callide Oxyfuel Project, CS Energy, [www.csenergy.com.au/research\\_and\\_development/oxy\\_fuel.aspx](http://www.csenergy.com.au/research_and_development/oxy_fuel.aspx), zugegriffen am 06.11.2009
- [Cap09] Caprice, International Cooperation and Exchange- CO<sub>2</sub> Capture using Amine Processes: [www.caprice-project.eu/index.php](http://www.caprice-project.eu/index.php), zugegriffen am 06.11.2009
- [Cas07] Casero, P.: Puertollano IGCC Power Plant – Operational Experiences and current Developments. Second International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, Freiberg, 8. – 12. Mai 2007
- [Cas09] CASTOR, CO<sub>2</sub> from Capture to Storage, <https://www.co2castor.com>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Cat09] Cato<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> Capture, Transport and Storage in The Netherlands: <http://www.co2-cato.nl/>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Ces09] CESAR, CO<sub>2</sub> Enhanced Separation and Recovery: <http://www.co2cesar.eu>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Cha99] Chapel, D., Mariz, C. und Ernest, J.: Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gases: Commercial Trends. Canadian Society of Chemical Engineers Annual Meeting, 1999.
- [Cif05] Ciferno, J., DiPietro, P. und Tarka, T.: An Economic Scoping Study for CO<sub>2</sub> Capture Using Aqueous Ammonia. National Energy Technology Laboratory. 2005



- [Cla09] Clark, M.: UOP Selexol Technology Applications for CO<sub>2</sub> Capture. 3rd Annual Wyoming CO<sub>2</sub> Conference, 23. – 24. June 2009
- [Coo09] Cooretec, CO<sub>2</sub>-Reduktions-Technologien: <http://www.cooretec.de>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Con06] Consonni, S., Lozza, G., Pelliccia, G., Rossini, S., Saviano, F.: Chemical-Looping Combustion for Combined Cycles with CO<sub>2</sub> Capture. In: Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 128, Issue 3 (2006), 525-535. <http://dx.doi.org/DOI:10.1115/1.1850501>. DOI:10.1115/1.1850501
- [Cor08] Cortes, V. J.: Test Facilities for Advanced Technologies for CO<sub>2</sub> Abatement and Capture in Coal Power Generation. In: 3rd Meeting of the Oxy-Fuel Combustion Network 4-6 März, 2008
- [Cor09] Cordis, Fifth Framework Programme (FP5): <http://cordis.europa.eu/fp5/>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Cor09a] Cordis, Sixth Framework Programme (FP6): <http://cordis.europa.eu/fp6/dc/index.cfm?fuseaction=UserSite.FP6HomePage>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Cor09b] Cordis, Seventh Framework Programme (FP7): [http://cordis.europa.eu/fp7/home\\_en.html](http://cordis.europa.eu/fp7/home_en.html), zugegriffen am 06.11.2009
- [CRC09] CO2CRC for Greenhouse Gas Technologies: [www.co2crc.com.au](http://www.co2crc.com.au), zugegriffen am 06.11.2009
- [Csl09] Carbon sequestration leadership forum: [www.cslforum.org](http://www.cslforum.org), zugegriffen am 06.11.2009.
- [Dav07] Davison, J.: Performance and Costs of Power Plants with Capture and Storage of CO<sub>2</sub>. Energy Volume 32, Issue 7, S. 1163-1176, 2007
- [Dav08] Davis, J. und Rochelle, G.: Thermal Degradation of Monoethanolamine at Stripper Conditions. 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies – GHGT-9, 2008
- [Dec09] Decarbonise it: <http://decarbit.com>, zugegriffen am 06.11.2009

