

Löser, J.; Hellfritsch, S.; Weigl, S.; Wilhelm, R.; Klemm, M.: Oxyfuel-Technologie: Von der Grundlagenforschung zum Großkraftwerk mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung. The Oxyfuel Combustion of Lignite - A New Option for Electricity Generation from a Domestic Energy Resource. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden 56 (2007), Nr. 3/4, S. 23-32

- 1 -

Jan Löser, Sebastian Weigl, Ronald Wilhelm, Marco Klemm, Stefan Hellfritsch

## **Oxyfuel-Technologie: Von der Grundlagenforschung zum Großkraftwerk mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung**

*Abstract:* Oxyfuel-Verbrennung von Braunkohle – Eine neue Perspektive für die nachhaltige Stromerzeugung mit Hilfe dieses einheimischen Energieträgers. Das „CO<sub>2</sub>-freie“ Kraftwerk ist in den Medien ein viel strapaziertes Schlagwort. Dieser Beitrag soll zeigen, welche Anstrengungen derzeit unternommen werden, um das Hauptreaktionsprodukt der Braunkohlenverbrennung, das Kohlendioxid, nicht in die Atmosphäre abzugeben, es für eine unterirdische Lagerung aufzubereiten, welche Strategien verfolgt und Technologien bemüht werden müssen und dass „CO<sub>2</sub>-frei“ noch lange nicht CO<sub>2</sub>-frei ist. Erforschen, Beherrschen und Gestalten von Verbrennungsvorgängen mit reinem Sauerstoff, Nachempfinden mittels Simulation, Behandlung und Reinigung der dabei entstandenen Rauchgase und Zusammenführung dieser Teilschritte zu einer stimmigen, effektiven Prozesskette sind Aufgaben, die es unter der Maßgabe der Sicherung eines bezahlbaren Strompreises gilt zu lösen.

The oxyfuel-combustion of lignite – A new option for electric power generation from a domestic energy resource. The ‘CO<sub>2</sub>-free’ power plant is a stressed word in the media. This article highlights the efforts which are undertaken at TU Dresden to avoid carbon dioxide emissions into the atmosphere and, instead of this, store it safely underground. The handling of the combustion with pure oxygen, the simulation of those processes and the cleaning of the exhaust gases are steps which have to be connected to a functional process chain for further evaluation. It is shown that this research is necessary in order to keep ‘CO<sub>2</sub>-free’ electric power affordable.

### **Einführung/ Grundlagen**

„Strom kommt aus der Steckdose“ – an dieser manifestierten Denkweise wird sich trotz hitzig geführter Energiedebatte landläufig nichts ändern. Vordringliche Aufgabe von Wissenschaft, Wirtschaft und Gesellschaft ist der verantwortungsvolle Umgang mit der mühsam erzeugten Energieform „elektrischer Strom“.

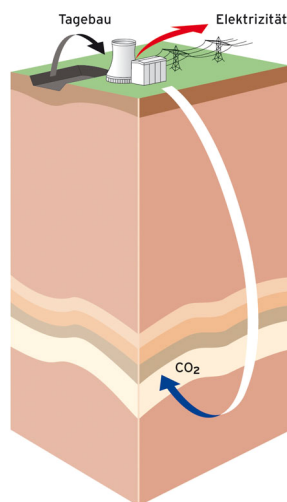
Die Stromerzeuger und Versorgungsunternehmen stehen weiterhin unter dem Druck, preiswerten und umweltfreundlichen Strom mit einer hohen Versorgungsqualität zur Verfügung zu stellen. Dabei wird mittelfristig in Deutschland die heimische

Braunkohle ihren festen Platz behalten und ein preiswerter und zuverlässig verfügbarer Energieträger bleiben.

Die Anforderung an eine fortführende Nutzung ist der verantwortungsvolle und umweltschonende Umgang mit der Ressource Braunkohle. Ziel ist eine effiziente Nutzung der Brennstoffenergie und eine Abtrennung und Lagerung der klimawirksamen Komponenten (hauptsächlich des Kohlendioxids) aus dem Rauchgas. Diese Komponenten werden derzeit noch fast vollständig an die Umgebung abgegeben.

Die effiziente Nutzung des Brennstoffes Braunkohle wird heute durch verschiedene moderne Prozesse im Kraftwerk erreicht, so dass der Nettowirkungsgrad eines Braunkohlenkraftwerkes bei 42... 43% liegt. Weitere Effizienzsteigerungen sind etwa durch die Brennstofftrocknung (Trockenbraunkohle) und die Erhöhung der Prozessparameter (700°C-Kraftwerk) zu erreichen und stellen einen Weg zur Senkung der CO<sub>2</sub>-Emissionen dar. Das bei der Verbrennung entstehende Kohlendioxid aus den Kraftwerksrauchgasen soll klimaanwirksam gesammelt und gespeichert werden, was beispielsweise durch Verpressen in alte Erdöl- und Erdgaslagerstätten oder in Tiefengesteine geschehen kann. Das Prinzip ist vereinfacht im Bild 1 dargestellt.

