

Konzept für ein 600 MW_{el} Steinkohlekraftwerk mit CO₂-Abtrennung auf Basis des Oxyfuel-Prozesses

A. Kather, M. Klostermann, C. Hermsdorf, K. Mieske
Institut für Energietechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg

R. Eggers, D. Köpke
Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg

1 Einleitung

Nachdem bei der Stromerzeugung aus fossilen Primärenergieträgern in den vergangenen Jahrzehnten die Staub-, die NO_x- und die SO₂-Emissionen durch den Einsatz und die Nachrüstung von Elektrofiltern, DeNO_x-Reaktoren und Rauchgas-Entschwefelungsanlagen deutlich gesenkt wurden, steht in der Kraftwerkswirtschaft seit Anfang der 1990-er Jahre die Reduzierung der CO₂-Emissionen im Vordergrund. Für diese CO₂-Emissionsminderung werden bei der Stromerzeugung aus fossilen Primärenergieträgern zwei Richtungen verfolgt:

- die Wirkungsgradverbesserung und
- die Abtrennung von CO₂ aus den Brenn- oder Rauchgasen.

Mit wirkungsgradsteigernden Maßnahmen lassen sich die CO₂-Emissionen der heute vorhandenen fossil befeuerten Kraftwerksleistung in Deutschland noch um ca. 30 % reduzieren. Für darüber hinausgehende CO₂-Emissionsminderungsziele stellt sich die Frage nach Verfahren, durch welche neben der wirkungsgradbedingten Minimierung der CO₂-Emissionen das erzeugte CO₂ möglichst vollständig abgeschieden werden kann. Je nach Abscheideverfahren und Kraftwerkstyp ergeben sich dabei jedoch erhebliche Wirkungsgradeinbußen von 6 bis 14 %-Punkten.

Bei dem für die Stromerzeugung am häufigsten verwendeten Dampfkraftprozess mit Kohlefeuerung könnte das CO₂ bereits sehr bald mit Hilfe einer Monoethanolamin-Wäsche aus dem Rauchgas ausgewaschen werden. Dabei treten jedoch die höchsten Wirkungsgradeinbußen auf. Diese können verringert werden, wenn die CO₂-Konzentration im Rauchgas vor der Abtrennung des CO₂ mit Hilfe des sog. Oxyfuel-Prozesses von ca. 15 Vol-% auf ca. 90 Vol-% angehoben wird.

Das Konzept des Oxyfuel-Prozesses ist es daher, der Verbrennungsluft vor der Verbrennung mittels einer Luftzerlegungsanlage den Stickstoff zu entziehen, wodurch dem Verbrennungsprozess nahezu reiner Sauerstoff zugeführt wird. Mit dem Fehlen des Stickstoffs fehlt aber auch eine wesentliche Wärmesenke. Um in der Brennkammer ein der Verbrennung mit Luft ähnliches Temperaturniveau zu erhalten, müssen daher etwa zwei Drittel der Rauchgase nach ihrer Abkühlung zur Feuerung zurückgeführt werden. In Abbildung 1 hat das den Dampferzeuger verlassende Rauchgas nach einer vollständigen Entfeuchtung einen CO₂-Gehalt von ungefähr 89 Vol-%. Das restliche Ballastgas besteht im Wesentlichen aus überschüssigem Sauerstoff, der für einen ausreichenden Ausbrand der Kohle aber auch zur Verringerung des Korrosionsrisikos an den Brennkammerwänden notwendig ist. Weiterhin sind in dem Ballastgas Argon und geringe Mengen Stickstoff sowie Schwefel- und Stickoxide enthalten. Diese Verunreinigungen im CO₂ stellen das hauptsächliche Problem des Oxyfuel-Prozesses dar, da ein großer Anteil dieser Verunreinigungen bei der Verflüssigung des CO₂ mit in die flüssige Phase übergeht und somit zu Problemen beim Transport und insbesondere in der Lagerstätte, in welche das CO₂ eingeleitet wird, führen kann. Darüberhinaus erfordern diese Verunreinigungen einen größeren Energieaufwand bei der CO₂-Verflüssigung und schränken gleichzeitig die maximale CO₂-Reinheit und -Abtrennraten ein.

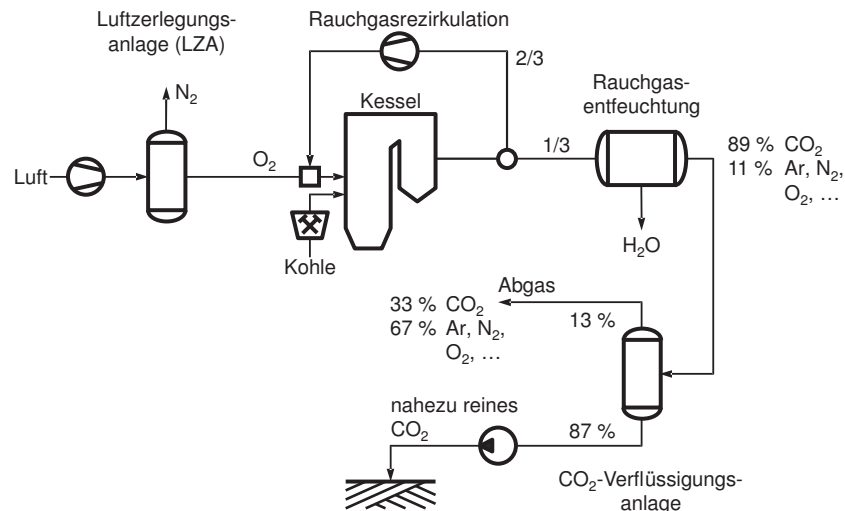


Abb. 1: Vereinfachtes Schema des Oxyfuel-Prozesses. Alle Prozentangaben in Vol-%.

Der Eigenbedarf für die CO_2 -Verflüssigung wird bei den hier angenommenen Verunreinigungen und bei einer Brutto-Leistung von $600 \text{ MW}_{\text{el}}$ etwa $50 \text{ MW}_{\text{el}}$ betragen. Je geringer die Verunreinigungen sind desto geringer ist auch der für die Verflüssigung aufzubringende Energieaufwand. Ein Teil der Verunreinigungen besteht aus Argon, welches aus der Luftzerlegungsanlage stammt. Bei einer Sauerstoffreinheit von 98 % beträgt der Eigenbedarf der Luftzerlegungsanlage für einen $600 \text{ MW}_{\text{el, brutto}}$ Block ca. $90 \text{ MW}_{\text{el}}$. Diesen Eigenbedarf könnte man durch Einführen des Drei-Säulen-Prozesses anstelle des heute verwendeten Zwei-Säulen-Prozesses – und einer damit einhergehenden Absenkung der Sauerstoffreinheit in der Luftzerlegungsanlage auf 95 % – auf ca. $70 \text{ MW}_{\text{el}}$ reduzieren. Allerdings nimmt dann, infolge des größeren Anteils an Verunreinigungen, der Eigenbedarf bei der CO_2 -Verflüssigung zu. Infolge der genannten Eigenbedarfe reduziert sich also der Blockwirkungsgrad des hier betrachteten 600 MW -Blockes um ca. 11 %-Punkte. Das Ziel ist es, diese Wirkungsgradminderung auf ca. 8 %-Punkte zu reduzieren.