- [Die00] Dieckmann, H. und Gutberlet, H.: Method for Preventing the Formation of Sulfuric Acid Aerosols in Flue Gas Cleaning Plants. Patent-Nr.: EP199980912301, 2000
- [Dlr09] DLR, Institut für Verbrennungstechnik: <http://www.dlr.de/vt/>, zugegriffen 06.11.2009
- [Dow04] Dow: Product Information Selexol Solvent, July 2004 [http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh\\_0043/0901b803800430d0.pdf](http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0043/0901b803800430d0.pdf) zugegriffen am 05.10.2009
- [Dow09] Dow: Product Safety Assessment Selexol Solvent, 28.07.2009 [http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh\\_02e9/0901b803802e97ce.pdf](http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_02e9/0901b803802e97ce.pdf) zugegriffen am 05.10.2009
- [Enc09] Encap, Enhanced Capture of CO<sub>2</sub>: <http://www.encapco2.org/index.htm>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Eng08] Engelking, W.: Die Rauchgasreinigung im Zusammenspiel mit CO<sub>2</sub> Minderungsmaßnahmen. Power Plant Technology, Hannover Messe, 2008.
- [EON09] E.ON Post-Combustion-Capture Projekte: <http://www.eon.com/de/unternehmen/26498.jsp>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Epr06] EPRI: Feasibility Study for an Integrated Gasification Combined Cycle Facility at a Texas Site. Palo Alto, 1014510, 2006
- [Far08] Farzan, H., McDonald, D. K., McCauley, K. J., Varagani, R., Prabhakar, R., Periasamy, C. und Perrin, N.: Oxy-Coal Combustion Pilot. In: IEAGHG International Oxy-Combustion Network; Yokohama, Japan Mar 5-6, 2008
- [Fer06] Féraud A., Marocco, L. und Howard, T.: CASTOR Study on Technological Requirements for Flue Gas Clean-Up Prior to CO<sub>2</sub>-Capture. In: Proceedings of the Eighth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies: GHGT8, Trondheim, Norway, 19-22 June, 2006

- [Fis06] Fishedick, M., Günster, W., Fahlenkamp, H., Meier, H.-J., Neumann, F., Oeljeklaus, G., Rode, H., Schimkat, A., Beigel, J., und Schüwer, D.: CO<sub>2</sub> Abtrennung im Kraftwerk - Ist eine Nachrüstung für bestehende Anlagen sinnvoll? In: VGB PowerTech 86 (2006), Nr. 4, S. 108 –117
- [Fos03] Foster Wheeler: Potential for Improvement in Gasification Combined Cycle Power Generation with CO<sub>2</sub> Capture. PH4/19, IEA GHG, 2003
- [Fre09] TU Bergakademie Freiberg, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen: <http://tu-freiberg.de/fakult4/iec/> zugegriffen am 06.11.2009
- [Fut09] Futergen Alliance: <http://www.futuregenalliance.org/>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Ges09] Gespräch im Rahmen dieses Projektes an der Technischen Universität Hamburg-Harburg mit Beteiligung des UBA und Industrievertretern, 17.04.2009
- [Gre09] Greengen: <http://www.futuregenalliance.org/>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Han02] Hannemann, F., Schiffers, U., Karg, J. und Kanaar, M.: V94.2 Buggenum Experiences and Improves Concepts for Syngas Applications. Gasification Technologies Conference, Oktober 2002
- [Har08] Harmelen, T. van, Koornneef, J., Horssen, A. van, Ramírez, A. und Gijlswijk, R. van: The impacts of CO<sub>2</sub> Capture technologies on trans-boundary air pollution in the Netherlands / TNO. 2008.
- [Hol09] Holling, B., Ritter, R., Porsche, T., und Biele, M.: First experience in the commissioning of the CO<sub>2</sub>-plant Schwarze Pumpe. 1<sup>st</sup> Oxyfuel conference , Cottbus, Sept. 7<sup>th</sup>-10<sup>th</sup> 2009
- [Hor02] Hornick, M. J., et al.: Tampa Electric Polk Power Station Integrated Gasification Combined Cycle Project. Final Technical Report, U.S. Department of Energy, August 2002

- [IEA04] IEA GHG: Improvement in Power Generation with Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide. Report PH4/33, IEA Greenhouse Gas R&D Programm, Cheltenham, UK, 2004
- [IEA09] IEA Greenhouse Gas R&D Programme: [www.ieagreen.org.uk](http://www.ieagreen.org.uk), zugegriffen am 06.11.2009
- [ITC09] International Test Centre for CO<sub>2</sub> Capture: <http://www.co2-research.ca.>, zugegriffen am 06.11.2009
- [IZK09] IZKlima, Informationszentrum klimafreundliches Kohlekraftwerk e. V., <http://www.iz-klima.de/home.html>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Joc08] Jockenhoevel, T., Schneider, R. und Rode, H.: Development of an Economic Post-Combustion Carbon Capture Process. 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies – GHGT-9, 2008
- [Kan02] Kanaar, M.: Operation and Performance Update Nuon Power Buggenum. Gasification Technologies Conference, Oktober 2002.
- [Kat09] Kather, A. und Scheffknecht, G.: The oxycoal process with cryogenic oxygen supply, *Naturwissenschaften* 2009, (96) 993-1010, DOI 10.1007/s00114-009-0557-2
- [Kat07] Kather, A., Hermsdorf, C. und Klostermann, M.: Der kohlebefeuerte Oxyfuel-Prozess - Grundlagen zur Dampferzeugergestaltung und Möglichkeiten zur Verminderung der Verunreinigungen im CO<sub>2</sub>. *VGB PowerTech*, 87(4):84 – 91, 2007
- [Klo09] Klostermann, M., Kather, A., Hermsdorf, C., Mieske, K., Eggers, R. und Köpke, D.: Der steinkohlebefeuerte Oxyfuel-Prozess. 41. Kraftwerkstechnische Kolloquium, 13. und 14. Oktober 2009, Dresden.
- [Klu08] Kluger, F., Lysk, S., Altmann, H., Krohmer, B. und Stamatelopoulos, G.: 30 MW<sub>th</sub> Oxyfuel-Pilotanlage – Untersuchungsschwerpunkte und Auslegung des Dampferzeugers. 38. Kraftwerkstechnische Kolloquium, 24. und 25. Oktober 2008, Dresden.