Kommentar [JL1]:



[Bild 1: Kohlenstoffkreislauf im „CO<sub>2</sub>-freien“ Kraftwerk, Quelle: Vattenfall]

Ein Zahlenbeispiel soll die Größenordnung der anfallenden Stoffströme am Beispiel des Heizkraftwerks Schwarze Pumpe (Bild 2) verdeutlichen: Elektrische Leistung:

Kommentar [JL2]:

1600 MW<sub>el</sub>, Brennstoffverbrauch: 1500 t/h Rohbraunkohle, Emission: 1600 t/h Kohlendioxid.



[Bild 2: Braunkohlenkraftwerk Schwarze Pumpe, Quelle: Vattenfall]

Eine mögliche Übergangslösung für bestehende Kraftwerke kann die Abtrennung des Kohlendioxids aus dem Rauchgas mittels sogenannten selektiven Wäschen sein. Diese funktionieren unter Ausnutzung der Effekte der physikalischen und/oder chemischen Absorption. Als Restgase verbleiben dann Stickstoff und Wasserdampf. Der Vorteil liegt darin, dass kaum Eingriffe in den herkömmlichen ausgereiften Kraftwerksprozess vorgenommen werden müssen. Am Ende der Rauchgaskette muss lediglich eine Waschanlage neu hinzugefügt werden. Bedenklich sind jedoch die Dimensionen einer solchen Anlage, durch sie müssten immerhin am Beispiel Schwarze Pumpe 6,7 Mio. m<sup>3</sup> Rauchgas pro Stunde geschleust werden. Um jedoch die gesetzten Zielstellungen im Klimaschutz zu erreichen, müssen andere Wege gegangen werden.

Ein vielversprechender Weg ist die Verbrennung der Braunkohle mit reinem Sauerstoff, die sogenannte Oxyfuel-Verbrennung. Diese ist Gegenstand der Forschung an der Professur für Kraftwerkstechnik der TU Dresden.

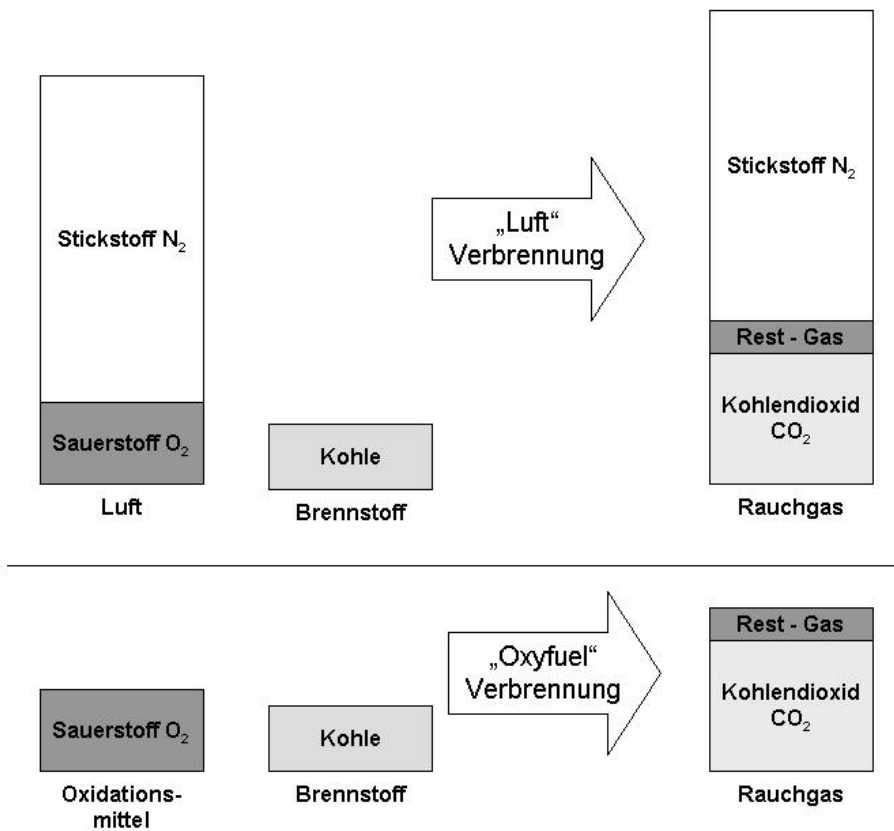
In modernen Kohlekraftwerken soll künftig Braunkohle nicht mit Luft, sondern mit reinem Sauerstoff verbrannt werden (Oxyfuel-Verbrennung) und dadurch ein hochkonzentriertes Kohlendioxid als Rauchgas entstehen, das weniger aufwändig aufbereitet und unterirdisch gelagert werden kann. Der Endverbraucher wird weiterhin seinen elektrischen Strom preiswert, umweltfreundlich und zuverlässig aus der „Steckdose“ bekommen.

### **Weiterentwicklung des Wissensstandes zur Oxyfuel-Verbrennung von Braunkohle**

Um die Oxyfuel-Technologie auch in großem Maßstab, also in Kohlekraftwerken herkömmlicher Leistung nutzen zu können, sind eine Reihe von Forschungsarbeiten notwendig, die die Grundlagen zum sicheren Beherrschen dieser Technologie und der einer solchen Verbrennung nachgeschalteten Energiewandlungs- und Rauchgasreinigungsprozesse zum Ziel haben.

