Jens Dickmeis (Autor)

Maximierung der CO2-Abtrennung beim kohlebefeuerten Oxyfuel-Prozess mit kryogener Luftzerlegungsanlage

https://cuvillier.de/de/shop/publications/7030

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1 Einleitung

Seit Mitte des 20. Jahrhunderts wird ein Klimawandel in Form einer steigenden globalen Mitteltemperatur festgestellt [1]. Dieser Klimawandel wird in verschiedenen Forschungsarbeiten und Berichten auf den Menschen zurückgeführt [1] [2]. Die Treibhausgasemissionen in Form von CO_2, Methan und anderen Gasen werden für den Klimawandel verantwortlich gemacht. Seit den 1990er Jahren werden Anstrengungen seitens der UN unternommen, um diesem anthropogenen Klimawandel entgegenzuwirken. Im Kyoto-Protokoll wurde von den meisten Ländern eine Begrenzung des Temperaturanstiegs auf 2°C festgelegt [3]. Um dieses Ziel zu erreichen, ist nach Meinung des IPCC [1] eine Senkung der globalen CO_2-Emissionen notwendig. Ein Großteil der CO_2-Emissionen entfällt auf die Stromerzeugung aus Kohle. In Deutschland sind dies 250 Mt [4] und somit 31 % der gesamten deutschen CO_2-Emissionen.

Die Senkung der CO_2-Emissionen aus Kohlekraftwerken ist somit ein wesentlicher Punkt, um die Ziele zur CO_2-Minderung zu erreichen. Da der Brennstoff weltweit in großen Mengen verfügbar ist und im Vergleich zu Erdgas auch kostengünstig ist, kann in naher Zukunft nicht auf die Verbrennung von Kohle in Kraftwerken verzichtet werden, um eine sichere und kostengünstige Stromversorgung zu gewährleisten. International ist der Verbrauch an Kohle in den letzten Jahrzehnten stetig gewachsen [5]. Im Wesentlichen stehen drei Möglichkeiten zur Senkung der spezifischen CO_2-Emissionen zur Verfügung:

- Brennstoffsubstitution durch kohlenstoffarme Brennstoffe (z.B. Erdgas),
- Wirkungsgradsteigerung der Stromerzeugung mit Kohlekraftwerken,
- Abtrennung des CO_2 aus dem Rauchgas und unterirdische Speicherung (CCS-Technologien).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die Substitution der Kohle durch Erdgas ist aufgrund der hohen Kosten und der wenigen möglichen Lieferanten nicht unbegrenzt möglich. Die Steigerung des Wirkungsgrades hat ebenfalls nur ein begrenztes Potential, da er sich nicht beliebig erhöhen lässt und sich in Industrieländern bereits auf hohem Niveau befindet [6]. Die Abtrennung des CO_2 aus dem Rauchgas von Kohlekraftwerken ist daher die einzige Möglichkeit, den Ausstoß von CO_2 durch Kohlekraftwerke deutlich zu mindern. Das abgetrennte CO_2 kann dann unterirdisch gespeichert werden [7] [8] [9] oder zur Förderung von Erdöl (Enhanced Oil Recovery (EOR)) aus erschöpften Erdölfeldern eingesetzt werden [10] [11] [12] [13]. Bei der CO_2-Abtrennung werden in der aktuellen Forschung drei Technologiepfade verfolgt, die sich grundlegend in der Art der Abtrennung des CO_2 unterscheiden:

- Post-Combustion CO_2-Abtrennung,
- Oxyfuel,
- Pre-Combustion CO_2-Abtrennung.

Bei den Post-Combustion CO_2-Abtrennungsverfahren wird das CO_2 mit einem chemischen Lösungsmittel aus dem Rauchgas abgetrennt. Der Kraftwerksprozess bleibt dabei gegenüber dem Luftfall nahezu unverändert. Die Kolonne zur Abtrennung wird stromabwärts der Rauchgasentschwefelungsanlage eingesetzt [14].

Der Oxyfuel-Prozess sieht eine Verbrennung der Kohle mit nahezu reinem Sauerstoff vor, um den CO_2-Anteil im Rauchgas zu steigern und das CO_2 dann durch Kondensation aus dem Rauchgas abzutrennen [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22]. Auch dieser Prozess basiert auf dem normalen Dampfkraftprozess.