- [Knu08] Knudsen, J. N., Vilhelmsen, P.-J., Norklit, J. und Biede, J. O.: CASTOR SP2: Experiments on Pilot Plant. Common Technical Training Workshop, January 2008.
- [Knu09] Knudsen, J. N., Jensen, J. N., Vilhelmsen, P. und Biede, O.: Experience with CO<sub>2</sub> capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. GHGT-9, Energy Procedia 1 (2009) 783-790.
- [Koo08] Koornneef, J., Keulen T., Faaij, A. und Turkenburg, W.: Life Cycle Assessment of a Pulverized Coal Power Plant with Post-Combustion Capture, Transport and Storage of CO<sub>2</sub>. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2 (4): 448–467, 2008.
- [Kor06] Korobov, D. und Meyer, B.: Konzeptentwicklung für das schlanke 55 % plus-IGCC-Kraftwerk bis maximal 1.000 MW<sub>el</sub>. Technischer Bericht, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 2006.
- [Kum03] Kumar, P. S., Hogendoorn J. A. und G. F. Versteeg: Kinetics of the Reaction of CO<sub>2</sub> with Aqueous Potassium Salt of Taurine and Glycine. AIChE Journal, Vol. 49, No. 1, 203-213, 2003
- [Kun09] Kunze, C. und Spliethoff, H.: Simulation of a Base Case for Future IGCC Concepts with CO<sub>2</sub> Capture. Fourth International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden, 18. – 21. Mai 2009
- [Kva07] Kvamsdal, H. M., Jordal, K. und Bolland, O.: A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO<sub>2</sub> capture. In: Energy 32 (2007), Januar, Nr. 1, 10–24.
- [Lac09] Lacq Pilot Project: [http://www.co2captureandstorage.info/project\\_specific.php?project\\_id=168](http://www.co2captureandstorage.info/project_specific.php?project_id=168), zugegriffen am 06.11.2009
- [Lur09] Lurgi: The Rectisol Process, 2009 [http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user\\_upload/1\\_PDF/1\\_Broshures\\_Flyer/englisch/B\\_0308e\\_Rectisol.pdf](http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/1_Broshures_Flyer/englisch/B_0308e_Rectisol.pdf) zugegriffen am 23.09.2009
- [Lur09a] Lurgi: Purisol Process, 2009 [http://lurgi.info/website/fileadmin/user\\_upload/1\\_PDF/2\\_Technologie/englisch/15\\_Purisol-E.pdf](http://lurgi.info/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/2_Technologie/englisch/15_Purisol-E.pdf)