### **Staubfeuerungsversuchsanlage**

Die Verbrennung von Kohle basiert maßgeblich auf einer Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff. Bei diesem Prozess frei werdende Energie wird in Form von Wärme abgegeben. Mit dieser Wärme wird im Kraftwerksprozess Wasser zu Wasserdampf erhitzt. Dieser wird in einer Dampfturbine entspannt. Die Rotationsenergie wird in einem Generator in elektrischen Strom umgewandelt. Das Reaktionsprodukt aus Kohlenstoff und Sauerstoff ist hauptsächlich gasförmiges Kohlendioxid. Bei der Verbrennung von Kohle mit Luft nimmt der inerte Stickstoff, mit 79%-Vol. der Hauptbestandteil der Luft, nicht an der Reaktion teil. Damit ist bei einer technischen Verbrennung je nach Kohletyp eine maximale Konzentration von 17... 20% Kohlendioxid im Rauchgas erreichbar. Der Rest sind Spurengase, Wasserdampf und der Luftstickstoff, der nicht an der Reaktion teilnimmt. Der Verbrennung wird mehr Sauerstoff zur Verfügung gestellt als rechnerisch notwendig ist, damit alle Kohlepartikel einen Reaktionspartner finden und möglichst vollständig umgesetzt werden. Um aus dem Rauchgasgemisch Stickstoff mit Kohlendioxid das Kohlendioxid zu entfernen, sind verschiedene verfahrenstechnisch aufwendige Rauchgas-Waschverfahren erforderlich. Aus diesem Grund soll beim Oxyfuel-Prozess der Luftstickstoff von vorn herein ausgeschlossen werden.

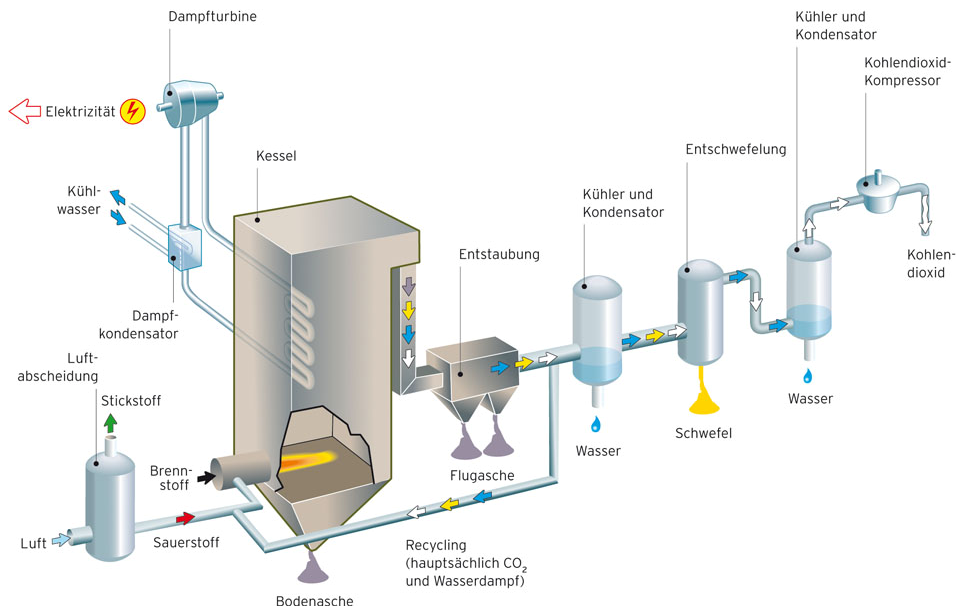


[Bild 3: schematischer Vergleich der Verbrennung von Kohle mit Luft und der Reaktion nach dem Oxyfuel-Prinzip]

Deshalb wird beim Oxyfuel-Prozess die Verbrennung der Kohle mit reinem Sauerstoff durchgeführt. Dabei erhöht sich nicht die Menge an Kohlendioxid die erzeugt wird, sondern es wird im Rauchgas aufkonzentriert, die verdünnende Wirkung des Stickstoffs fehlt. Wie in der Darstellung (Bild 3) zu sehen ist, verringert sich bei der Verbrennung von Kohle nach dem Oxyfuel-Prinzip das gesamte Rauchgasaufkommen deutlich. Für die Bereitstellung von technischem Sauerstoff für die Verbrennung wird Luft in einer Luftzerlegungsanlage separiert. In der Brennkammer wird Kohle mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht. Die dabei entstehende Wärme wird mit Hilfe von Wärmeübertragern aus dem Prozesskreislauf ausgeschleust. Die Verbrennung von Kohle mit reinem Sauerstoff führt zu kleinen hellen Flammen hoher Energiedichte und Temperatur. Heute übliche verfügbare Brennkammer- und Wärmeübertragermaterialien werden damit wesentlich überlastet. Um das zu vermeiden, werden bereits ausgekühlte Rauchgase entstaubt und wieder

Kommentar [JL3]:

in den Prozess zurückgeführt oder mit anderen Worten rezirkuliert. Dabei wird die Flammentemperatur und -größe geregelt und eine technisch beherrschbare und sinnvolle Verbrennungstemperatur eingestellt.

