



1 Einleitung

1.1 Motivation

Um mögliche Folgen und Risiken zu begrenzen, die durch den Klimawandel hervorgerufen werden, ist die Reduktion emittierter Treibhausgase wissenschaftlich anerkannt. Dabei hat die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre einen wesentlichen Einfluss auf den Treibhauseffekt, sodass die stetige Klimaerwärmung in den letzten Dekaden auf die anthropogenen CO₂-Emissionen zurückführbar ist [1]. Bis 2020 wird in der deutschen Klimapolitik eine Verminderung der Treibhausgasemissionen um mindestens 40 % gegenüber dem Bezugsjahr 1990 angestrebt [2]. Diese Maßnahme bildet einen Beitrag, die ansteigende globale Durchschnittstemperatur auf höchstens 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu beschränken. Laut dem *Intergovernmental Panel on Climate Change* ist dafür global betrachtet eine Reduktion der CO₂ Emissionen von 50 bis 85 % bis 2050, bezogen auf die Emissionen aus dem Jahr 2000, erforderlich [1]. Für den Standort Deutschland soll dabei neben dem Ausbau der Erneuerbaren Energien unter der Gewährleistung ökonomischer Gesichtspunkte eine technologieoffene Lösung für den Klimaschutz gefunden werden [2].

Bei der Verstromung fossiler Energieträger, die einen großen Anteil der deutschen und noch mehr der weltweiten Stromerzeugung ausmachen, werden große Mengen CO₂ an die Atmosphäre emittiert. Anteilig an der weltweit verbrauchten Strommenge wurden im Jahre 2011 etwa 68 % des Stroms aus fossilen Brennstoffen erzeugt. Der Einsatz von Kohle ist dabei mit 41,3 % der gesamten Strommenge für den größten Teil verantwortlich [3]. Auch in Deutschland befindet sich der Einsatz von Kohle zur Bruttostromerzeugung im Jahre 2011 mit 42,8 % auf einem vergleichbaren Niveau. U. a. beeinflusst durch den Ausstieg aus der Kernenergie und steigende Bezugspreise für gasförmige Brennstoffe ist ein zunehmender Trend zu

erkennen. Entsprechend ist bis zum Jahr 2013 ein Anstieg auf etwa 45,5 % zu verzeichnen [4].

Da der globale Kohleverbrauch seit 2000 durch die industrielle und gesellschaftliche Entwicklung von Indien und vor allem China stark zunimmt und auch eine Verzichtbarkeit auf den Brennstoff Kohle für den Standort Deutschland kurzfristig nicht gegeben ist, bedarf es zum Erreichen der angestrebten CO₂-Minderungsziele technisch umsetzbarer Maßnahmen zur Reduktion des anthropogenen CO₂-Ausstoßes. Neben der Verwendung alternativer Energiequellen sowie einer effizienteren Ausnutzung der eingesetzten fossilen Brennstoffe bildet dabei der Einsatz von Technologien zur CO₂-Abscheidung und -Speicherung einen weiteren Ansatz. Da diese Technologien zu einer signifikanten Wirkungsgradeinbuße bei dem Gesamtprozess der Kohleverstromung führen, sind eine Bewertung der Machbarkeit und eine Quantifizierung der Wirkungsgradeinbußen unter realitätsnahen Randbedingungen sinnvoll.