Der Pre-Combustion CO_2-Abtrennungsprozess basiert auf der Kohlevergasung zur Verbrennung des Synthesegases in einer Gasturbine. Das CO_2 wird nach der Vergasung und einem CO-Shift-Reaktor mit Hilfe einer physikalischen Wäsche aus dem Prozessgas abgetrennt [23].

In dieser Arbeit wird der Oxyfuel-Prozess betrachtet. Es wurde in mehreren Pilotanlagen bereits gezeigt, dass der Prozess großtechnisch umsetzbar ist [24] [25] [26] [27] [28]. Aktuell sind Demonstrationsanlagen mit Leistungsklassen von 150-450 MW_{el} geplant, um die Technik weiter voranzubringen [29] [30]. Beim Oxyfuel-Prozess wird die Kohle mit Sauerstoff verbrannt, um die Verdünnung des CO_2 im

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Rauchgas durch den Luftstickstoff zu verhindern. Dadurch lässt sich der CO_2-Gehalt des Rauchgases je nach Kohle und Prozess auf maximal 90 Vol.-% (trocken) steigern [18]. Die Zerlegung der Luft zur Bereitstellung des Sauerstoffs erfolgt in einer kryogenen Luftzerlegungsanlage (LZA).

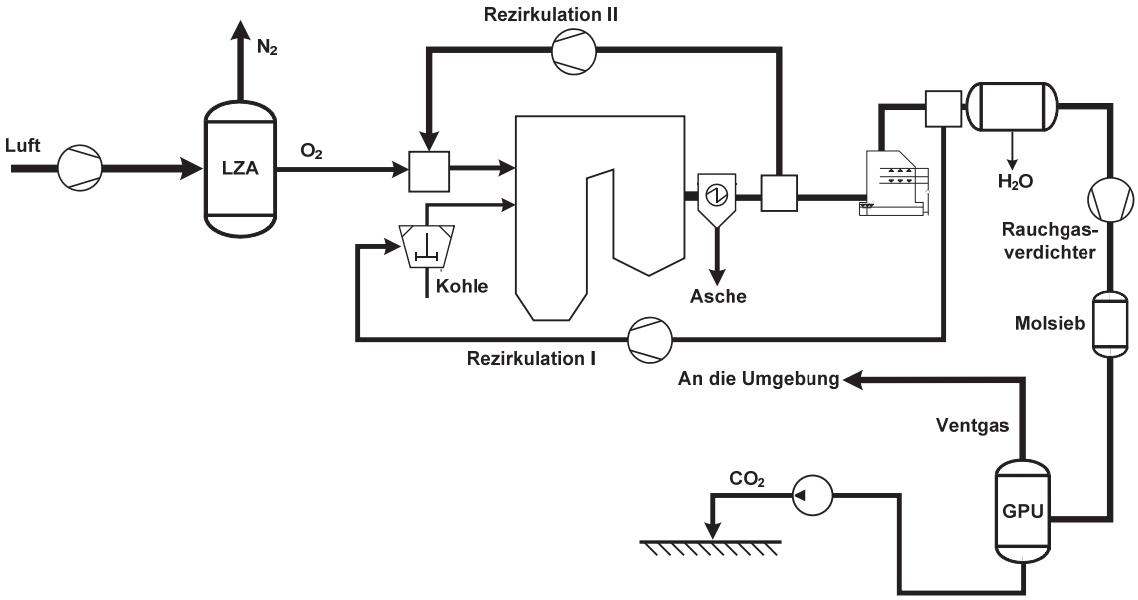

Abbildung 1: Vereinfachtes Schema des Oxyfuel-Prozesses für eine Kohlenstaubfeuerung mit kryogener LZA zur Sauerstoffbereitstellung und einer partiellen Kondensation zur Abtrennung des CO_2 aus dem Rauchgas

Durch den fehlenden Luftstickstoff würde die adiabate Flammentemperatur von 2000°C auf über 5100°C ansteigen [18]. Um eine Gestaltung des Dampferzeugers mit den gleichen Werkstoffen wie bei einem konventionellen Kraftwerk umsetzen zu können, ist eine Rezirkulation von ca. 67 % des Rauchgases notwendig (siehe **Abbildung 1**). Der verbliebene Teil des Rauchgases wird zur CO_2-Abtrennung geführt (Gas Processing Unit (GPU) in **Abbildung 1**), in der durch partielle Kondensation ein CO_2-reicher Strom vom Rauchgas abgetrennt wird. Dieser CO_2-Strom kann gespeichert werden oder einer weiteren Nutzung zugeführt werden.