- [Lur06] Lurgi: Lurgi Sulfur Management, 2009  
[http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user\\_upload/1\\_PDF/1\\_Broschures\\_Flyer/englisch/B\\_0310e\\_Sulfur\\_Mmgt.pdf](http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/1_Broschures_Flyer/englisch/B_0310e_Sulfur_Mmgt.pdf) zugegriffen am 23.09.2009
- [Man06] Mani, F., Peruzzini, M. und Stoppioni, P.: CO<sub>2</sub> absorption by aqueous NH<sub>3</sub> solutions: speciation ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a <sup>13</sup>C NMR study. Green Chemistry, August 2006.
- [MEC08] MECS: Superclaus DynaWave, 2009 <http://mecsglobal.com/MECS//images/Brochures/Dynawave/SuperClaus-0408.pdf>
- [Mer09] Mertikat, H., RWE: Persönliche Mitteilung. 27.05.2009
- [MHI09] Mitsubishi Heavy Industries: [http://www.mhi.co.jp/mcec/product/recov\\_co2/experience/index.html](http://www.mhi.co.jp/mcec/product/recov_co2/experience/index.html), zugegriffen am 06.11.2009
- [Mie08] Mieske, K. und Kather, A.: Experimentelle Untersuchung der Schadstoffentstehung bei der Verbrennung im Oxyfuel-Prozess. In: 40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 2008
- [Mil06] Mills, J. S.: Coal Gasification and IGCC in Europe. IEA Clean Coal Centre. 2006
- [Mus09] Musterberichte für die Arbeit von Messstellen zur Ermittlung der Emission und/oder Immission von Luftverunreinigungen sowie zur Überprüfung und Kalibrierung automatischer Messeinrichtungen. <http://www.smul.sachsen.de/umwelt/luft/3616.htm>, zugegriffen am 20.11.2009
- [Nuo09] Nuon, CO<sub>2</sub> capture pilot programme in Buggenum: <http://www.nuon.com/company/Innovative-projects/co2-capture.jsp>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Nze09] Nzec carbon capture and storage: <http://www.nzec.info/en/>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Oex09] Oexmann, J. und Kather, A.: Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Kohlekraftwerken - Rauchgaswäschen mit chemischen Lösungsmitteln. VGB PowerTech 1/2, 2009, S. 92-103

- [Ohi06] Ohishi, T., Iwasaki, S., Tanaka, H., Hirata, T., Iijima, M., Ishida, K. und Yonekawa, T.: Long Term Testing of the Capture of CO<sub>2</sub> from a Coal-fired Boiler. In: 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies - GHGT-8, 2006
- [Oxy09] OXYCOAL-AC, Entwicklung eines CO<sub>2</sub> -emissionsfreien Kohleverbrennungsprozesses zur Stromerzeugung: <http://www.oxycoal-ac.de>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Pan06] Panek, J. M. und Grasser, J.: Practical Experience Gained During the First Twenty Years of Operation of the Great Plains Gasification Plant and Implications for Future Projects. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, April 2009
- [Pen09] Pena, F.G. und Coca, P.: ELCOGAS: R&D Activities Forwards Zero Emission IGCC Plants. Fourth International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden, 18. – 21. Mai 2009
- [Pre07] Prelipceanu, A., Kabbalo, H.-P. und Kerestecioglu, U.: Linde Rectisol Wash Process. Second International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, Freiberg, 8. – 12. Mai 2007
- [Rad09] Radtke, K. und Heinritz-Adrian, M.: PRENFLO PSG and PQD - Based on Decades of Gasification Lessons Learned. Fourth International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden, 18. – 21. Mai 2009
- [Rao02] Rao, A. B. und Rubin, E. S.: A Technical, Economic and Environmental Assessment of Amin-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. Environmental Science & Technology, 36(20):4467 – 4475, 2002
- [Rat02] Ratafia-Brown, J., Manfredo, L., Hoffmann, J. und Ramezanm M.: Major Environmental Aspects of Gasification-Based Power Generation Technologies. U.S. Department of Energy, 2002
- [Red05] Reddy S, Scherffius J, Freguia S und Roberts C.: Fluor's Econaminic FG Plus<sup>SM</sup> technology--an enhanced amine-based-CO<sub>2</sub> capture process. In: Proceedings of the second national conference on carbon se-

questration, May 5-8 2003. Alexandria, V A, USA: US Department of Energy National Technology Laboratory; 2003.