2 Rezirkulationsmassenstrom und Sauerstoffüberschuss bei der Verbrennung

2.1 Rezirkulationsmassenstrom

Wie bereits erwähnt, muss zur Vermeidung von zu hohen Verbrennungstemperaturen in der Brennkammer abgekühltes Rauchgas zurück in den Feuerraum geführt werden. Die Bestimmung des erforderlichen Rezirkulationsanteils erfolgt dabei im ersten Ansatz unter der Randbedingung, dass bei der Verbrennung der Kohle mit Sauerstoff und rezirkuliertem Rauchgas die gleiche adiabate Verbrennungstemperatur in der Brennkammer erzielt wird, wie bei der Verbrennung dieser Kohle mit vorgewärmter Luft. Das diesem Gedanken zu Grunde liegende Schema für die adiabate Brennkammer und die sich damit ergebende Bilanz ist in Abbildung 2 dargestellt. Abbildung 3 stellt den theoretischen Rezirkulationsbedarf für verschiedene Kohlen im Temperaturbereich des rezirkulierten Rauchgases von 100 bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$ dar. Die untersuchten Steinkohlen repräsentieren dabei typische Vertreter von in Europa verwendeten Weltkohlen, deren Zusammensetzungen in Tabelle 1 dargestellt sind. Wie im Abschnitt 2.2 erläutert wird, liegt der technisch relevante Temperaturbereich für die Rauchgasrezirkulation zwischen $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $350 \text{ }^\circ\text{C}$, womit der Rezirkulationsbedarf beim steinkohlegefeuerten Kraftwerk auf etwa 68 %, beim trockenbraunkohlegefeuerten Kraftwerk auf etwa 71 % und beim rohbraunkohlegefeuerten Kraftwerk auf etwa 53 % beschränkt wird.

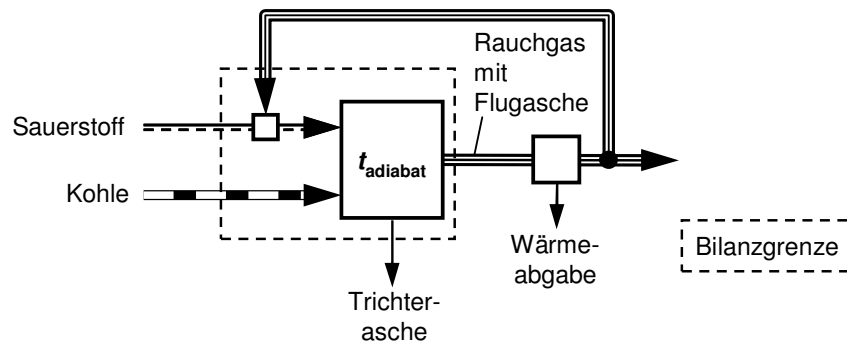


Abb. 2: Schema zur Berechnung des benötigten Rezirkulationsgasmassens- stromes. Eintretende Falschluff ist nicht dargestellt.

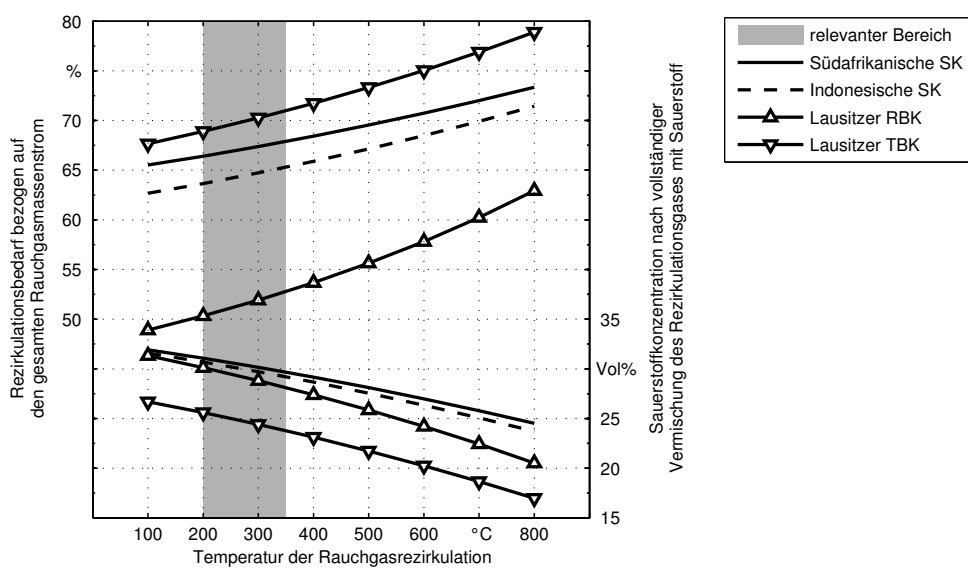


Abb. 3: Rezirkulationsbedarf und Sauerstoffkonzentration bei einfacher Vermischung des rezirkulierten Rauch- gases mit reinem Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur des rezirkulierten Rauchgases für ausge- suchte Steinkohlen (SK), Rohbraunkohle (RBK) und Trockenbraunkohle (TBK). Folgende Randbedingungen wurden zugrunde gelegt: Lufttemperatur des Referenzprozesses: 320 °C, Temperatur des Sauerstoffs: 25 °C, Temperatur der Kohle: 40 °C, Sauerstoffüberschuss: 15 %, Sauerstoffreinheit: 98 Vol-%, Falschluff: 0 %.

Tabelle 1: Eigenschaften der zugrunde liegenden Steinkohlen. Die adiabate Verbren- nungstemperatur t_{ad} gilt für den luftbetriebenen Prozess mit einem Luftüberschuss von 15 % und eine Vorwärmung der gesamten Luft auf 320 °C.