1.1 Motivation und Abgrenzung der Arbeit

Unabhängig vom jeweiligen CCS-Verfahren, wird in den aktuellen Forschungsarbeiten meist eine CO_2-Abtrennungsrate (CCR) aus dem Rauchgas von ca. 90 % vorge-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

sehen [15] [14] [31] [23]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der spezifische Energiebedarf zur CO_2-Abtrennung mit zunehmendem CCR bei allen Abtrennungsverfahren überproportional zunimmt oder die CO_2-Konzentration im abgetrennten CO_2 (ψ) abnimmt [15] [14] [31] [23] [32]. Das verbleibende Restgas enthält somit bei allen CCS-Verfahren eine Restmenge an CO_2, die weiterhin an die Umgebung abgeführt wird. Beim Oxyfuel-Prozess ist dieses Ventgas mit einer niedrigen Temperatur und auf einem hohen Druck verfügbar [33]. Die im Ventgas enthaltene Energie kann zur Kälteerzeugung und Leistungsgewinnung eingesetzt werden, was bei den meisten Prozessvarianten der Fall ist [15] [34] [35] [36].

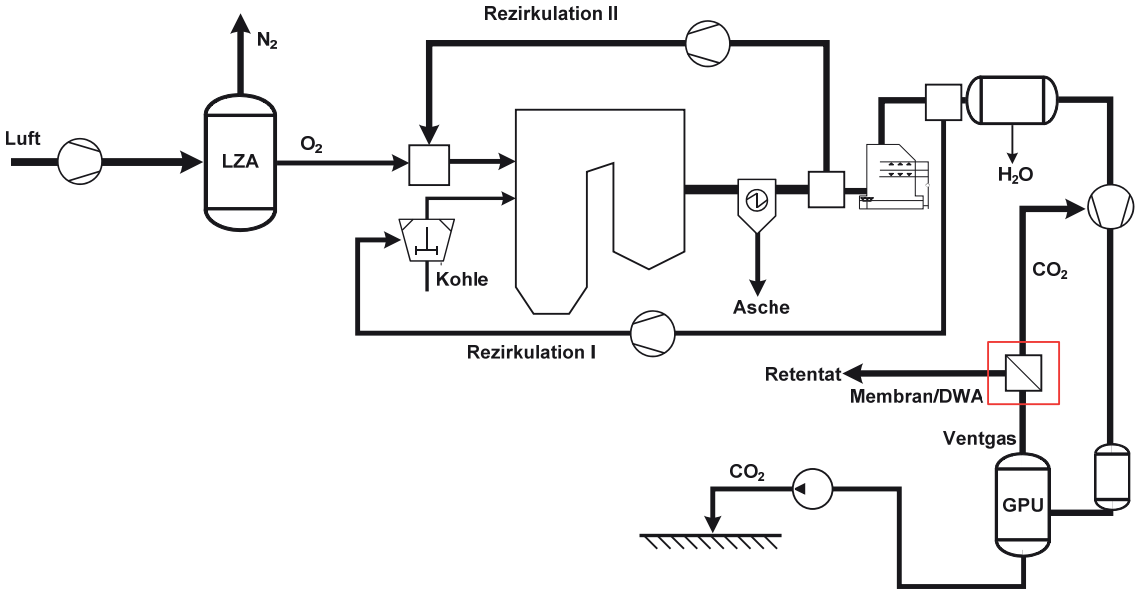

Abbildung 2: Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA und erhöhter CO_2-Abtrennungsrate

Es ist jedoch auch möglich, das im Ventgas enthaltene CO_2 mit einem Membranprozess oder einer Druckwechseladsorption (DWA) zurückzugewinnen [35] [37] [38] [36] [39] [40] (siehe **Abbildung 2**). Dadurch lässt sich die CO_2-Abtrennungsrate CCR des Gesamtprozesses auf Werte deutlich über 90 % steigern. Durch diese Maßnahme können die CO_2-Emissionen des Kraftwerks weiter minimiert und beispielsweise CO_2-Zertifikate gegenüber einem Prozess mit 90 % CCR eingespart werden. Dies ist mit den bisherigen Prozessen nur bedingt möglich. Bei einem CCR deutlich über 90 % fällt die CO_2-Konzentration im GPU-Produktstrom ψ