Für den Einsatz der Oxyfuel-Technologie als ein möglicher Prozessansatz der sogenannten CCS-Technologien - Carbon (Dioxide) Capture and Storage - bedarf es bestmöglicher Vorhersagen, welche Wirkungsgradeinbußen und zusätzlichen Betriebs- und Investitionskosten die verschiedenen Feuerungsarten und unterschiedlichen Schaltungsvarianten hervorrufen. Die Modellbildung eines integrierten Gesamtprozesses unter technisch umsetzbaren und vergleichbaren Randbedingungen ermöglicht eine objektive Bewertung verschiedenartiger Prozessgestaltungen. Insbesondere Oxyfuelkonzepte mit Staubfeuerung sind in vielen Studien u. a. im Hinblick auf die Effizienz des Gesamtprozesses näher untersucht worden [5,6]. Auch für Konzepte mit einer Zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung (ZWSF) unter Oxyfuel-Bedingungen bestehen bislang Studien für Neubauten [7,8,9] und Nachrüstungen [10,8], in deren Auslegung eine Rauchgasrezirkulation erforderlich ist, welche die Komponenten in ihrer Dimensionierung dem Luftfall annähert. Des Weiteren werden von Herstellern Auslegungen bei einer verminderten Rauchgasrezirkulationsrate betrachtet, um einen effizienteren und kostengünstigeren Betrieb zu ermöglichen. Dabei soll sich infolge eines verminderten Eigenbedarfs der Gebläse zur Rauchgasrückführung ein positiver Einfluss auf den Nettowirkungsgrad des Gesamtprozesses ergeben. Bedingt durch eine verminderte Rauchgasre-

zirkulationsrate kommt es u. a. zu einem stark erhöhten Sauerstoffanteil im Oxidator. Innerhalb von Studien werden erhöhte Sauerstoffanteile von 45 % [9], 70 % [7] oder sogar 90 % [11] im Oxidator betrachtet. Welche Veränderungen infolge einer Auslegung mit verminderter Rauchgasrückführung für den erreichbaren Prozesswirkungsgrad zum Tragen kommen, ist bislang nicht umfassend untersucht, quantifiziert und veröffentlicht worden. Des Weiteren fehlt ein neutraler Vergleich bei Verwendung unterschiedlicher Feuerungsarten unter vergleichbaren Randbedingungen. Gegenüber der Staubfeuerung weist die ZWSF das Potenzial auf, eine hinreichende SO₂-Einbindung durch Primärmaßnahmen zu erreichen, sodass eine Sekundärmaßnahme verbunden mit einem elektrischen Eigenbedarf verzichtbar ist.

1.2 Vorgehen

In Kapitel 2 sind der Stand der Technik bzw. des Wissens für den Oxyfuel-Prozess in Verbindung mit den Feuerungsarten der Staubfeuerung und der ZWSF ausführlich dargestellt. Der Schwerpunkt wird dabei auf Studien gelegt, in welchen eine energetische Bewertung des integrierten Gesamtprozesses vollzogen wird. In Betracht zweier verschiedenartiger Feuerungssysteme bedarf es einer präzisen Definition von Kennzahlen, sodass die Vergleichbarkeit gewährleistet ist. Neben unterschiedlichen Randbedingungen ist die mangelnde Eindeutigkeit von verwendeten Kennzahlen ein Argument, weshalb der quantitative Vergleich von Studien verschiedener Autoren nur bedingt möglich ist. Aus diesem Grund werden Kennzahlen und Randbedingungen festgelegt, welche als Basis für die Prozessmodellierungen mit beiden Feuerungsarten gelten und eine direkte Vergleichbarkeit ermöglichen.

Als Besonderheit kann im Rahmen dieser Arbeit die Veranschaulichung des Falschlufteintrags angesehen werden, der beim Oxyfuel-Prozess einen signifikanten Einfluss auf den erreichbaren Wirkungsgrad des Gesamtprozesses ausübt. Infolge der unterschiedlichen Druckverhältnisse im Dampferzeuger einer Staubfeuerung und einer ZWSF gegenüber der Umgebung, kommt es in Abhängigkeit von der Feuerungsart an unterschiedlichen Stellen entlang des Rauchgaspfades zu einem Falschlufteintrag. In Abschnitt 2.2.1 erfolgt eine präzise Abgrenzung mit Hilfe der

Einführung der Begriffe Falschlufft 1. Art und 2. Art, sodass dem Sachverhalt Rechnung getragen wird, ob der durch Falschlufft in den Prozess eingetragene Sauerstoffanteil direkt an der Verbrennung teilnimmt oder ob der Sauerstoffanteil vollständig im Rauchgas nach dem Austritt aus dem Dampferzeuger verbleibt. Des Weiteren bildet die Abgrenzung verschiedenartiger Definitionen der Sauerstoffzahl und der Rauchgasrezirkulation sowie das Zusammenspiel beider Größen für Prozesse mit Rauchgasrezirkulation in Abschnitt 2.2.2 einen weiteren Kernpunkt.