- [Rob04] Roberts, C.A., Gibbins, J., Panesar, R. und Kelsall, G.: Potential for Improvement in Power Generation with Post-Combustion Capture of CO<sub>2</sub>. Proceedings of the Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Canada, 2004
- [Rub02] Rubin, E. S. und Rao, A. B.: A Technical, Economic and Environmental Assessment of Amine-based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. Environmental Science and Technology, 36, 4467-4475.
- [Rub07] Rubin, E.S., Chen, C. und Rao, A.B.: Cost and Performance of Fossil Fuel Power Plants with CO<sub>2</sub> Capture and Storage. Energy Policy, 35 (9), S. 4444–4454, 2007
- [RWE06] RWE Power: Vier Fragen zur WTA-Anlage am Kraftwerk Niederaußem, <https://www.rwe.com/web/cms/mediablob/de/85480/data/681/vier-Fragen-WTA.pdf> zugegriffen am 15.08.2009
- [RWE08] RWE: Standortentscheidung getroffen: RWE will Kraftwerk mit Kohlevergasung und CO<sub>2</sub> Abscheidung in Hürth bauen lassen. In: VGB PowerTech 88 (2008), Nr. 10, S. 14
- [Sex08] Sexton, A. J. und Rochelle, G. T.: Catalysts and Inhibitors for MEA Oxidation. 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies – GHGT-9, 2008
- [Sch03] Schrey, T.: Nachhaltige Aufbereitungs- und Verwertungskonzepte für Kraftwerksaschen. Shaker Verlag, 2008
- [She08] Sherrick, B., Hammond, M., Spitznogle, G., Muraskin, D., Black, S. und Cage, M.: CCS with Alstom's Chilled Ammonia Process at AEP's Mountaineer Plant, 2008.
- [Sie94] Sievers, U.: Auswirkungen des Ammoniakschlupfes bei der Stickoxidreduktion in Steinkohlekraftwerken unter besonderer Berücksichtigung der Flugasche. Düsseldorf, VDI-Verlag, 1994



- [Str01] Strazisar, B. R., Anderson, R. R. und White, C. M. Degradation of Monoethanolamine used in Carbon Dioxide Capture from Flue Gas of a Coal Fired Electric Power Generating Station. *Journal Energy & Environ. Res.*, 2001, 1(1), S. 32-40
- [Str06] Strauß, K., *Kraftwerkstechnik: zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. Springer Verlag, Berlin, 2006
- [Str06a] Strakey, J. P.: U.S. DOE Gas Turbine Programmes - The Future of Gas Turbine Technology. 3rd International Gas Turbine Conference, 11. – 12. Oktober 2006, Brüssel
- [Sun01] Sundkvist, S. G., Griffin, T. und Thorshaug, N. P.: AZEP - Development of an Integrated Air Separation Membrane - Gas Turbine. In: *Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Göteborg, October 26, 2001
- [Sup09] Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P. und Saiwan, C.: Kinetics of Sulfur Dioxide- and Oxygen-Induced Degradation of Aqueous Monoethanolamine Solution during CO<sub>2</sub> Absorption from Power Plant Flue Gas Streams. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(2):133-142, 2007
- [Thi07] Thitakamol, B., Veawab, A. und Aroonwilas, A.: Environmental Impacts of Absorption-based CO<sub>2</sub> Capture Unit for Post-Combustion Treatment of Flue Gas from Coal-Fired Power Plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(3):318–342, 2007.
- [Tod01] Todd, D. M. und Battista, R. A.: *Demonstrated Applicability of Hydrogen Fuel for gas Turbines*, GE Power Systems, 2001  
<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/turbines/refshelf/GE%20Hydrogen-Fueled%20Turbines.pdf>
- [TUM09] Technische Universität München, Lehrstuhl für Energiesysteme: <http://www.es.mw.tum.de>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Tzi07] Tzimas, E., Mercier, A. Cormos, C.-C. und Peteves, S. D.: Trade-off in Emissions of Acid Gas Pollutants and of Carbon Dioxide in Fossil Fuel

- Power Plants with Carbon Capture. *Energy Policy*, 35(8):3991–3998, 2007
- [Uch09] Uchida, T., Yamada, T., Hashimoto, K. und Watanabe, S.: Recent Test Results on Oxy-Fuel Combustion Using the Pilot-Scale Test Facilities. In: 3rd Oxy-Combustion Network Meeting 5-6. März, 2008
- [UOP07] UOP: Selexol Process. 2007 <http://www.uop.com/objects/Selexol.pdf>
- [Vat09] Vattenfall Demonstrationskraftwerk in Jämschwalde:  
[http://www.vattenfall.de/www/vf/vf\\_de/225583xberx/228407klima/228587co2-f/1545271proje/1545420demon/1545438demon/index.jsp](http://www.vattenfall.de/www/vf/vf_de/225583xberx/228407klima/228587co2-f/1545271proje/1545420demon/1545438demon/index.jsp). Zugegriffen am 06.11.2009
- [Vdi09] VDI Nachrichten; Rennen um bestes CO<sub>2</sub>-Waschmittel ist eröffnet, 06.11.2009, Nr. 45
- [Wab00] Wabash River Energy Ltd.: Wabash River Coal Gasification Repowering Project. Final Technical Report, U.S. Department of Energy, August 2000
- [WBC08] World Business Council for Sustainable Development: ELCOGAS – Clean and Efficient Use of Coal. Case Study, 2008  
<http://www.wbcd.org/DocRoot/8oRjL52jVOuMxwnLRs77/Elcogasfullcasefinal.pdf>
- [Whi08] White, V., Torrente-Murciano, L., Sturgeon, D. und Chadwick, D.: Purification of Oxyfuel-Derived CO<sub>2</sub>. In 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies - GHGT-9, 2008
- [Yan09] Yan, J., Faber, R., Jacoby, J., Anheden, M., Giering, R., Schmidt, T., Ross, G., Stark, F. und Kosel, D.: Flue-gas Cleaning Processes for CO<sub>2</sub> Capture from Oxyfuel combustion- Experience of FGD and FGC at 30 MW<sub>th</sub> Oxyfuel Combustion Pilot. 1<sup>st</sup> Oxyfuel conference , Cottbus, Sept. 7<sup>th</sup>-10<sup>th</sup> 2009
- [Yeh99] Yeh, A., Bai, H.: Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO<sub>2</sub> greenhouse gas emissions. In: *Sci. Total Environ.* 228 (1999), S. 121–133