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

unter 96 Vol.-%. Dies ist jedoch nicht zulässig, falls eine Speicherung des CO_2 oder EOR vorgesehen werden sollen. Mit Membranprozessen oder einer DWA im Ventgas-pfad lässt sich ψ nahezu konstant halten und gleichzeitig CCR deutlich steigern [33]. Das verbleibende Restgas kann dann weiterhin zur Kälteerzeugung genutzt werden oder der noch enthaltene Restsauerstoff kann zurückgewonnen werden, um den Sauerstoffbedarf aus der LZA und somit den Energiebedarf für die Sauerstoffbereitstellung zu verringern [41]. Für eine konventionelle Doppelsäulen-LZA ergibt sich dadurch kein Nutzen für den Gesamtprozess. Ob sich dadurch bei Nutzung einer Dreisäulen-LZA ein Nutzen für den Gesamtprozess ergibt, ist nicht untersucht.

In der aktuellen Literatur werden erhöhte CCR und die Nutzung des im Ventgas enthaltenen Sauerstoffs in verschiedenen Arbeiten behandelt und dargestellt [35] [37] [38] [36] [39]. Dabei werden verschiedene Ansätze zur zusätzlichen CO_2-Abtrennung betrachtet. Die Auswirkungen dieser zusätzlichen Anlage auf den Prozess der CO_2-Abtrennung und den Gesamtprozess werden dabei allerdings nicht betrachtet. Weiterhin sind die Betrachtungen auf ein spezifisches CCR beschränkt, sodass eine Optimierung hinsichtlich des Gesamtprozesses nicht durchgeführt wird. Auch die Anforderungen an die Gestaltung des Prozesses sind nicht ausreichend untersucht. Für die zusätzlichen Abtrennungsprozesse Membran und DWA sind viele Forschungsberichte verfügbar, die sich auf die Details des Abtrennungsverfahrens wie Stoffübergänge und Materialeigenschaften konzentrieren [42] [43] [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] [51] [52] [53] [54] [55] [56] [57] [58] [59] [60] [61] [62]. In dieser Arbeit steht die Betrachtung des Gesamtprozesses im Vordergrund, um eine Bewertung für eine erhöhte Abtrennungsrate CCR zu ermöglichen. Die veröffentlichten Arbeiten lassen sich im Wesentlichen in drei Kategorien einteilen:

- Betrachtung der CO_2-Abtrennung mit erhöhtem CCR ohne Bewertung des Energiebedarfs und des Gesamtprozesses [35] [37] [38] [36] [39] [40],
- Untersuchung von Membranprozessen und DWA zur generellen CO_2-Abtrennung aus Gasen [54] [63] [64] [65] [42] [66] [67] [43] [52] [55] [56] [68] [69] [44] [70] [60] [61] [67],
- Gesamtprozessuntersuchungen ohne Betrachtung des erhöhten CCR [18] [15] [71] [72] [28] [29].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Für die Rückgewinnung des Sauerstoffs aus dem Ventgas des Oxyfuel-Prozesses gibt es noch keine detaillierte Betrachtung oder Verfahrensbeschreibung. In der Literatur werden ausschließlich generelle Verfahren vorgeschlagen, allerdings nicht detailliert untersucht [35] [73] [40]. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Auswirkungen eines erhöhten CCR auf den Gesamtprozess untersucht und eine Bewertung der Sauerstoffrückgewinnung aus dem Ventgas vorgenommen.

1.2 Vorgehensweise

Die Bewertung des Oxyfuel-Prozesses erfolgt durch Modellierung und Berechnung mit kommerziell verfügbaren Simulationsprogrammen (EBSILON©Professional, AspenPlus©, AspenCustomModeler©). Die einzelnen Teilprozesse und Bauteile werden modelliert und zu einem Gesamtmodell zusammengefügt, mit dem die Betrachtungen durchgeführt werden können.

Zunächst wird ein Basismodell für ein mit Luft betriebenes Kraftwerk erstellt, welches dann für den Oxyfuel-Betrieb angepasst wird. Das Oxyfuel-Basismodell wird ausgewertet und die entscheidenden Prozessgrößen werden bestimmt. Zur Untersuchung der erhöhten CO_2-Abtrennungsrate CCR werden die zusätzlichen CO_2-Abtrennungsanlagen modelliert und in die Basismodelle integriert. Mit den erstellten Modellen werden die Auswirkungen des erhöhten CCR auf den Gesamtprozess sowie die Einzelanlagen bestimmt.