Die realitätsnahe Modellierung und energetische Analyse der verschiedenen Gesamtprozesse werden mit Hilfe der Software EBSILON®*Professional* umgesetzt. Die simulative Abbildung der CO₂-Aufbereitung und -Verdichtung erfolgt für die Oxyfuel-Prozesse mit Aspen Plus®. Für die Feuerungsarten der Staubfeuerung und der ZWSF wird jeweils die Festlegung eines konventionellen Referenzprozesses mit Luft als Oxidator vollzogen. Die Leistungsgröße von 460 MW_{el,br} in Verbindung mit den HD-/ZÜ-Dampftemperaturen von 560/580 °C orientiert sich am Stand der Technik für eine ZWSF [12]. Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit werden die Randbedingungen für beide Feuerungsarten weitestgehend vereinheitlicht.

Im Rahmen der Darstellung der Ergebnisse werden die konventionellen Prozesse mit Staubfeuerung und ZWSF in Kapitel 4.2 miteinander verglichen. Für die Staubfeuerung werden zwei Schaltungsvarianten eines Oxyfuel-Prozesses definiert und vergleichend bewertet, mit welchen das Spektrum erreichbarer Wirkungsgrade abgedeckt wird. Diese Herangehensweise erfolgt analog für die ZWSF, sodass zwei Schaltungsvarianten mit unterschiedlichem Wirkungsgradpotenzial gegenübergestellt werden. Ergänzend ist für die ZWSF insbesondere die Bewertung einer Konzeption mit verminderter Rauchgasrezirkulation von Interesse. Die Analyse der energetischen Auswirkungen ist zentraler Bestandteil dieser Arbeit, wobei Änderungen bzgl. der Gestaltung des Dampferzeugers in [13] einer umfangreicheren Untersuchung unterzogen wurden. Für den ZWSF-Oxyfuel-Prozess werden ausgehend von einem steinkohlebefeuereten Basisszenario ausgewählte Einflussgrößen einer Sensitivitätsanalyse unterzogen und deren Einfluss auf den elektrischen Wirkungsgrad des Gesamtprozesses untersucht. Der Einfluss der Feuerungsart auf das Wirkungsgradpotenzial des Gesamt-Oxyfuel-Prozesses wird in Kapitel 4.4 aufgezeigt.

2 Stand der Technik

In diesem Kapitel wird neben einer kurzen Beschreibung verschiedener Abtrennungsverfahren für CO₂ eine detailliertere Darstellung der Funktionsweise des Oxyfuel-Prozesses gegeben. Die erforderliche Installation einer Rauchgasrezirkulation für den Oxyfuel-Prozess sowie die Auswirkungen einer Variation der Rauchgasrezirkulationsrate werden grundlegend aufgezeigt. Vertiefend erfolgt eine Zusammenfassung über veröffentlichte Arbeiten zur Gesamtprozessbewertung kohlebefeuerter Kraftwerksprozesse mit Oxyfuel-Technologie. Dabei werden als Feuerungsarten die Staubfeuerung und die ZWSF betrachtet.

2.1 CO₂-Abtrennungsverfahren

Für die zukünftige Bereitstellung kostengünstiger Elektrizität, verbunden mit einer hohen Versorgungssicherheit, ist die mit hohen CO₂-Emissionen einhergehende Kohleverstromung nach derzeitigem Stand der Technik unter dem politisch beschlossenen Verzicht auf Kernenergie in Deutschland unentbehrlich. Gleichzeitig sollen die CO₂-Emissionen bis 2020 um 40 % bezogen auf das Jahr 1990 gesenkt werden [2]. Zwar kann durch Effizienzsteigerungen der CO₂-Ausstoß von Kohlekraftwerken reduziert werden, jedoch nicht in dem Maße, wie es zur Einhaltung der Klimaschutzziele notwendig ist.