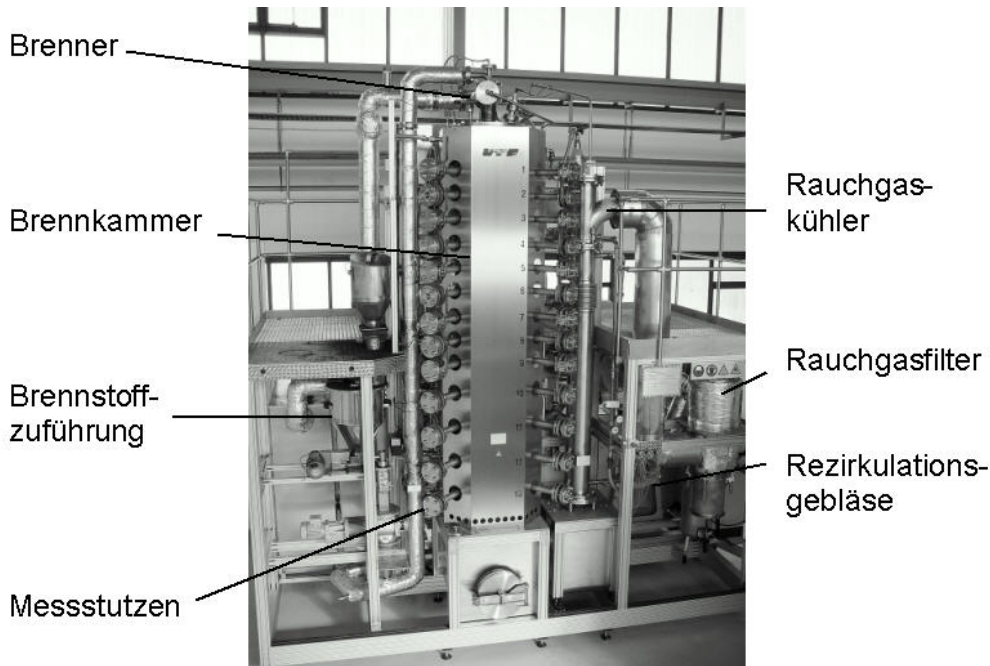


[Bild 4: Darstellung eines Kraftwerksprozesses nach dem Oxyfuel-Prinzip / Quelle: Vattenfall]

Nach der Verbrennung und der Abkühlung der Rauchgase im Kessel erfolgt die Abscheidung der Asche in einem Filtersystem. Der Wasserdampf und das Schwefeldioxid, beide entstammen im wesentlichen dem Brennstoff, werden in zwei weiteren Prozessschritten abgetrennt. Danach besteht das Rauchgas fast vollständig aus Kohlendioxid. Dieser gesamte Kohlendioxidstrom könnte verdichtet und klimaanwirksam gelagert werden. Somit ist dieser Prozess nicht „kohlendioxidfrei“, sondern ein Prozess, in dem ein reiner Kohlendioxidstrom erzeugt wird, der dann einfacher und energetisch sinnvoll gebündelt, nicht in die Erdatmosphäre abgegeben wird.

An der TU Dresden wurde im Rahmen des Forschungsprojektes ADECOS an der Professur für Kraftwerkstechnik eine Versuchsanlage mit 50 kW Feuerungsleistung errichtet, in der Braunkohlenstaub nach dem Oxyfuel-Prinzip mit reinem Sauerstoff verbrannt werden kann. Im dabei entstehenden Rauchgas werden Kohlendioxidkonzentrationen von bis zu 95% gemessen. Die restlichen

Komponenten sind Schwefelverbindungen, Kohlenmonoxid, Stickoxide und Restsauerstoff wie sie, je nach Brennstoff, in jeder technischen Verbrennung vorkommen.



[Bild 5: Staubfeuerungsversuchsanlage 50 kW]

Diese Anlage ermöglicht einen stufenlosen Übergang von der Kohleverbrennung mit Luft zur Kohleverbrennung nach dem Oxyfuel-Prozess und bildet somit im Technikumsmaßstab einen „kohlendioxidfreien“ Kraftwerksprozess ab. Die Anlage erlaubt die Verbrennung verschiedenster staubförmiger Brennstoffe auf Basis von Trockenbraunkohle, also auch von Gemischen. Der Sauerstoffanteil der Verbrennungsluft kann individuell eingestellt und während der Versuche auch verändert werden. Die Charakteristik des Kohlestaubbrenners, eine Eigenentwicklung der Professur für Kraftwerkstechnik, ist hinsichtlich Primär- und Sekundärluft sowie zusätzlicher Sauerstoffeindüsungen veränderbar.

### **Simulation der Verbrennungsvorgänge in der Staubfeuerungsversuchsanlage (SVA)**

Parallel zu den experimentellen Untersuchungen erfolgen Modellierung und numerische Simulation der Verbrennungsvorgänge. Die Simulation ermöglicht es mittels sogenannter „virtueller Experimente“ schnell, gezielt und risikolos

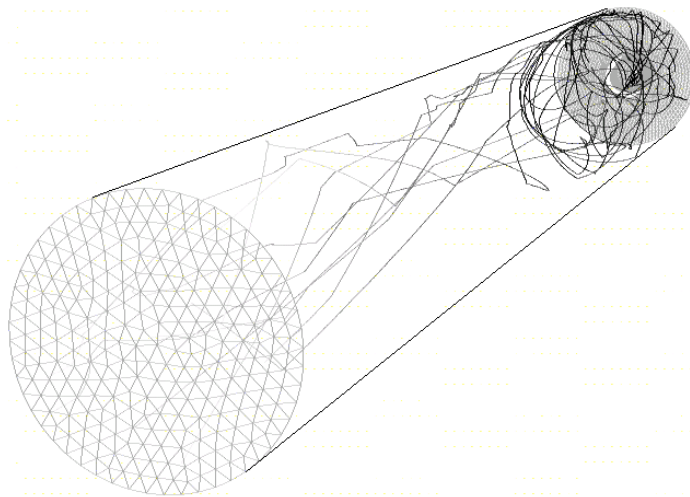
verschiedene, auch kritische Betriebszustände nachzubilden. Ziel ist vor allem die Untersuchung der Brennkammer hinsichtlich der Temperatur-, Geschwindigkeits-, Druck-, Partikel- (Bild 6) und Speziesverteilung (Verteilung der einzelnen Gaskomponenten) im Versuchsreaktor. Die Ergebnisse der Simulation sind anhand der Versuchsdaten der Staubfeuerungsversuchsanlage zu validieren.