- [Zah07] Zahra, A. M., Feron, P., Alix, P., Biede, O., de Jong, H., Kittel, J. Knudsen, J., Raynal, L., Vilhelmsen, P.-J. und Jensen, J. N.: Development of Post-Combustion Capture of CO<sub>2</sub> within the CASTOR Integrated Project: First Results from the Pilot Plant Operation using MEA. CCT 2007 Sardinia, May 2007
- [Zep09] ZEP: EU Demonstration Programme for CO<sub>2</sub> Capture and Storage. <http://www.zero-emissionplatform.eu>, zugegriffen am 06.11.2009
- [Zer09] ZeroGen Project: <http://www.zerogen.com.au>, zugegriffen am 06.11.2009

## 10 Anhang

In Tabelle 13 ist ein Überblick über weltweit existierende und geplante Pilot- und Demonstrationsanlagen dargestellt. Dabei wird kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben.

Tabelle 13: Existierende und geplante Pilot- und Demonstrationsanlagen.

### Post-Combustion

Firma	Partner	Land	Standort	Lösungsmittel	Brennstoff	Abgetrenntes CO <sub>2</sub>	Status
Fluor	E.ON	Deutschland	Wilhelmshaven	Monoethanolamin	Kohle	70 t/d	Betriebsbeginn 2010
Fluor	NRG Energy	USA	Houston, Texas	Monoethanolamin	Kohle	k.A.	Betriebsbeginn 2013
Fluor	Dong Energy	Deutschland	Greifswald	k.A.	Kohle	8 Mt/a	in Planung
Fluor	Tenaska	USA	Sweetwater, Texas	Monoethanolamin	Kohle	k.A.	in Planung
Toshiba	Sigma Power Ariake Co. Ltd.	Japan	Omuta City, Fukuoka	Aminbasierte Lösung	Kohle	10 t/d	in Betrieb seit Sep. 09
Alstom	We Energies, EPRI	USA	Pleasant Prairie, Kenosha County, Wisconsin	Chilled Ammonia Process	Kohle	15.000 t/a	in Betrieb seit Jun. 08
Alstom, CSIRO	Hazelwood Power/International Power, RWE, Process Group and CO <sub>2</sub> CRC	Australien	Hazelwood, Latrobe Valley, Victoria	Aminbasierte Lösung	Kohle	25 t/d	in Betrieb seit Jul. 09
Alstom	Dow	USA	South Charleston, West Virginia	Aminbasierte Lösung	Kohle	1.800 t/a	in Betrieb seit Sep. 09
Alstom	AEP, EPRI, RWE	USA	New Haven, West Virginia	Chilled Ammonia Process	Kohle	100.000 t/a	Betriebsbeginn Okt. 09
Alstom	TransAlta	Kanada	Wabamun, Alberta	Chilled Ammonia Process	Kohle	1.000.000 t/a	Betriebsbeginn 2012
Alstom	PGE Electrownia, DOW	Polen	Belchatów	Aminbasierte Lösung	Kohle	1.800.000 t/a	Betriebsbeginn 2013
Alstom	AEP	USA	Oologah, Oklahoma	Chilled Ammonia Process	Kohle	1.500.000 t/a	Betriebsbeginn 2015