Abschließend wird betrachtet, wie der im Restgas enthaltene Sauerstoff genutzt werden kann, um die Sauerstoffausnutzung im Oxyfuel-Prozess zu steigern und einen möglichen Nutzen für den Gesamtprozess zu generieren. Dazu wird eine Rezirkulation des Retentats stromabwärts des zusätzlichen Abtrennungsprozesses zur LZA modelliert. Dort wird dann eine optimierte Einbindung des Gases in den LZA-Prozess angestrebt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2 Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA

Der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA basiert auf dem konventionellen kohlebefeuerten Dampfkraftwerk mit Luft als Oxidanten (siehe **Abbildung 3**).

2.1 Dampfkraftwerk mit Steinkohle als Brennstoff

Das konventionelle Dampfkraftwerk sieht eine Verbrennung der Kohle mit Luft im Dampferzeuger vor. Die entstehende Wärme wird über die Membranwand und die Berührungsheizflächen auf den Wasser-/Dampfkreislauf übertragen.

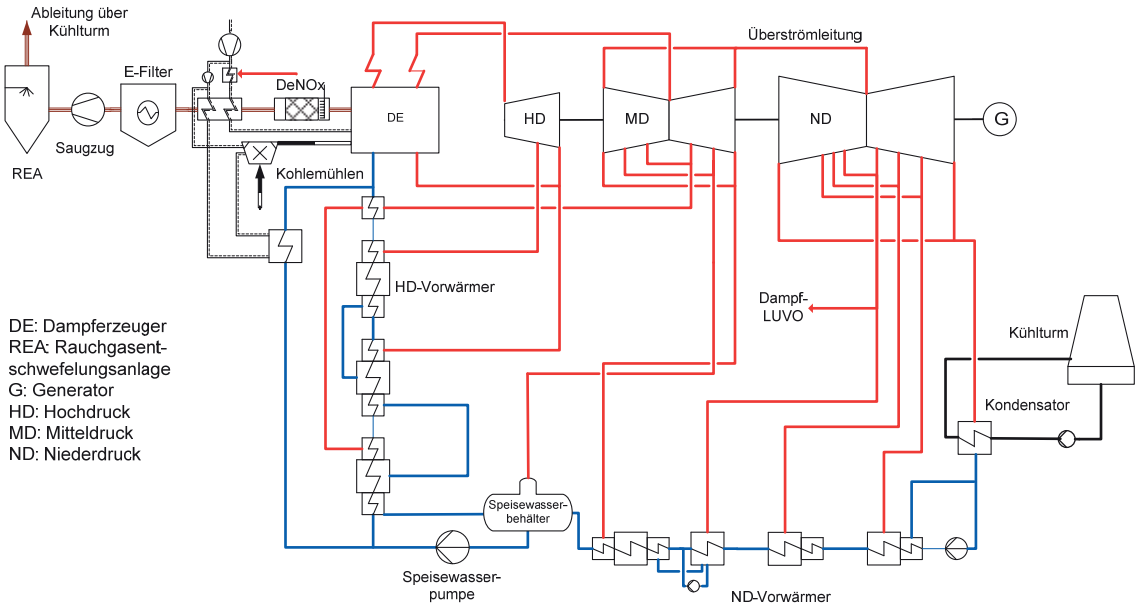

Abbildung 3: Vereinfachtes Prozessschema eines konventionellen Dampfkraftwerks auf Basis von [74] mit Steinkohle als Brennstoff und Luft als Oxidant

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Der produzierte Dampf wird über eine Dampfturbine entspannt. die ihrerseits einen Generator antreibt und so Strom produziert. Das austretende Rauchgas wird zunächst entstickt und über den Luftvorwärmer abgekühlt sowie im Anschluss entstaubt und entschwefelt, bevor es mit Hilfe des Saugzugs an die Umgebung abgeführt wird. Das Rauchgas besteht zu 13 Vol.-% (trocken) aus CO_2 und zu 75 Vol.-% (trocken) aus Stickstoff.