Kommentar [JL4]:

Die numerische Strömungssimulation, oder englisch Computational Fluid Dynamics (CFD), beruht auf der Lösung der Erhaltung- bzw. Transportgleichungen für die Masse, den Impuls, die Energie und verschiedene Speziesmassenbrüche. Dazu wird das kommerzielle CFD-Programm FLUENT<sup>®</sup> verwendet.

Für die Modellierung ist ein 3D-Geometriemodell erstellt worden, das die Brennercharakteristik und die Brennkammer der SVA nachbildet. Das Geometriemodell wird in einem zweiten Schritt mit einem speziellen Programm (Gambit<sup>®</sup>) vernetzt. Das heißt, das Gesamtvolumen wird in viele kleine Volumina aufgeteilt, wie in Bild 6 angedeutet. Das ist notwendig, da die Strömungssimulation auf der sogenannten „finite volume method“ basiert. Die Transportgleichungen werden ggf. unter Berücksichtigung der Turbulenz für jedes einzelne Teilvolumen integriert und gelöst.

Kommentar [JL5]:

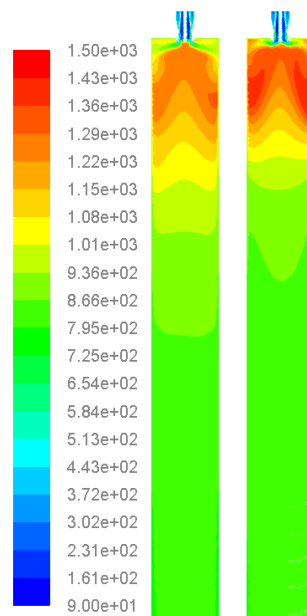


[Bild 6: 3D-Modell der schlanken zylindrischen Brennkammer mit dargestellten Flugbahnen einiger aus dem Drallbrenner ausströmenden Braunkohlenpartikel, (Flugrichtung auf den Betrachter zu), im Vordergrund: Darstellung des Netzes über den Querschnitt]



Die Aufgabe der Simulation besteht darin, den Verbrennungsprozess nach dem Oxyfuel-Prinzip zu beschreiben, um mit den Erkenntnissen eine Optimierung des Prozesses zu ermöglichen. Dazu ist es notwendig, analog dem Versuchsprogramm die verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen im Brennraum und den Vergleichsfall mit Luft nachzubilden. Die für die einzelnen Versuchspunkte verwendeten Parameter sind als Randbedingungen für die Simulation zu setzen. Hierzu zählen hauptsächlich die Geschwindigkeit, die Zusammensetzung und die Temperaturen der zugeführten Gas- und Feststoffphasen (Oxidationsmittel, Inertgas, wie Luftstickstoff oder rezirkuliertes Rauchgas, und Kohle) am Brenneintritt.

Die Simulation wird mit den vorhandenen Modulen des Programms Fluent durchgeführt. Das Strömungsfeld wird mit dem Standard k- $\epsilon$ -Modell berechnet, das auf „Reynolds-Averaged-Navier-Stokes“ (RANS) Gleichungsmodellen beruht. Für die Berechnung der Reaktionen in der Gasphase wird das „Eddy-Dissipations-Modell“ verwendet. Mit dem „Diskrete-Phase-Modell“ (DPM) wird die Kohle als disperse Partikelphase entsprechend des Lagrange-Ansatzes modelliert und mit der Gasphase gekoppelt. Der Strahlungseinfluss wird durch das „P1-Modell“ wiedergegeben.



[Bild 7: Temperaturprofile [°C] - links Luftverbrennung, rechts Oxyfuel-Verbrennung]

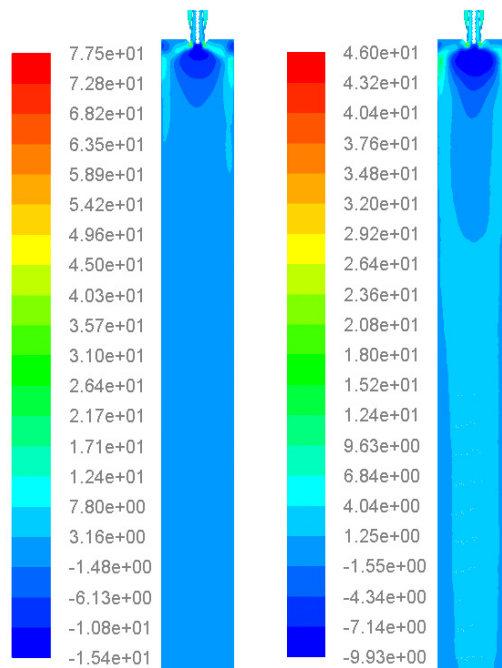
Im Bild 7 ist exemplarisch die berechnete Temperaturverteilung über den Reaktor dargestellt. Im oberen Teil der Brennkammer entstehen erwartungsgemäß die höchsten Temperaturen, hier findet überwiegend die Verbrennung statt. Der Vergleich der Luft- und der Oxyfuel-Feuerung zeigt, dass bei Oxyfuel-Feuerungen mit höheren Temperaturen zu rechnen ist. Die Höhe der Temperaturen ist abhängig von der gewählten Rezirkulationsrate der Rauchgase im Oxyfuel-Betrieb und der damit vorhandenen Sauerstoffkonzentration am Brennkammereintritt.