Sorte	Zusammensetzung (in Ma-%)							H_u MJ/kg	t_{ad} °C
	C	H	O	S	N	Asche	H ₂ O		
Südafrika	65,93	3,63	7,25	0,61	1,58	13,60	7,40	25,40	2.126
Indonesien	58,70	4,43	8,82	1,00	1,05	5,00	21,0	22,69	2.008
Russland	70,09	3,70	7,37	0,30	1,23	9,81	7,50	27,20	2.160

2.2 Rezirkulationstemperatur

In heutigen Dampferzeugern erfolgt durch die Abgabe der Rauchgaswärme an den Wasser-Dampf-Kreislauf eine Abkühlung der Rauchgase auf Temperaturen zwischen 350 °C und 380 °C, bevor im üblicherweise vorhandenen Luftvorwärmer eine weitere Abkühlung vorgenommen wird. Die dabei verwendeten Luftvorwärmer nach Bauart Rothemühle oder Ljungström können jedoch beim Oxyfuel-Prozess nicht zur Vorwärmung von Sauerstoff oder mit Sauerstoff angereichertem Rezirkulationsgas eingesetzt werden, da diese stets eine Leckage von 5 - 10 % von der Seite des Sauerstoffträgers auf die Rauchgasseite aufweisen. Hierdurch würde das Rauchgas zusätzlich mit Sauerstoff verunreinigt und der Energiebedarf für die Luftzerlegung würde durch diesen Sauerstoffverlust unnötig erhöht werden. Eine derartige Vorwärmung ist beim Oxyfuel-Prozess aus energetischer Sicht durchaus sinnvoll aber nicht unbedingt notwendig, da der nicht rezirkulierte Abgasmassenstrom wegen des fehlenden Stickstoffs nur ca. 30 % des Massenstromes eines konventionellen Kessels beträgt und durch die Rezirkulation ohnehin rund zwei Drittel der Rauchgaswärme wieder der Feuerung zugeführt werden.

Die technisch relevante Rezirkulationstemperatur wird im Wesentlichen von folgenden Randbedingungen bestimmt.

a) Dimensionen des Rezirkulationskanals

Die Rezirkulationstemperatur beeinflusst maßgeblich die Dimensionen und die Werkstoffe der zu installierenden Rezirkulationskanäle. Bei einer Rezirkulationstemperatur von 300 °C ergibt sich im hier betrachteten Fall eines Oxyfuel-Blocks auf Basis des Referenzkraftwerks NRW ein Betriebsvolumenstrom von ca. $400 \text{ m}_B^3/\text{s}$, womit Kanalquerschnitte von ca. 40 m^2 erforderlich werden. Diese Dimension liegt in der Größenordnung des Rauchgaskanalquerschnitts nach dem Luftvorwärmer des Referenzkraftwerkes NRW, welcher für einen Betriebsvolumenstrom von $563 \text{ m}_B^3/\text{s}$ einen Querschnitt von $56,17 \text{ m}^2$ aufweist.

b) Rezirkulationsgebläse

Als Bauformen für das Rezirkulationsgebläse stehen sowohl Axialgebläse als auch Radialgebläse zur Auswahl. Axialgebläse zeichnen sich durch isentrope Wirkungsgrade von 90 % aus, sind aber nur bis zu Temperaturen von etwa 190 °C einsetzbar. Dies ist vor allem auf die mechanischen und hydraulischen Komponenten der Laufschaufelverstellung zurückzuführen. Verzichtet man hingegen auf eine Schaufelverstellung und setzt statt dessen einen Starrflügler ein, so sind auch Gastemperaturen bis 270 °C möglich, wenngleich die Betriebsstabilität (Pumpen) hierdurch negativ beeinflusst wird. Die maximale Einsatztemperatur für Radialgebläse der hier benötigten Größe ohne aufwändige zusätzliche Maßnahmen beziffern die Hersteller auf etwa 400 °C.

Bei einer dem Rezirkulationsabzweig nachgeschalteten Anordnung des Elektrofilters im Abgasstrom ist bei gleicher Rauchgastemperatur das zu reinigende Abgasvolumen um rund 66 % kleiner. Da das Rezirkulationsgas hierbei ungefiltert zur Feuerung zurückgeführt wird, werden im gesamten Dampferzeugersystem inklusive Rezirkulationskanälen Staubbelastungen von ca. $26,0 \text{ g}/\text{m}_B^3$ erreicht. Das Rezirkulationsgebläse ist somit einer 2000-fach höheren Staubbelastung ausgesetzt, weshalb hier nur Radialgebläse mit entsprechenden Panzerungen und Anstellwinkeln der Beschaukelung eingesetzt werden können. Der isentrope Wirkungsgrad eines solchen Gebläses liegt jedoch bei höchstens 80 %. Bezüglich der 2,5-fach höheren Staubbelastung im Dampferzeuger ist keine wesentliche Erhöhung des erosiven Verschleißes zu erwarten.

c) Mahltrocknung

In konventionellen Steinkohlekraftwerken erfolgt die Mahltrocknung durch 300 - 320 °C heiße Luft, welche sich dabei abkühlt und zusammen mit dem Kohlenstaub zu den Brennern gefördert wird. Diese Mühlenluft dient damit gleichzeitig als Wärmeträger, als Fördergas sowie als

Sauerstofflieferant für die Verbrennung. Da diese Mühlenluft beim Oxyfuel-Prozess nicht zur Verfügung steht, kann die Mahltrocknung nur mit heißem Rauchgas - z. B. mit einem Teil des rezirkulierten Rauchgases - erfolgen. Das Fehlen des Sauerstoffs im Fördergas stellt unter verbrennungstechnischen Gesichtspunkten kein Problem dar - evtl. sind leichte Modifikationen bei der Zuführung des Sauerstoffträgers im Brennernahbereich notwendig. Die geringe Sauerstoffkonzentration erlaubt es aber, die Sichertemperatur gegenüber der konventionellen Mahltrocknung deutlich zu erhöhen, um der Korrosion durch die schwefelhaltigen Rauchgaskomponenten vorzubeugen. Liegt das Rauchgas bei einer Temperatur deutlich unterhalb von 300 °C vor, so kann eine ausreichende Trocknung durch eine Erhöhung des Trocknungsgasmassenstromes erfolgen.

d) Elektrofilter

Die Einsatztemperatur von Elektrofiltern liegt üblicherweise bei Temperaturen unterhalb von 200 °C, da mit abnehmender Temperatur die Abscheideleistung steigt. Höhere Temperaturen haben tendenziell eine Verschlechterung der Abscheideleistung zur Folge, was bei gleichem Filterdesign nur durch eine Vergrößerung der Abscheideflächen kompensiert werden kann. Neben der Volumenzunahme des Gases ist somit die sich verschlechternde Abscheideleistung eine zusätzliche Ursache für ein mit steigender Gastemperatur erhöhtes Bauvolumen des Elektrofilters. Bei der Entstaubung des gesamten Rauchgasmassenstroms vor dem Rezirkulationsabzweig und Temperaturen von über 300 °C steigt die Baugröße um ca. 20 % gegenüber dem mit Luft betriebenen Vergleichsprozess (siehe auch Abbildung 6).

e) Speisewassereintrittstemperatur

Beim Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen wurde die Anhebung des Kraftwerks-Nettowirkungsgrades auf 45,9 % u. a. auch durch die Anhebung der Speisewassereintrittstemperatur auf 302 °C erreicht. Bei einer Grädigkeit zwischen Rauchgas und Speisewassereintritt von 50 K führt das zu einer Rauchgas- bzw. Rezirkulationstemperatur von mindestens 350 °C. Zur Realisierung geringerer Rezirkulationstemperaturen müssten somit die Speisewassereintrittstemperatur und damit der Gesamtwirkungsgrad abgesenkt werden, oder es müsste eine Möglichkeit gefunden werden, wie die unterhalb von 350 °C aus dem Rauchgas abgeführte Wärmemenge in den Prozess eingebunden werden kann.