Durch die Anwendung sogenannter CCS-Technologien können die CO₂-Emissionen bei der Kohleverstromung stark reduziert werden. Dabei wird das bei der Verbrennung im Kraftwerk entstehende CO₂ zunächst aus dem Rauchgas abgetrennt, um später in geeigneten geologischen Formationen im Untergrund dauerhaft gespeichert zu werden. Bisher bestehen keine alternativen Verwendungsmöglichkeiten, durch welche eine langfristige Bindung des CO₂-Aufkommens kohlebefeue-

erter Kraftwerke erfolgen und somit die Abgabe an die Atmosphäre verhindert werden kann.

Drei grundlegende Prozessansätze zur Abtrennung von CO₂ aus dem Rauchgas kohlebefeuerter Kraftwerke sind in Abbildung 1 schematisch aufgeführt. Neben der Abtrennung von CO₂ vor der Verbrennung (Pre-Combustion-Verfahren / auf Basis des IGCC-Prozesses) und nach der Verbrennung (Post-Combustion-Verfahren / auf Basis des Dampfkraftwerk-Prozesses) bildet der Oxyfuel-Prozess (auf Basis des Dampfkraftwerk-Prozesses) den dritten Ansatz, mit dem eine CO₂-Abscheidung für Feuerungsanlagen im großtechnischen Maßstab erfolgen kann.

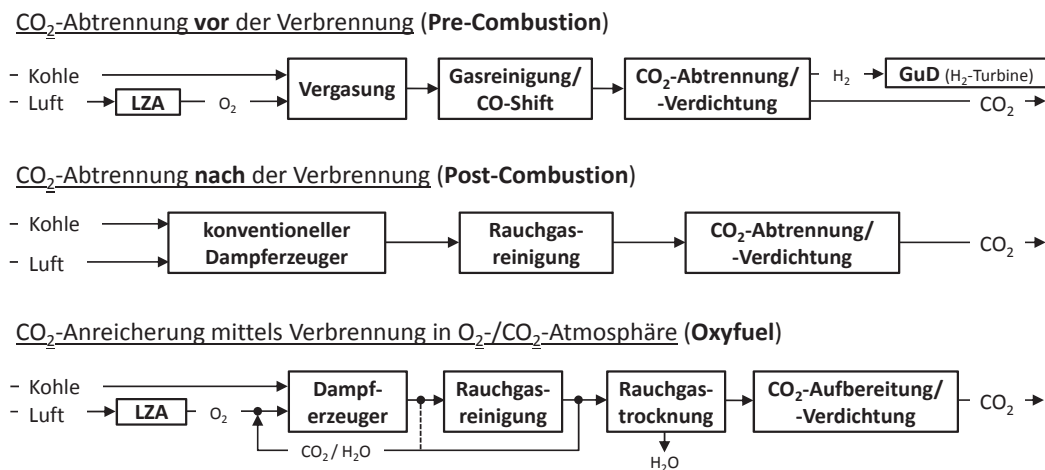


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Funktionsprinzipien der CCS-Technologien Pre-Combustion, Post-Combustion und Oxyfuel

Pre-Combustion-Verfahren

Der Basisprozess für das Pre-Combustion-Verfahren zur CO₂-Abtrennung ist der IGCC-Prozess (Integrated Gasification Combined Cycle), der seinerseits auf einem kombinierten Gas- und Dampfturbinenprozess mit vorgeschalteter Brennstoffvergasung basiert. Innerhalb der Vergasung wird die Kohle i. d. R. mit hochreinem Sauerstoff (O₂), bereitgestellt durch eine Luftzerlegungsanlage (LZA), partiell oxidiert und reagiert bei unterstöchiometrischen Bedingungen zu einem Gas, das aus

den Hauptkomponenten CO₂, Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) besteht.