Kommentar [JL6]:

Die Geschwindigkeit der Gasphase in Abströmrichtung (axial) ist in Bild 8 dargestellt. Die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten am Brennkammereintritt zeigen den Einfluss des Drallbrenners auf die Turbulenz in der Gasphase. Die optimale Vermischung von Oxydationsmittel und Kohlepartikel soll so gewährleistet werden, um einen möglichst hohen Umsatz der Kohle zu erreichen.

Kommentar [JL7]:

Die absoluten Strömungsgeschwindigkeiten im Oxyfuel-Betrieb sind im dargestellten Fall etwas geringer als bei der Luftfeuerung, die Kohlepartikel haben dadurch eine längere Verweilzeit in der Brennkammer und können so besser umgesetzt werden.



[Bild 8: Axialgeschwindigkeiten [m/s] - links Luftverbrennung, rechts Oxyfuel-Verbrennung (exemplarisch)]

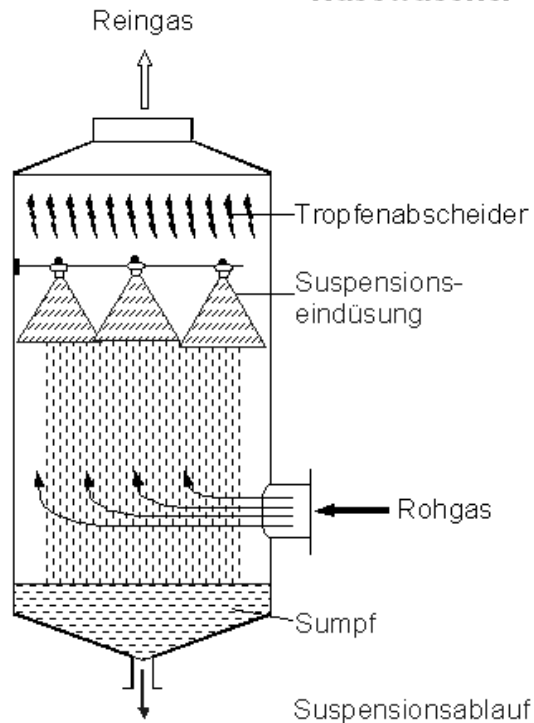
### **Rauchgasbehandlung**

Wird der Rauchgasstrom aus Kraftwerken heute noch meist gereinigt und mit Wasserdampf gesättigt über die Kühltürme der Atmosphäre übergeben, so wird sich das in neuen Kraftwerkskonzepten entscheidend ändern. Die Anforderungen der Verdichtung, des Transports und der Lagerung an die Rauchgase aus kraftwerkstechnischen Anlagen erfordern eine Reinigung. Besonders im Hinblick auf die Korrosion der Apparate, des Leitungsnetzes und der Stabilität der unterirdischen Einlagerung besteht Handlungsbedarf.

Es soll ein CO<sub>2</sub>-Strom technischer Reinheit erzeugt werden. Das Rauchgas enthält im Oxyfuel-Prozess kaum mehr verdünnenden Stickstoff, dadurch sind Schadstoffe wie Schwefeldioxid deutlich höher konzentriert. Die Menge NO<sub>x</sub> ist durch den fehlenden Luftstickstoff deutlich gemindert. Des Weiteren sind vor allem Kohlendioxid und Wasserdampf vorhanden. Für die Gasreinigung der Oxyfuel-Abgase ist neben der Trocknung und Entstaubung vor allen Dingen die Entschwefelung von entscheidender Bedeutung. Die höhere Schwefeldioxidkonzentration im Rauchgas und die prozessbedingte Erfordernis, das Rauchgas für Transport und Lagerung hoch zu verdichten oder zu verflüssigen, stellt neue Ansprüche an den Reinigungsprozess, eröffnet aber auch völlig neue Ansätze der Gasaufbereitung.

Bezüglich der Rauchgasreinigung in konventionellen Kohlekraftwerken existieren eine Reihe von Erfahrungen. Eine große Zahl von Verfahrensprinzipien und Gestaltungsvarianten wurde in realer Größe im Regelbetrieb getestet. Dabei ergab sich, dass für Kraftwerksblöcke großer Leistung (ab 100 MW<sub>el</sub>) Nasswäschen mit Kalksteinsuspension als Waschmittel und dem Produkt Gips ein gewisses Optimum darstellen.

## Nasswäscher



[Bild 9: Verfahrensprinzip Nasswäscher]