Unter den gegebenen Randbedingungen ist es nicht sinnvoll, die Rauchgasrezirkulation bei Temperaturen $\gg 350$ °C durchzuführen. Die erreichbare Abkühlung der Rauchgase hängt maßgeblich von der Möglichkeit einer wirkungsgradsteigernden Integration der Rauchgaswärme in den Gesamtprozess ab, weshalb der relevante Temperaturbereich für die Rauchgasrezirkulation derzeit bei 200 - 350 °C erwartet wird.

2.3 Sauerstoffüberschuss bei der Oxyfuel-Verbrennung

Eine der wesentlichen Randbedingungen bei der Auslegung eines Kraftwerks auf Basis des Oxyfuel-Prozesses ist der zu verwendende Sauerstoffüberschuss. Bei herkömmlichen mit Luft betriebenen Kohleblöcken ist der Sauerstoffüberschuss identisch mit dem Luftüberschuss. Dieser Luftüberschuss wird bei modernsten Anlagen mit Luftzahlen bis herab auf 1,15, also 15 % Sauerstoffüberschuss, eingestellt. Dieser Wert liegt darin begründet, dass der Kohlemassenstrom aus einer Mühle nicht völlig gleichmäßig auf die zugehörigen Brenner verteilt werden kann, sodass ein Brenner, der zuviel Kohle bekommt, mit einer zu geringen Luftzahl betrieben würde, was zu Ausbrandproblemen führt. Darüberhinaus könnte sich dadurch auch das Risiko von Korrosionsangriffen an den Brennkammerwänden erhöhen. Bei der Entwicklung des Oxyfuel-Prozesses für Kohlefeuerungen muss also von einem Sauerstoffüberschuss von 15% ausgegangen werden. Darüber hinaus wird auch der Fall betrachtet, wenn es es gelänge, den Sauerstoffüberschuss auf 10 % zu reduzieren.

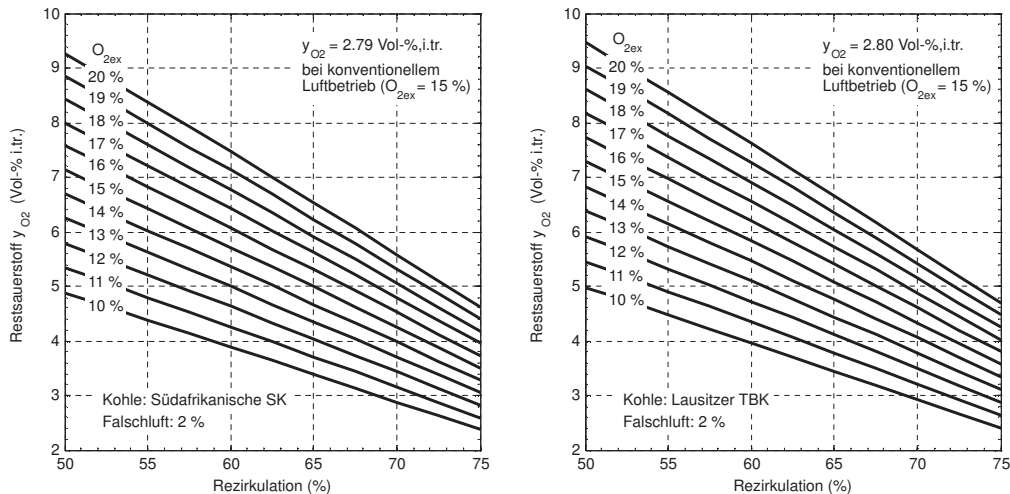


Abb. 4: Restsauerstoffgehalt (in Vol-%) im trockenen Rauchgas beim Oxyfuel-Prozess mit Südafrikanischer Steinkohle (*links*) und Lausitzer Trockenbraunkohle (*rechts*) für verschiedene Sauerstoffüberschüsse in Abhängigkeit von der Rezirkulation.

Beim Oxyfuel-Prozess kommt der Bestimmung des Sauerstoffüberschusses eine besondere Bedeutung zu. Geht man zunächst von dem einfachsten Fall aus, bei dem das rezirkulierte Rauchgas vollständig mit dem Sauerstoff an einer einzigen Stelle vermischt wird, so ist festzustellen, dass die Sauerstoffkonzentration der entstandenen Mischungsatmosphäre nicht beliebig einstellbar ist, sondern vielmehr von der Temperatur der Rauchgasrezirkulation, von dem geforderten Sauerstoffüberschuss sowie von der verwendeten Kohle abhängig ist (siehe Abbildung 3). Der Sauerstoffgehalt der Mischatmosphäre liegt somit immer deutlich höher als jener von Luft. Insgesamt lässt sich feststellen, dass bei stets konstantem Sauerstoffüberschuss die Sauerstoffkonzentration in der Mischatmosphäre nach vollständiger Vermischung des Rauchgases mit Sauerstoff mit steigendem Rezirkulationsanteil sinkt. Das Einstellen beliebiger Sauerstoffkonzentrationen in der Verbrennungsatmosphäre ist nur dann möglich, wenn der Rezirkulationsstrom auf Teilströme aufgeteilt wird, welche ihrerseits jeweils zu unterschiedlichen Anteilen mit Sauerstoff vermischt werden. Die zusätzliche Abhängigkeit der Sauerstoffüberschussbestimmung vom Rezirkulationsanteil bedeutet für den Oxyfuel-Prozess, dass für die Einstellung des erforderlichen Sauerstoffüberschusses, welche beim luftbetriebenen Vergleichsprozess allein durch Messung des Restsauerstoffgehaltes möglich ist, nunmehr auch eine hinreichend genaue Volumenstrommessung des Rezirkulationsgases erforderlich ist. Die Abhängigkeit des Restsauerstoffgehaltes im Rauchgas ist in Abbildung 4 exemplarisch für je eine Stein- und eine Braunkohle dargestellt.

3 Dampferzeuger

Der Dampferzeuger des Oxyfuel-Prozesses unterscheidet sich unter den o. g. Randbedingungen nicht so gravierend von dem Dampferzeuger des luftbetriebenen Vergleichsprozesses wie es bei den Rauchgasreinigungsanlagen der Fall ist bzw. wie die sehr große Rauchgasrezirkulation dies erwarten ließe.