<b>Alstom</b>	Vattenfall	Deutschland	Jänschwalde	Chilled Ammonia Process	Kohle	k.A.	Betriebsbeginn 2015
<b>Aker Clean Carbon</b>	Scottish Power, Shell	UK	Longannet, Scotland	Monoethanolamin	Kohle		in Betrieb seit Mai 09
<b>MHI</b>		Japan	Hiroshima	KS-1	Kohle	1 t/d	in Betrieb seit 2002
<b>MHI</b>	J-POWER Matsushima	Japan	Nagasaki	KS-1	Kohle	10 t/d	in Betrieb seit 2006
<b>MHI</b>	E.ON	Deutschland	noch offen	KS-1/2/3	Kohle	100 t/d	Betriebsbeginn 2010/11
<b>MHI</b>	Southern Company, EPRI	USA	Plant Barry, Bucks, Alabama	KS-1/2/3	Kohle	100.000 - 150.000 t/a	Betriebsbeginn 2011
<b>MHI</b>	Gassnova, StatoilHydro, Statkraft	Norwegen	Kårstø	KS-1/2/3	Kohle	3.000 t/a	in Planung
<b>Cansolv</b>	E.ON	Deutschland	Heyden	Aminbasierte Lösung	Kohle	50 t/d	Betriebsbeginn 2010
<b>Cansolv</b>	RWE, Linde, Skaugen SE, The Shaw Group Inc., Tullow Oil. I.M.	UK	Aberthaw	k.A.	Kohle	50 t/d	Betriebsbeginn 2010
<b>Siemens</b>	E.ON	Deutschland	Staudinger	Aminosäuresalze	Kohle	1t/d	in Betrieb seit Sep. 09
<b>Linde</b>	RWE, BASF	Deutschland	Niederaußem	Monoethanolamin	Kohle	0,3 t/h	in Betrieb seit Aug. 09
<b>RWE npower</b>	RWE	UK	Didcot	Monoethanolamin	Kohle	1 t/d	in Betrieb seit 2008
<b>Enel</b>	Eni	Italien	Brindisi	Monoethanolamin	Kohle	20.000 t/a; 2,5 t/h	Betriebsbeginn Dez. 09
<b>CSIRO</b>	Huaneng Group, Thermal Power Research Institute (TPRI)	China	Goabeidian Power Plant, Beijing	Monoethanolamin	Kohle	3.000 t/a	in Betrieb seit Jul. 08
<b>CSIRO</b>	Loy Yang Power, CO2CRC, Process Group	Australien	Loy Yang, Latrobe Valley, Victoria	Monoethanolamin	Kohle	1.000 t/a	in Betrieb seit Jul. 08
<b>CSIRO</b>	Delta	Australien	Munmorah, Newcastle	Ammoniakbasierte Lösung	Kohle	3.000 t/a; 11 t/d	in Betrieb seit Feb. 09
<b>CSIRO</b>	Tarong Energy	Australien	Tarong, Kingaroy, Queensland	k.A.	Kohle	1.500 t/a	Betriebsbeginn 2010
<b>Powerspan</b>	Basin Electric	USA	Antelope Valley, North Dakota	Ammoniakbasierte Lösung	Kohle	1.000.000 t/a	Betriebsbeginn 2012
<b>Powerspan</b>	FirstEnergy	USA	Shadyside, Ohio	Ammoniakbasierte Lösung	Kohle	20 t/d	in Betrieb seit Dez. 08
<b>TNO</b>	E.ON, CATO	Niederlande	Maasvlakte	Aminosäuresalze	Kohle	70-250 kg/h	in Betrieb Apr. 08

<b>Sargas</b>	Fortum	Schweden	Värtan, Stockholm	Kaliumkarbonate (Pottasche)	Kohle	0,0136 t/h	in Betrieb seit Nov. 07
<b>CASTOR</b>	Dong Energy, Vattenfall	Dänemark	Esbjerg	Monoethanolamin	Kohle	1 t/h	in Betrieb seit 2005
<b>Wettbewerber: Fluor, Cansolv, Powerspan</b>	SaskPower, International Test Centre (ITC)	Kanada	Boundary Dam	Monoethanolamin	Kohle	k.A.	in Planung
<b>offen</b>	Vattenfall	Dänemark	Nordjylland, Aalborg	Aminbasierte Lösung	Kohle	1.800.000 t/a	Betriebsbeginn 2015