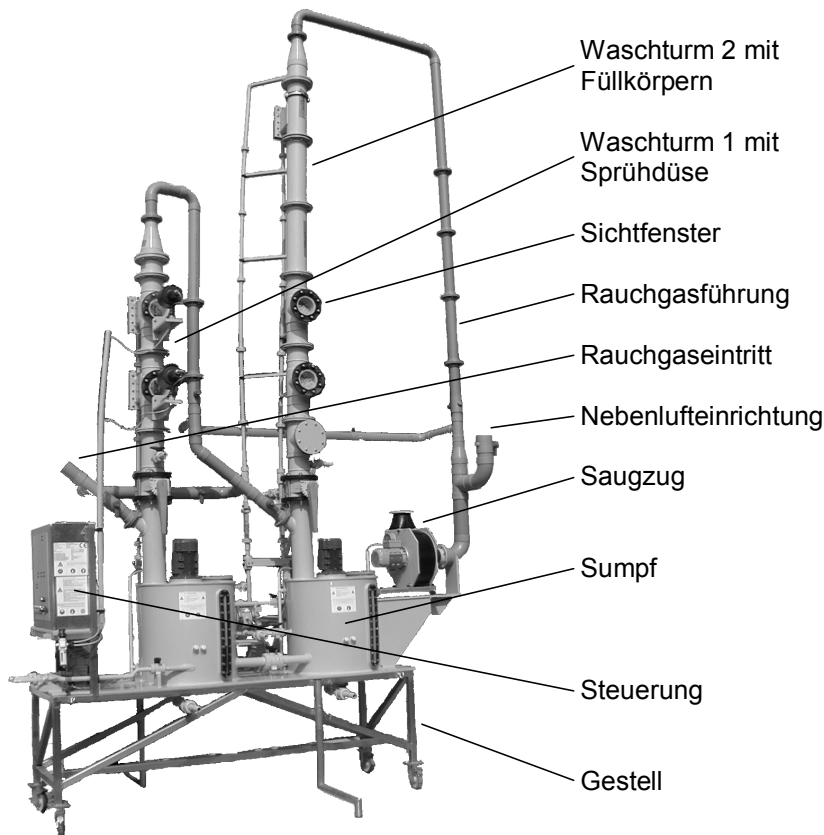
Dabei wird das im Rauchgas enthaltene Schwefeldioxid durch eine Reaktion mit Kalkstein, der feingemahlen in Wasser aufgeschlämmt ist, entfernt. Diese Suspension wird im Inneren eines Waschturmes in mehreren Ebenen fein verteilt von oben nach unten gesprüht, während die Rauchgase in entgegengesetzte Richtung strömen und dabei in intensiven Kontakt treten. Aus chemischer Sicht läuft dabei folgende vereinfacht dargestellte Reaktionskette ab: Das Schwefeldioxid wird im Wasser gelöst und reagiert mit diesem zu Sulfit- und Hydrogensulfitionen (negativ geladen). Im Suspensionswasser liegt durch den Kalkstein ein gewisser Anteil Kalziumionen (positiv geladen) und Karbonationen vor. Die Karbonationen werden durch die Sulfitionen verdrängt. Bei ihrer Zersetzung bildet sich Kohlendioxid, das in das Rauchgas entweicht. Kalziumionen und Sulfitionen bilden Kalziumsulfid. Dieses wird in einem Folgeprozess im Waschturmsumpf oxidiert, sodass als Produkt eine Kalziumsulfat-Suspension (Gips) entsteht. Der Gips ist nach Entwässerung und Trocknung in gewissem Umfang technisch weiterverwendbar. Das den Waschturm

verlässende Rauchgas erfüllt die gesetzlichen Anforderungen der Großfeuerungsanlagenverordnung (13. BimSchV), was bedeutet, dass pro Kubikmeter Rauchgas noch 100... 200 mg Schwefeldioxid enthalten sind. Das entspricht einer Entschwefelungsquote von 95... 98%. Bemüht man nun das Beispiel Braunkohlenkraftwerk Schwarze Pumpe noch einmal, so werden mit diesem Verfahren pro Stunde 38 t Kalkstein verbraucht, der 12 t Schwefeldioxid aus dem Rauchgas absorbiert hat was sich in 66 t Gips und einer weiteren Emission von 8 t CO<sub>2</sub> (als Reaktionsprodukt der Verdrängungsreaktion) schlussendlich widerspiegelt. Soweit die herkömmliche Anwendung. Gemeinhin gilt dieses erprobte Verfahren nun auch als Favorit für die Reinigung der Rauchgase nach der Verbrennung von Braunkohle mit reinem Sauerstoff. Nur sind die vielfältigen Effekte der Zusammensetzung des Oxyfuel-Rauchgas in einem solchen Wäscher noch nicht abschließend abgeklärt. Unsere Arbeit hat gezeigt, dass die Geometrie dieser Wäscher, indirekt damit auch die Verweilzeit des Rauchgases darin, der Waschvorgang und die Technologie selbst (Fernhalten von Luftstickstoff und trotzdem die Nutzung von dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff zur Oxidation von Kalziumsulfid zu Gips), einen erheblichen Forschungsbedarf aufzeigen, bevor an großtechnische Industrieanwendung erfolversprechend zu denken ist. Die sehr streng gesetzten Grenzwerte für Fremdstoffe im einzulagernden Kohlendioxid bedingen außerdem eine weitere Verbesserung des Entschwefelungsgrades solcher Anlagen.

Das entschwefelte Rauchgas muss noch getrocknet werden und kann als ein hinreichend reiner Kohlendioxid-Gasstrom bezeichnet werden, der dann anschließend verdichtet und verflüssigt werden kann.

Um die genauen Aus- und Wechselwirkungen des Oxyfuel-Rauchgases mit Kalksteinsuspensionen und anderer möglicher Waschmittel verschiedener Konzentration untersuchen zu können, wurde im Jahr 2006 an der Professur Kraftwerkstechnik der TU Dresden ein modular aufgebauter Versuchswäscher (Bild 10) entwickelt und gebaut. Damit ist es möglich, verschiedene Wäschertypen, deren Modifikationen und Verschaltungen passend zur Staubfeuerungsversuchsanlage nachzuempfinden.