Infolge des um ca. 10 % geringeren Rauchgasmassenstroms vor dem Rauchgasrezirkulationsabzweig und der um ca. 17 % größeren Dichte des Oxyfuel-Rauchgases im Vergleich zum luftbetriebenen Vergleichsprozess ergibt sich zur Aufrechterhaltung eines vernünftigen Wärmedurchgangskoeffizienten in den Berührungsheizflächen eine um ca. 25 % geringere Querschnittsfläche des Damp-

ferzeugers. Infolge dessen würde sich bei gleicher adiabater Verbrennungstemperatur, gleicher Feuerraumendtemperatur und gleichen Strahlungsverhältnissen theoretisch eine um ca. 13 % höhere Brennkammer ergeben. Während die adiabate Verbrennungstemperatur und die Feuerraumendtemperatur für den Oxyfuel-Prozess und den luftbetriebenen Vergleichsprozess durchaus gleichgesetzt werden können, gilt dies für den Strahlungswärmeaustausch nicht. Dieser ist beim Oxyfuel-Rauchgas infolge der nahezu ausschließlich darin enthaltenen Bestandteile CO_2 und H_2O sowie der größeren Partikelbeladung deutlich besser, sodass letztendlich mit einer um nur ca. 5 % höheren Brennkammer gerechnet werden muss.

4 Wasser-Dampf-Kreislauf

Der Wasser-Dampf-Kreislauf des Referenzkraftwerks NRW bleibt in seinen Grundzügen voll erhalten. Das betrifft auch die Dampfparameter, die völlig unabhängig vom Luft- bzw. Oxyfuel-Betrieb sind. Zur Nutzung der Abwärmen aus dem Verdichter der Luftzerlegungsanlage und dem Rauchgasverdichter kann parallel zur ND-Vorwärmstrecke ein mit Verdichterabwärme beheizter ND-Vorwärmer installiert werden. Je nach Abwärmemenge und Temperaturniveau ist es auch denkbar, ganz auf die konventionelle regenerative Speisewasservorwärmung zu verzichten und die Vorwärmung allein mit Verdichterabwärme durchführen. In diesem Fall wäre beim Luftbetrieb des Oxyfuelkraftwerks keine ND-Speisewasservorwärmung möglich. Die HD-Vorwärmung könnte ähnlich wie die ND-Vorwärmung um einen parallelgeschalteten Vorwärmer ergänzt werden. Als Wärmequelle steht die Restwärme des Abgasstroms nach dem Rezirkulationsabzweig zur Verfügung. Die verfügbare Wärmemenge ist wegen des kleinen Abgasmassenstroms jedoch begrenzt.

5 Beeinflussung der Verunreinigungen im flüssigen CO_2

Neben dem CO_2 befinden sich noch nennenswerte Mengen an Ballastgasen im trockenen Rauchgas, welche den Leistungsbedarf für die Verflüssigung wesentlich erhöhen, die mögliche CO_2 -Abtrennrates reduzieren und das flüssige CO_2 verunreinigen. Nach gegenwärtigen Erkenntnissen entfällt der größte Teil der Verunreinigungen zu gleichen Teilen auf den Restsauerstoff für den Kohleausbrand und den Stickstoff aus der Falschlufft. Zusätzlich wird ein merklicher Anteil Argon, welches mit dem Sauerstoff aus der Luftzerlegungsanlage zugeführt wird, im CO_2 gelöst. Daneben werden sich wahrscheinlich auch die klassischen Schadgase NO_x und SO_2 fast vollständig im flüssigen CO_2 lösen. Wie die im CO_2 gelösten Verunreinigungen den Vorgang der Einspeicherung beeinträchtigen, ist Gegenstand aktueller und zukünftiger Forschung, weshalb diesbezügliche Aussagen erst mittelfristig zu erwarten sind. Die Wirtschaftlichkeit des Oxyfuel-Prozesses wird entscheidend von der geforderten Reinheit des einzuspeichernden CO_2 abhängen. Nachfolgend sollen daher die Quellen für die die Verunreinigungen verursachenden Ballastgase identifiziert und mögliche Minderungsmaßnahmen aufgezeigt werden.

5.1 Herkunft der Verunreinigungen und deren Minderungspotential

a) Sauerstoffüberschuss bei der Verbrennung

Wie in Kapitel 2 bereits dargelegt, ist ein Sauerstoffüberschuss von mindestens 15 % notwendig, um den Kohleausbrand zu gewährleisten und um darüber hinaus auch ein erhöhtes Risiko von Korrosionsangriffen an den Brennkammerwänden zu vermeiden. Der daraus resultierende Sauerstoffgehalt im trockenen Rauchgas von 4,5 - 5 Vol-% kann durch sehr aufwändige Messungen der Kohlemassenströme zu den einzelnen Brennern und einen dadurch möglicherweise realisierbaren Sauerstoffüberschuss von 10 % im günstigsten Fall noch auf 3 - 3,5 Vol-% reduziert werden.

b) Reinheit des bereitgestellten Sauerstoffs

Die Verunreinigungen des in einer kryogenen Luftzerlegungsanlage erzeugten Sauerstoffs bestehen bei 98 Vol-% Reinheit fast ausschließlich aus Argon und bei 95 Vol-% Reinheit aus Argon (ca. 3,8 Vol-%) und Stickstoff (ca. 1,2 Vol-%). Da beide Stoffe inert sind, wird nach heutigem Wissensstand davon ausgegangen, dass ihre Anteile im flüssigen CO₂ beim Transport und bei der Lagerung des CO₂ untertage keine negativen Auswirkungen besitzen. Bei der Verflüssigung des CO₂ dagegen erhöhen sie den Energieaufwand und verzehren damit einen Teil des bei der Luftzerlegungsanlage durch die verminderte Reinheit eingesparten Eigenbedarfs. Die Festlegung der Reinheit des Sauerstoffs ist somit im Wesentlichen eine Optimierungsaufgabe hinsichtlich des Gesamtenergiebedarfs der Luftzerlegungsanlage und der CO₂-Verflüssigung.

c) Brennstoffzusammensetzung

Der in der Kohle gebundene Stickstoff trägt zur Bildung von Stickoxiden bei. Obgleich der fehlende Luftstickstoff beim Oxyfuel-Prozess zu geringeren, auf die Feuerungsleistung bezogenen NO_x-Emissionen führen wird, wird die NO_x-Konzentration im Rauchgas infolge der sich aus der Rezirkulation ergebenden Anreicherung deutlich höher sein als beim luftbetriebenen Vergleichsprozess. Bei der NO_x-Konzentration im trockenen Rauchgas vor der CO₂-Verflüssigung kann von einem Wert von 1.300 mg/m³ (i.N., tr.) ausgegangen werden – bei dem mit Luft betriebenen Vergleichsprozess des Referenzkraftwerkes NRW wird ein Wert von ≤ 500 mg/m³ (i.N., tr.) angesetzt.

Der in den Kohlen vorhandene Schwefel reagiert bei der Verbrennung mit Sauerstoff vor allem zu Schwefeloxiden. Für die Konzentration im Rauchgas gelten ähnliche Zusammenhänge wie für die Stickoxide. Während die SO₂-Konzentration beim Referenzkraftwerk NRW mit ≤ 3.954 mg/m³ (i.N., tr.) angesetzt wird, nimmt sie beim Oxyfuel-Prozess infolge der auf die Rauchgasrezirkulation zurückzuführenden Anreicherung auf ca. 8.570 mg/m³ (i.N., tr. bei Südafrikanischer Steinkohle nach Tab. 1) zu.