2.2 Umstellung des Kraftwerks auf Oxyfuel-Betrieb

Ein Anheben der Konzentration des CO_2 im Rauchgas erleichtert die Abtrennung des CO_2 am Ende des Prozesses. Eine Umstellung des Prozesses auf Oxyfuel ist in **Abbildung 1** dargestellt. Durch die Abtrennung des Stickstoffs vor der Verbrennung wird die CO_2-Konzentration im Rauchgas gesteigert. Im Oxyfuel-Betrieb lässt sich die CO_2-Konzentration im Rauchgas in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen auf über 90 Vol.-% (trocken) steigern [17]. Die Abtrennung des Stickstoffs erfolgt in einer kryogenen LZA, die als Doppel- oder Dreisäule ausgeführt werden kann [75] [76] [77] [73]. Die kryogene Luftzerlegung ist bereits großtechnisch einsetzbar, sodass der Oxyfuel-Prozess mit kryogener LZA heute in Großanlagen umsetzbar ist. Durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff würde die adiabate Flammentemperatur von 2000°C auf 5000°C ansteigen [17]. Um im Dampferzeuger weiterhin die gleichen Werkstoffe wie im Luftfall verwenden zu können, muss zur Senkung der Temperatur Rauchgas rezirkuliert werden. Um am Eintritt in die konvektiven Heizflächen eine Rauchgastemperatur von 1250°C und am Verdampferaustritt eine Dampftemperatur von 470 °C einzuhalten, ist eine Rezirkulationsrate von ca. 2/3 des gesamten Rauchgasmassenstroms notwendig [18]. So wird die Temperatur des Ascheerweichungspunktes nicht überschritten und die konvektiven Heizflächen sind vor Verschlackung geschützt. Weiterhin bleibt die Temperatur in der Membranwand in einem werkstoffverträglichen Bereich.

Die Rezirkulation setzt sich aus zwei verschiedenen Teilströmen zusammen. Die primäre Rezirkulation, welche die Kohle in der Mühle trocknet und den aufgemahlenen Kohlenstaub zu den Brennern führt, ersetzt die Primärluft aus dem Luftfall. Die sekundäre Rezirkulation wird so bemessen, dass die Temperatur von

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

1250°C am Feuerraumaustritt eingehalten wird. Der für die Verbrennung notwendige Sauerstoff kann entweder der sekundären Rezirkulation zugemischt werden oder separat zugeführt werden [19]. Durch die Rezirkulationen ergibt sich eine Änderung in der Bestimmung der Sauerstoffzahl bei der Verbrennung gegenüber dem Luftfall [17], sodass für die lokale Sauerstoffzahl λ_{lokal} gilt (siehe **Abbildung 4**):

$$\lambda_{lokal} = \frac{m_{O,Luft} + m_{O,Kohle} + m_{O,Rezirkulation}}{m_{O,min}} \tag{2-1}$$

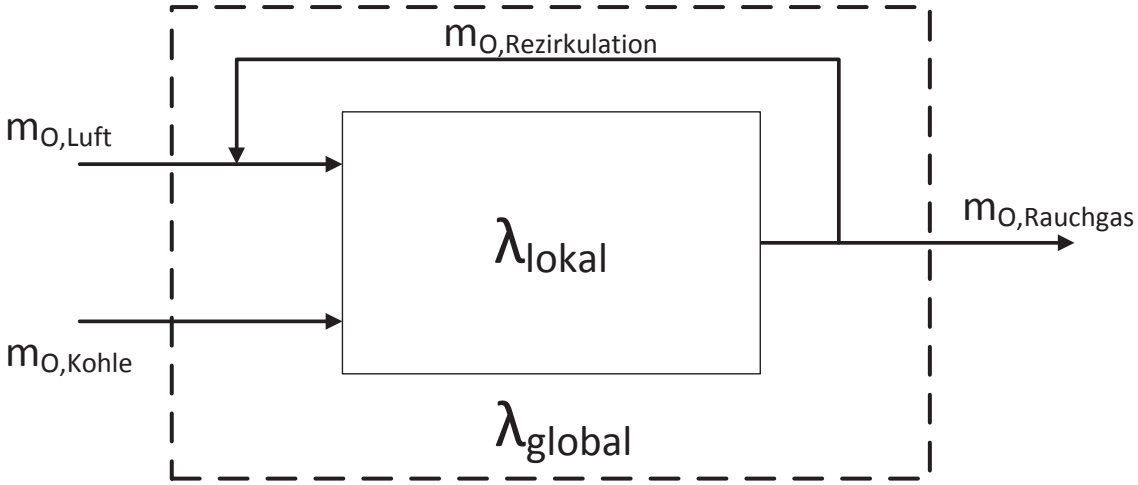

Abbildung 4: Definition der Sauerstoffzahl für ein Oxyfuel-Kraftwerk für die globale und die lokale Sauerstoffzahl