Das heiße Prozessgas wird von Feststoffen befreit und abgekühlt einem CO-Shiftreaktor zugeführt. In diesem Reaktor finden unter Zugabe von Wasserdampf die Reduktion von H₂O zu H₂ sowie die Oxidation von CO zu CO₂ statt. Nach einer Entschwefelung des H₂- und CO₂-reichen Prozessgases werden H₂ und CO₂ mithilfe einer physikalischen CO₂-Wäsche voneinander getrennt. H₂ kann nach der Abtrennung des CO₂ in einer Gasturbinenanlage mit nachgeschaltetem Abhitzedampferzeuger verstromt werden. Der hochreine CO₂-Strom wird verdichtet und einem geeigneten Speicher zugeführt.

Bedingt durch die hohe Temperatur der Wärmezufuhr in der Gasturbinenanlage weist der Prozess der Pre-Combustion hohe Wirkungsgradpotenziale auf [14]. Bisher führte allerdings vor allem die Reinigung des heißen Vergasungsproduktes zu Schwierigkeiten in der Praxis, weshalb die Anwendung dieser Technologie bisher nicht über Demonstrationsanlagen hinausgeht.

Post-Combustion-Verfahren

Die CO₂-Abtrennung mithilfe von Post-Combustion-Verfahren erfolgt durch ein dem konventionellen Kraftwerksprozess nachgeschaltetes Verfahren. Der Kraftwerksprozess und die Maßnahmen zur Rauchgasreinigung bleiben dabei weitgehend unverändert. Die Abtrennung kann u. a. als chemische Absorption, mittels Membranen oder durch Adsorption ausgeführt werden. Nach derzeitigem Stand der Technik kann eine CO₂-Abtrennung mit einer chemischen Rauchgaswäsche als Variante mit den meisten Vorzügen betrachtet werden [15]. Zur Anwendung kommen spezielle Lösungsmittel, z. B. Monoethanolamine (MEA), die in wässriger Lösung in einer Kolonne (Absorber) in direkten Kontakt mit dem Rauchgas gebracht werden. Das CO₂-reiche Rauchgas strömt im Gegenstrom zur Waschlösung, welches den größten Teil des CO₂ aufnimmt. Der CO₂-abgereicherte Gasstrom tritt am Kopf des Absorbers in die Atmosphäre aus. Das CO₂-beladene Lösungsmittel wird über eine Lösungsmittelpumpe vom Sumpf des Absorbers zum Kopf einer weiteren Kolonne (Desorber) befördert. Durch die Zufuhr von Wärme löst sich in diesem Anlagenteil die Bindung zwischen dem CO₂ und dem Lösungsmittel. Die

Bereitstellung der erforderlichen Wärme zum Austreiben des CO₂ erfolgt bei Anwendung dieser Technologie in einem kohlebefeuelten Dampfkraftwerk i. d. R. mit Entnahmedampf aus der Überströmleitung zwischen Mittel- und Niederdruckteil der Turbine. Der Dampf wird dabei in einem Wärmeübertrager (Reboiler) kondensiert, sodass diese Wärme auf das zu regenerierende Lösungsmittel übertragen wird. Der vom Lösungsmittel getrennte gasförmige CO₂-Strom steigt zum Kopf des Desorbers auf und kann dort der Kolonne entnommen werden. Verbliebene Wasserbestandteile werden in einem Kondensator verflüssigt und entfernt, bevor der trockene CO₂-Strom verdichtet und einer Speicherung zugeführt wird.

Aufgrund der niedrigen CO₂-Konzentration im Rauchgas konventioneller Kraftwerke müssen, bedingt durch den hohen Anteil an N₂ im Rauchgas, große Rauchgasströme in der CO₂-Wäsche behandelt werden. Neben dem apparativen Aufwand kommt es durch den thermischen und elektrischen Eigenbedarf der nachgeschalteten CO₂-Abtrennung zu Einbußen beim elektrischen Nettowirkungsgrad des Gesamtprozesses. Für den Einsatz einer Aminwäsche mit MEA als Lösungsmittel ergeben sich Nettowirkungsgradverluste von ca. 8 bis 12 %-Punkten [16]. Die Höhe dieser Einbußen wird von verschiedenen Randbedingungen (u. a. Lösungsmittel, Auslegungskohle) und Betriebsparametern (u. a. Desorberdruck) beeinflusst und kann partiell durch die Integration von Abwärme in den Wasser-/Dampf-Kreislauf kompensiert werden.