Nach derzeitigem Wissensstand lösen sich NO_x und SO₂ nahezu vollständig im flüssigen CO₂. Vor allem bei hohen Schwefelgehalten im Brennstoff führt dies zu beachtlichen SO₂-Konzentrationen im flüssigen CO₂.

d) Luftleckagen

Allen atmosphärisch betriebenen Dampferzeugern ist gemein, dass der gesamte Rauchgaspfad ab Brenneraustritt bis zum Saugzuggebläse unter leichtem Unterdruck gegenüber der Umgebung betrieben wird, um ein Austreten sowohl von Staub als auch von Rauchgasen zu vermeiden. Da die Rauchgaspfade heutiger Dampferzeuger vor allem aus betrieblichen und wirtschaftlichen Gründen nicht absolut luftdicht ausgeführt werden, dringen gewisse Mengen an Falschluff in das System ein.

Bei konventionellen Kraftwerken beeinflusst die eintretende Falschluff den Kraftwerkswirkungsgrad nur sehr begrenzt. Für heutige Kraftwerksneubauten schätzt man, dass der Falschluffeintrag etwa 4 % des gesamten Rauchgasvolumens beträgt und über die Jahre hinweg auf etwa 10 % ansteigt. Beim Oxyfuel-Prozess dagegen führt der Falschluffeintrag zu nicht mehr vernachlässigbaren Nachteilen. Der steigende Rauchgasmassentrom erhöht den Leistungsbedarf des Rauchgaskompressors und der höhere Stickstoffanteil senkt die CO₂-Abtrennrage, da bei festgelegter CO₂-Reinheit weniger CO₂ verflüssigt werden kann. Da die Leckagemassenströme ähnlich wie beim luftbetriebenen Vergleichsprozess sein werden, wird der Falschluffanteil beim Oxyfuel-Prozess wie bei Dampferzeugern mit luftbetriebener Feuerung auf den Gesamt-rauchgasmassentrom vor dem Rezirkulationsabzweig bezogen. In Abbildung 5 ist der Einfluss der unterschiedlichen Verunreinigungsquellen auf die im trockenen Rauchgas erzielbare CO₂-Konzentration dargestellt. Daraus wird deutlich, dass die Falschluff den größten Einfluss besitzt.

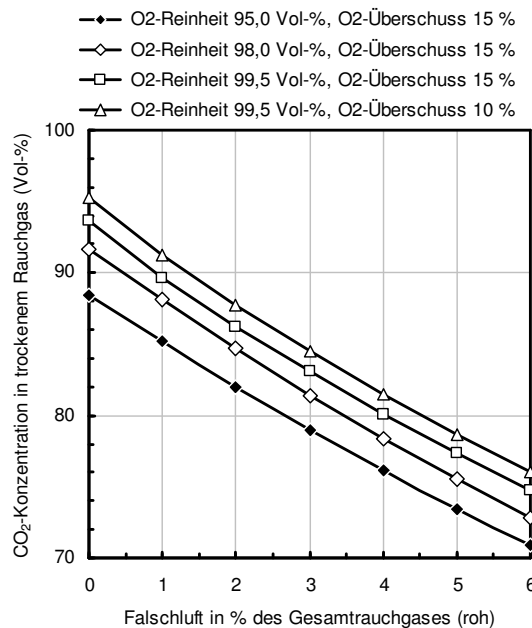


Abb. 5: Einfluss der unterschiedlichen Quellen der Verunreinigungen auf die erreichbare CO_2 -Konzentration im trockenem Rauchgas einer Südafrikanischen Steinkohle.

Mit dem derzeit erreichten Sauerstoffüberschuss von 15 % und einer Sauerstoffreinheit von 99,5 % muss dann der Falschluffteintrag auf einen Wert von weniger als 2 % reduziert werden, um eine CO_2 -Reinheit von 98 % nicht zu unterschreiten. Dies sollte durch aufwändige konstruktive Maßnahmen möglich sein.

5.2 Rauchgasreinigung

Wenn keinerlei Einschränkungen bezüglich der NO_x - und der SO_2 -Beladungen im flüssigen CO_2 gefordert würden und daher auch weder eine DeNOx-Anlage noch eine Rauchgasentschwefelungsanlage vor der CO_2 -Verflüssigung platziert würden, müsste unter Umständen nur der Restgasmassenstrom – ca. 3-4% bezogen auf den Rauchgasmassenstrom vor dem Rauchgasrezirkulationsabzweig – entstickt und entschwefelt werden (siehe Abbildungen 6a und 6b).

Wenn jedoch sehr geringe NO_x - und SO_2 -Anteile im flüssigen CO_2 und somit auch im trockenem Rauchgas vor der CO_2 -Verflüssigung gefordert würden, so wäre dies nur mit entsprechenden Rauchgasreinigungsanlagen stromaufwärts der CO_2 -Verflüssigung möglich. Wenn dabei die heute üblichen NO_x -Konzentrationen von 200 mg/m^3 (i.N., tr.) und SO_2 -Konzentrationen von 200 mg/m^3 (i.N., tr.) im trockenem Rauchgas vor der CO_2 -Verflüssigung erreicht werden müssten, so würden dafür die heute bekannten Technologien des SCR-Reaktors und der nassen Rauchgasentschwefelungsanlage mit Abscheidegraden von bis zu 90% bei der DeNOx-Anlage und bis zu 98,5% bei der Rauchgasentschwefelungsanlage ausreichen. Die Afoxidation bei der Rauchgasentschwefelungsanlage muss jedoch separat erfolgen, damit dem Rauchgasmassenstrom dabei keine weiteren Fremdgase zugemischt werden. Der Abbildung 6c ist zu entnehmen, dass die DeNOx- und die Entschwefelungsanlage nunmehr für einen etwa 10mal so großen Rauchgasmassenstrom (bzw. für 30 % eines luftbetriebenen Kessels) ausgelegt werden müssten. Im flüssigen CO_2 ergeben sich damit theoretisch Konzentrationen von ca. 50 ppm SO_2 und ca. 50 ppm NO_x . Die NO_x -Konzentration könnte durch die Verlegung des SCR-Reaktors in den Gesamtmassenstrom vor dem Rauchgasrezirkulationsabzweig und somit einer nochmals um den Faktor 3 vergrößerten DeNOx-Anlage auf ca. 25 ppm NO_x im flüssigen CO_2 abgesenkt werden (siehe Abbildung 6d).