#### Post-Combustion, andere Brennstoffe

Firma	Partner	Land	Standort	Lösungsmittel	Brennstoff	Abgetrenntes CO2	Status
<b>Fluor</b>	Sumitomo Chemicals, Kokusai Carbon Dioxide	Japan	Chiba	Monoethanolamin	Gas	150-165 t/d	in Betrieb seit 1994
<b>Fluor</b>	Florida Power and Light	USA	Bellingham, Massachusetts	Monoethanolamin	Erdgas	300 tons/day	in Betrieb 1991
<b>Alstom</b>	E.ON	Schweden	Karlshamn	Chilled Ammonia Process	Öl	30 t / Tag	in Betrieb seit Apr. 09
<b>Alstom</b>	Statoil	Norwegen	Test Centre Mongstad	Chilled Ammonia Process	Gas	100,000 metric tonnes/year (zusammen mit MEA)	Betriebsbeginn 2011
<b>Aker Clean Carbon</b>	Gassnova, DONG Energy, Shell, StatoilHydro, Vattenfall	Norwegen	Test Centre Mongstad	MEA	Gas	100 000 tonnes/year (zusammen mit Chilled ammonia)	Betriebsbeginn 2011
<b>MHI</b>	KEPCO	Japan	Nanko, Osaka	KS-1	Erdgas	2 metric ton/day	in Betrieb seit 1991

#### Oxyfuel

Firma	Partner	Land	Standort	Verfahren	Brennstoff	Abgetrenntes CO2	Status
<b>Alstom</b>	TOTAL	Frankreich	Lacq	Oxyfuel	Erdgas	75.000 t/a	in Betrieb seit 2009
<b>Alstom</b>	Vattenfall	Deutschland	Schwarze Pumpe	Oxyfuel	Kohle	75.000 t/a	in Betrieb seit Sep.

<b>Alstom</b>	Vattenfall	Deutschland	Jänschwalde	Oxyfuel	Kohle	2.700.000 t/a	08 Betriebsbeginn 2015
<b>Praxair</b>	CIUDEN, Endesa	Spanien	Compostilla, El Bierzo	Oxyfuel	Kohle	10,5 t/h	Betriebsbeginn 2010
<b>Praxair</b>	Foster Wheeler	USA	Jamestown	Oxyfuel	Kohle	k.A.	Betriebsbeginn 2013
<b>Air Liquide</b>	Babcock & Wilcox Company, American Electric Power	USA	Alliance, Ohio	Oxyfuel	Kohle	k.A.	in Betrieb seit 2007
<b>Air Liquide</b>	Babcock & Wilcox Company	USA	Campbell County, Wyoming	Oxyfuel	Kohle	1.000.000 t/a	Betriebsbeginn 2016
<b>Air Products</b>	Doosan Babcock, Scottish and Southern Energy	UK	Renfrew, Scotland	Oxyfuel	Kohle	k.A.	in Betrieb seit 2009
	CS Energy, IHI Corporation, J-POWER, Mitsui & Co, Schlumberger, Xstrata Coal	Australien	Callide, Queensland	Oxyfuel	Kohle	k.A.	Betriebsbeginn 2011

#### Pre-Combustion

Firma	Partner	Land	Standort	Verfahren	Brennstoff	Abgetrenntes CO2	Status
<b>NUON</b>	Spie Controlec	Dänemark	Buggenum	Pre-Combustion	Kohle, Biomasse	k.A.	Betriebsbeginn 2010
<b>Elcogas</b>	Siemens	Spanien	Puertollano	Pre-Combustion	Kohle	35 000 t/a	Betriebsbeginn 2010
<b>GeenGen</b>	China Huaneng Group	China	Tianjin	Pre-Combustion	Kohle	k.A.	Betriebsbeginn 2011
<b>ZeroGen</b>	Australian Coal Association	Australien	Queensland	Pre-Combustion	Kohle	k.A.	Betriebsbeginn 2012
<b>C.GEN</b>	c.gen	Niederlande	Europoort Rotterdam	Pre-Combustion	Kohle, Biomasse	k.A.	Betriebsbeginn 2014
<b>RWE</b>	BASF, Linde	Deutschland	Goldenberg, Hürth	Pre-Combustion	Kohle	k.A.	Betriebsbeginn 2015
<b>HEI</b>	BP, Rio Tinto	USA	Kern County	Pre-Combustion	Kohle	2.000.000 t/a	Betriebsbeginn 2015
<b>Summit Power</b>	Siemens, Blue Source	USA	Penwell, Texas	Pre-Combustion	Kohle	3.000.000 t/a	Betriebsbeginn 2015