Zur Vermeidung von Korrosion im Dampferzeuger und zur Gewährleistung einer nahezu vollständigen Verbrennung der Kohle sollte im Dampferzeuger ein λ_{lokal} von 1,15 nicht unterschritten werden [17]. Im Luftfall wäre $\lambda_{lokal} = \lambda_{global}$, sodass die über den Luftstrom zuzuführende Sauerstoffmenge direkt bestimmt werden kann. Im Oxyfuel-Betrieb muss die Rezirkulation berücksichtigt werden, da bei einem konstanten λ_{lokal} ein kleineres λ_{global} vorliegt als im Luftfall, bei einem gleichzeitig erhöhten Restsauerstoffgehalt im trockenen Rauchgas [78]. Eine reine Betrachtung des Restsauerstoffgehaltes im Rauchgas zur Bewertung der Verbrennung im Dampferzeuger, wie im Luftfall führt aufgrund der veränderten Gaszusammensetzung im Oxyfuel-Prozess zu einem lokalen Sauerstoffüberschuss von deutlich unter 1,15. Für eine detaillierte Darstellung der Sauerstoffzahlen im Oxyfuel-Betrieb siehe [17] [18] [79] [21]. Der verbleibende Rauchgasstrom stromabwärts der

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Rauchgasrezirkulationen wird im Rauchgaskondensator weitestgehend vom enthaltenen Wasser befreit (siehe **Abbildung 1**). Im Anschluss wird das Rauchgas verdichtet und in einem Molsieb vollständig getrocknet, bevor es der GPU zugeführt wird. Die GPU kann auf verschiedene Weisen ausgeführt werden. Für eine CO_2-Konzentration im GPU-Produktstrom ψ von 95-97 Vol.-% (trocken) reicht eine partielle Kondensation aus, um eine CO_2-Abtrennungsrate CCR von 90 % zu erreichen. CCR ist definiert als der in der GPU abgetrennte CO_2-Massenstrom bezogen auf den der GPU zugeführten CO_2-Massenstrom:

$$\mathrm{CCR} = \frac{\dot{m}_{\mathrm{CO2,Pipeline}}}{\dot{m}_{\mathrm{CO2,Rauchgas}}} \tag{2-2}$$

Soll eine höhere CO_2-Konzentration ψ erreicht werden ist eine Rektifikation notwendig [80] [81]. Zusätzlich ist eine Unterscheidung der CO_2-Abtrennungsprozesse im Bereich der Kältebereitstellung zur Kondensation notwendig. Interne Kältebereitstellung ermöglicht einen geringeren Energieverbrauch gegenüber einer externen Kältebereitstellung. Der Vorteil einer externen Kältebereitstellung ist die Möglichkeit auf Aluminiumwärmeübertrager (Plate-Fin Heat exchanger) zu verzichten, die anfällig für Quecksilberkorrosion sind [82]. Weiterhin können extern gekühlte Anlagen Vorteile bei häufigen Lastwechseln und dem Anfahren der Anlage aufweisen. Das in der GPU abgetrennte CO_2 kann dann gespeichert oder für andere Zwecke genutzt werden. Die Bilanzgrenze dieser Arbeit endet an der Einspeisung des CO_2 in die Pipeline. Die Verdichtung auf einen Pipelinedruck von 110 bar wird berücksichtigt. Das verbleibende Ventgas wird an die Umgebung abgegeben.

Diese Umgestaltung des konventionellen DKW-Prozesses hat weitreichende Auswirkungen auf den Gesamtprozess. Die großen hinzugekommenen Verbraucher LZA und GPU führen zu deutlichen Nettowirkungsgradverlusten gegenüber dem konventionellen Basiskraftwerk. Je nach Prozessführung betragen die Nettowirkungsgradverluste gegenüber dem konventionellen Basiskraftwerk zwischen 7 %-Pkt. und 11 %-Pkt. [32] [15] [36]. Der Nettowirkungsgrad η_N ist definiert als die Nettoleistung des Kraftwerks bezogen auf die zugeführte Brennstoffenergie:

$$\eta_N = \frac{P_N}{\dot{m}_{\mathrm{Brennstoff}}\, H_U} \tag{2-3}$$

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.