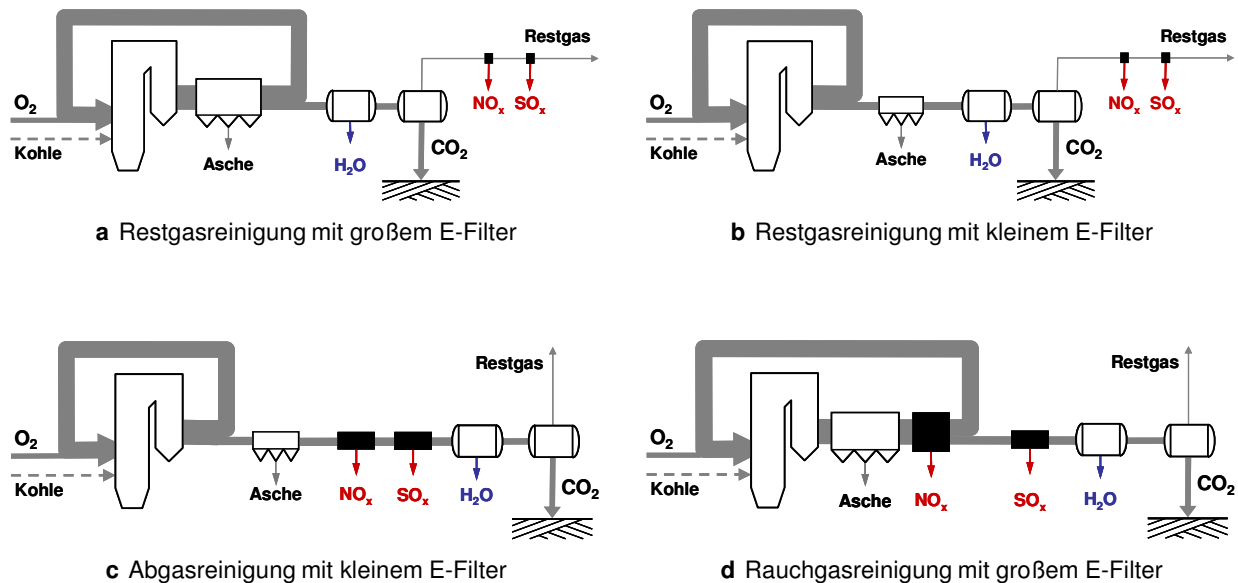


Abb. 6: Möglichkeiten zur Anordnung der Rauchgas-Entstickungs- und Entschwefelungsanlagen für verschiedene Reinheitsanforderungen im flüssigen CO_2

Sollten die Anforderungen bezüglich der Verunreinigungen im flüssigen CO_2 noch höher sein, müsste auf andere Verfahren zur Entschwefelung und Entstickung zurückgegriffen werden.

5.3 CO_2 -Verflüssigung

Die Abtrennung des CO_2 aus dem Rauchgas wird mittels Kondensation erreicht. Anschließend wird das gewonnene CO_2 auf 100 bar verdichtet und über eine Pipeline abgeführt. Für die Kondensation müssen der Druck und die Temperatur des Rauchgases so verändert werden, dass der Taupunkt des Rauchgases erreicht wird und das CO_2 zu kondensieren beginnt. Da es sich beim Rauchgas nicht um reines CO_2 sondern um ein Mehrkomponentengemisch handelt, stoppt die Kondensation bei unverändertem Druck und unveränderter Temperatur. Dies macht es erforderlich, dass für ein Fortschreiten der Kondensation entweder der Rauchgasdruck weiter erhöht wird oder die Rauchgastemperatur weiter abgesenkt wird. Gleichgewichtsuntersuchungen zeigen, dass es günstiger ist, die Rauchgastemperatur weiter abzusenken als den Rauchgasdruck zu erhöhen, da in diesem Fall weniger Ballastgase im CO_2 gelöst werden. Die Rauchgastemperatur ist jedoch nach unten durch den Tripelpunkt des CO_2 bei $-56,6\text{ °C}$ begrenzt. Eine Unterschreitung führt bei hohen CO_2 Partialdrücken zur Bildung von festem CO_2 (Trockeneis) und der Kondensator würde verblocken.

Die CO_2 -Kondensation muss so ausgelegt werden, dass die Menge der zulässigen Verunreinigungen im flüssigen CO_2 nicht überschritten wird. Gleichzeitig ist für die Wirtschaftlichkeit des gesamten Oxyfuel-Prozesses eine bestimmte minimale CO_2 -Abtrennrage erforderlich. Sowohl die CO_2 -Reinheit als auch die minimale CO_2 -Abtrennrage sind noch nicht genau definiert. Da beide Größen aber voneinander abhängig sind (siehe Abbildung 7), kann nur eine Größe frei gewählt werden. Grundsätzlich ist in Abbildung 7 auch zu erkennen, dass für Abtrennraten über 90 % und Reinheiten über 95 % Temperaturen deutlich unter -30 °C und Drücke zwischen 16 - 42 bar erforderlich sind. Während die Rauchgasverdichtung einfach mittels mehrstufiger Rauchgaskompressoren erfolgen kann, gibt es für die Erzeugung der tiefen Temperaturen mehrere technische Möglichkeiten. Bei Betriebstemperaturen um 0 °C und darunter ist zu beachten, dass im Rauchgas vorhandenes Wasser zuvor vollständig entfernt werden muss, um Störungen durch Eisbildung oder CO_2 -Hydrate zu vermeiden.

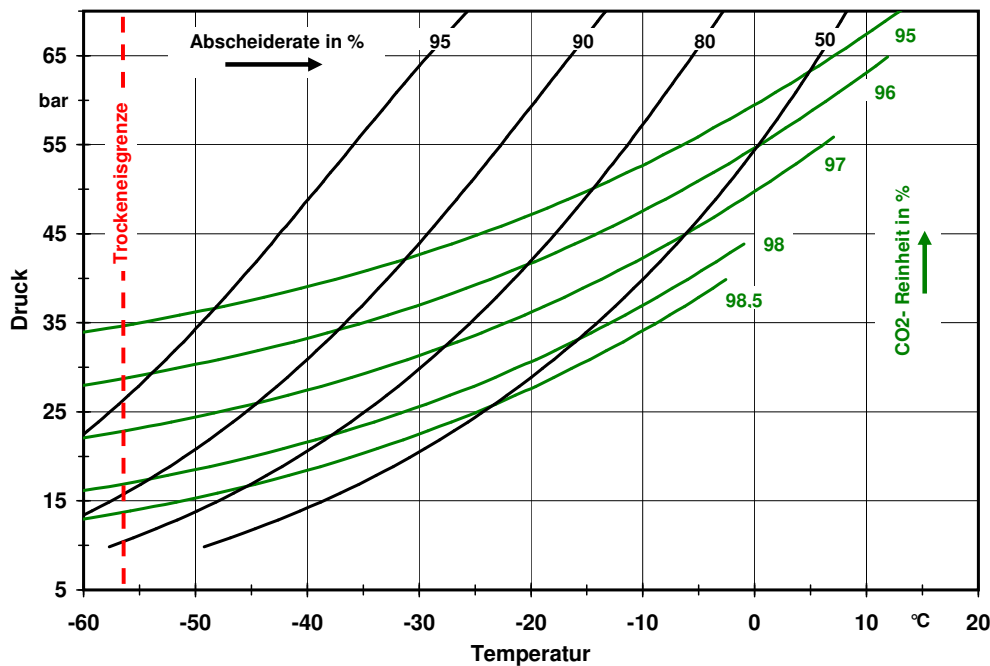


Abb. 7: Mögliche CO₂-Reinheit bzw. Ausbeute in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bei der CO₂-Abscheidung mit einem einstufigen Kondensationsprozess für das Rauchgas einer Südafrikanischen Steinkohle bei 15 % O₂-Überschuss und 2 % Falschluff