Oxyfuel

Der dritte grundlegende Ansatz zur Realisierung einer CO₂-Abscheidung ist der Oxyfuel-Prozess. Im Gegensatz zu den Verfahren mit nachgeschalteter CO₂-Wäsche wird der konventionelle Kraftwerksprozess dabei dahingehend verändert, dass anstelle von Luft als Oxidationsmittel nahezu reiner Sauerstoff für die Verbrennung der Kohle eingesetzt wird. Der in der Luft enthaltene Stickstoff gelangt dadurch nicht in den Prozess, sodass bei der Verbrennung der Kohle ein CO₂-reiches Rauchgas entsteht. Die O₂-Bereitstellung erfolgt über eine vorgeschaltete LZA, in welcher der O₂-Anteil der Umgebungsluft abgetrennt und in konzentrierter Form der Oxyfuel-Verbrennung zugeführt wird.

Gegenüber einer konventionellen Verbrennung von Kohle mit Luft stehen bei der Verbrennung von Kohle mit Sauerstoff große Mengen an Stickstoff nicht als Wärmesenke zur Verfügung. Sehr hohe adiabate Verbrennungstemperaturen, welche für die verwendeten Materialien im Dampferzeuger ein unzulässig hohes Temperaturniveau bedeuten würden, wären die Folge. Zur Verminderung der Temperaturen im Dampferzeuger wird als alternative Wärmesenke abgekühltes Rauchgas in die Feuerung zurückgeführt, sodass die adiabate Verbrennungstemperatur auf ein ähnliches Niveau wie bei der konventionellen Feuerung abgesenkt wird.

Unter realitätsnahen Bedingungen entspricht das CO₂-reiche Rauchgas zumeist nicht den Reinheitsanforderungen für den Transport und die unterirdische Speicherung. Entsprechend bedarf es der Entfernung wesentlicher Begleitstoffe. Vergleichbar zum konventionellen Prozess werden Flugasche, Schwefel- und Stickoxide größtenteils in den jeweiligen Anlagenteilen einer Rauchgasreinigung aus dem Rauchgas separiert. Das Abtrennen von Wasserbestandteilen erfolgt in einem Rauchgaskondensator und in einem Molsieb, bevor verbliebene Verunreinigungen wie O₂, N₂ und Argon in einer CO₂-Aufbereitung auf ein zulässiges Maß reduziert werden. Die Begleitstoffe H₂O, O₂, SO_x und NO_x sind annähernd vollständig aus dem CO₂-Strom zu entfernen, da sich durch Aufoxidation von SO₂ zu SO₃ oder NO zu NO₂ unter hohem Druck und unter Beteiligung von H₂O und O₂ Schwefel- oder Salpetersäure bilden [17]. Die Anforderungen an die Reinheit des CO₂ variieren zumeist zwischen >95 Vol.-% [17,19] und >96 Vol.-% [20,21], wobei unter Verwendung einer Destillation auch Reinheiten von >99 % realisierbar sind.

Da die Verfahren zur Anreicherung von O₂ einen hohen elektrischen Eigenbedarf aufweisen, ist auch der Oxyfuel-Prozess – wie alle anderen Verfahren zur CO₂-Abtrennung – mit deutlichen Wirkungsgradeinbußen verbunden. Weitere signifikante Einbußen für den Wirkungsgrad des Gesamtprozesses entstehen durch die Reinigung und Kompression des CO₂-reichen Rauchgases in einer CO₂-Aufbereitung und -Verdichtung sowie durch die Rezirkulation von abgekühltem Rauchgas zur Brennkammer. Der Wirkungsgradverlust beläuft sich für Neubauten auf 8 bis 12 %-Punkte [22,23]. Bei der Umsetzung der Oxyfuel-Technologie ist diese insbesondere für neu geplante Kraftwerke im Hinblick auf die Effizienz des Gesamtprozesses vielversprechend. Ferner ist auch die Nachrüstung eines bestehen-