5.3.1 Rauchgasentfeuchtung

Die Rauchgasentfeuchtung muss mindestens zweistufig erfolgen. In der ersten Stufe wird das Rauchgas soweit abgekühlt, dass der größte Teil des vorhandenen Wasserdampfes kondensiert. Das Wasser kann durch diesen Prozess nicht vollständig entfernt werden, da die minimale Kühlwassertemperatur im Kraftwerk den Sättigungsdampfdruck des Wasserdampfes vorgibt. Im Kondensat lösen sich auch Halogen- und Schwefelverbindungen sowie Stickoxide. Die genaue Menge an gelösten Gasen lässt sich aufgrund der komplexen Rauchgaszusammensetzung und einer möglichen Behinderung des Gleichgewichtszustandes noch nicht genau ermitteln. Die verbliebene Restfeuchte wird durch die nachfolgende Rauchgasverdichtung und Zwischenkühlung weiter reduziert. Trotzdem ist anschließend der Einsatz eines Adsorbens zur Restentfeuchtung notwendig.

5.3.2 Kälteerzeugung

Die Erzeugung von Temperaturen bis -55 °C mit Kompressionskältemaschinen und Ammoniak NH₃ als Kältemittel ist Stand der Technik. Aufgrund der großen Rauchgasmengen von etwa 100 kg s⁻¹ werden Kälteleistungen im mittleren zweistelligen MW-Bereich benötigt. Die Nutzung von Niedertemperaturabwärme, die nicht mehr in den Wasser-Dampf-Kreislauf zur Stromerzeugung eingekoppelt werden kann, zur Versorgung einer Absorptionskältemaschine könnte eine weitere Alternative sein. Eine zusätzliche Möglichkeit ist die interne Nutzung des gewonnenen CO₂ als Kältemittel. Alle 3 Möglichkeiten haben Vor- und Nachteile, die im Folgenden kurz diskutiert werden sollen.

a) Kompressionskälte

Der Einsatz von NH₃-Kompressionskälteanlagen im einstelligen Megawattbereich ist Stand der Technik. Durch ihren modularen Aufbau bieten sie die Möglichkeit, den Kondensationsprozess mehrstufig zu gestalten und dadurch den Energiebedarf für die Verflüssigung zu senken. Vor allem bei sehr niedrigen Kältemitteltemperaturen sinkt der COP des Kompressionskältekreis-

laufs stark ab, was durch die Mehrstufigkeit reduziert werden kann. Nachteilig ist der zusätzliche technische Aufwand in Form von zusätzlichen Kältemittelkreisläufen und Kältemittelkompressoren. Der Einsatz von CO_2 als Kältemittel ist denkbar aber bisher in diesen Dimensionen nicht Stand der Technik.

b) Absorptionskälte

Absorptionskälteanlagen ermöglichen, mit Hilfe von Wärme und einem geringen Anteil elektrischer Energie die gleichen Temperaturen wie NH_3 -Kompressionskältemaschinen zu erzeugen. Das Temperaturniveau und die Menge der benötigten Wärme steigt mit abnehmender Kühlltemperatur, sodass für den Einsatz im Kraftwerksprozess eine genaue energetische aber auch wirtschaftliche Abwägung zwischen der Strom- oder der Kälteerzeugung aus den verfügbaren Wärmemengen erfolgen muss. Absorptionskälteanlagen erreichen aufgrund weniger bewegter Teile eine hohe Zuverlässigkeit bei niedrigem elektrischen Eigenbedarf.

c) Interne Kälte

Die Nutzung des verflüssigten CO_2 als Kältemittel erfordert aus technischer Sicht den geringsten zusätzlichen Aufwand. Das unter hohem Druck abgetrennte CO_2 wird in einer Drossel auf einen niedrigeren Druck entspannt, sodass zum komprimierten Rauchgas im Kondensator ein bestimmtes Temperaturgefälle vorliegt. Das beim Verflüssigen verdampfte CO_2 wird in einem zweiten Kompressor auf Pipelinedruck verdichtet. Da bei dieser Schaltung Störungen im Rauchgassystem - z. B. durch Veränderungen in der Rauchgaszusammensetzung - die Eigenschaften und die Menge des verfügbaren Kältemittels direkt beeinflussen, muss die technische Umsetzbarkeit in der erforderlichen Baugröße erst noch geprüft werden.

6 Zusammenfassung

Der Oxyfuel-Prozess basiert auf dem bekannten Dampfkraftprozess. Durch Abscheidung des Luftstickstoffs aus dem der Verbrennung zugeführten Sauerstoffträger mit Hilfe einer kryogenen Luftzerlegungsanlage besteht das trockene Rauchgas zu ca. 90 % aus CO_2 und lässt sich dann mit vernünftigem Aufwand verflüssigen. Dabei gehen jedoch auch andere Stoffe, wie z. B. Sauerstoff, NO_x und SO_2 , in die flüssige Phase über. Diese Stoffe könnten oberhalb noch nicht bekannter Konzentrationen zu Problemen bei der Lagerung des CO_2 untertage führen.

Der Erfolg des Oxyfuel-Prozesses hängt daher ganz entscheidend von den einzuhaltenden Verunreinigungen im flüssigen CO_2 ab. Diese Verunreinigungen können durch die vorgeschalteten Anlagen des Dampferzeugers und der Rauchgasreinigung beeinflusst werden. Während die NO_x - und die SO_2 -Konzentrationen im flüssigen CO_2 durch die der Verflüssigung vorgeschalteten Rauchgasreinigungsanlagen reduziert werden können, ist dies für den Sauerstoffgehalt nur durch eine Fahrweise mit geringerem Sauerstoffüberschuss möglich.

Die in der Luftzerlegungsanlage erzielte Sauerstoffreinheit und die im Rauchgassystem auftretenden Luftleckagen führen zu einem Anstieg der inerten Bestandteile Argon und Stickstoff, welche den Energieaufwand bei der CO_2 -Verflüssigung vergrößern. Hier muss ein energetisch und wirtschaftliches Optimum zwischen Luftzerlegungsanlage, Falschlufteintrag und CO_2 -Verflüssigung gefunden werden.

Ohne eine Integration der verfügbaren Verdichterabwärme und Abgaswärme sinkt der Gesamtnettowirkungsgrad des Kraftwerksprozesses von 45,6 % auf ca. 35%. Zusätzliche Optimierungen bei der Abwärmenutzung und der Prozessführung der Luftzerlegung und der CO_2 -Verflüssigung bieten das technische Potential, den Nettowirkungsgradverlust um etwa 2 %-Punkte zu reduzieren.