Kommentar [JL8]:



[Bild 10: modular aufgebauter Versuchswäscher]

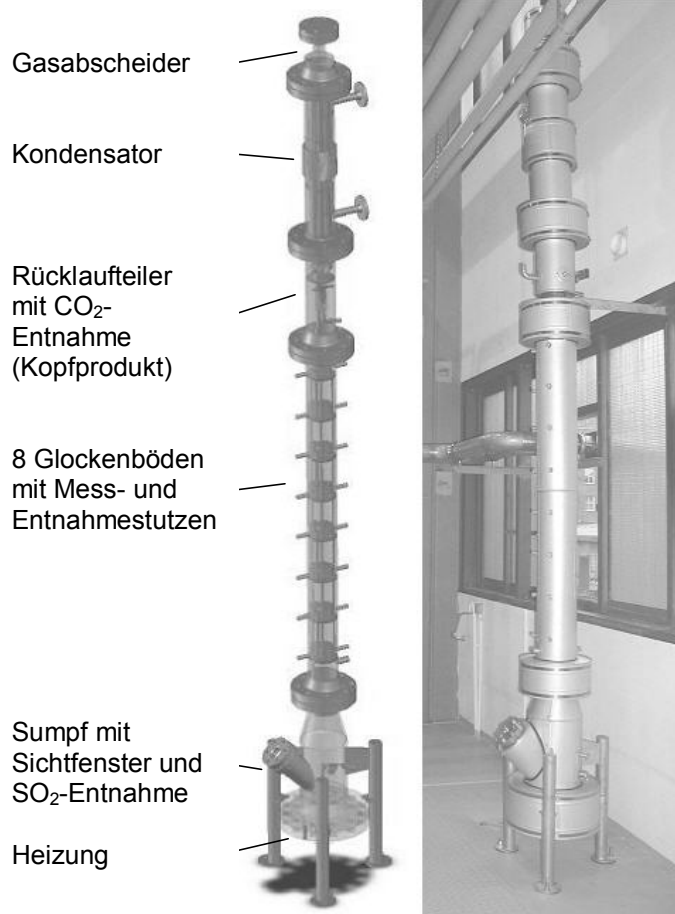
Im Gegensatz zur herkömmlichen Methode der eingangs beschriebenen Nasswäsche, bieten die Erfordernisse von Trocknung und anschließender Verflüssigung durch Verdichtung und Kühlung völlig neue Ansätze für andere anwendbare Reinigungs- bzw. Separationstechnologien. Es liegt dann eine flüssige Mischung aus überwiegend Kohlendioxid, Schwefeldioxid und physikalisch gelöstem gasförmigen Stickstoff und Sauerstoff vor.

Ein solcher völlig neuer Ansatz besteht in der Destillation dieses Gemisches. Die Destillation ist in etwas veränderter Form gemeinhin aus der Gewinnung sehr reiner Alkohole zum Beispiel aus Getreide- oder Fruchtmaischnen bekannt.

Das Verfahren hier beruht auf der Trennung der verflüssigten Gase mittels Rektifikation (mehrstufige Gegenstromdestillation) unter erhöhtem Druck und gegebenenfalls niedrigeren Temperaturen als der üblichen Umgebungstemperatur. Damit ist es möglich, gegenüber herkömmlichen Methoden ohne Hilfsstoffe, Abfall

und Abwasser und in nur einem Verfahrensschritt sowohl hinreichend reines Kohlendioxid als auch Schwefeldioxid zu erzeugen. Es könnten alle ohnehin für den Oxyfuel-Prozess erforderlichen Prozessschritte, wie die Endkühlung der Verdichterstufen, die Verflüssigung des Kohlendioxides, die Abtrennung der nicht verflüssigbaren Gase (Sauerstoff, Stickstoff) und die Entschwefelung in einem Prozessschritt und Apparat vereinigt werden. Über die Bodenzahl und das Rücklaufverhältnis kann die erforderliche Trennwirkung und damit die Reinheit eingestellt werden. Kernkomponente der Versuchsanlage für diese Technologie an der Professur für Kraftwerkstechnik der TU Dresden ist eine einsäulige totalkondensierende Rektifikationskolonne mit acht Glockenböden (Bild 11). Die Kolonne besteht aus austenitischem, rostfreiem Stahl 1.4541, DN125, mit einem Sichtfenster, Druckstufe bis 64 bar, Temperaturbereich  $-25... +150^{\circ}\text{C}$ , und zwei Probenahme- und Transportbehältern.

Kommentar [JL9]:



[Bild 11: Rektifikationskolonne, Entwurf und Apparat mit Isolierung]

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass das Reinigungsverfahren nicht spezifisch auf einen bestimmten Schadstoff wirkt. Damit ist die gleichzeitige Abtrennung weiterer Stoffe, deren störende Wirkung noch nicht näher betrachtet wurde (Stickoxide, Kohlenmonoxid) jederzeit möglich. Dafür würden weder ein zusätzlicher Behandlungsschritt noch eine grundlegende Neuauslegung der Gasreinigung erforderlich sein.

Bisher wurden bereits die theoretischen Grundlagen dieser destillativen Gasreinigung für das Oxyfuel-Rauchgas gelegt, ein Versuchsstand entwickelt und gebaut. Zur Zeit werden Versuche mit künstlichen Gasgemischen durchgeführt. Darauf aufbauend sind Arbeiten mit realen Rauchgasen und die Erweiterung um einen Trockner, einen Verdichter und ein Lagerbehälter für reales verflüssigtes, aus der Staubfeuerungsversuchsanlage für Braunkohlenstaub stammendes Rauchgas für dieses und nächstes Jahr geplant.

Diese Art der Gasreinigung stellt eine Alternative mit hohem Potential für die Behandlung aller stickstoffarmen Verbrennungsabgase dar und kann ein entscheidender Beitrag zur Wirtschaftlichkeit des CO<sub>2</sub>-freien Kraftwerkes nach dem Oxyfuel-Prozess sein.

Diese drei bereits vorhandenen Anlagen, die 50 kW-Staubfeuerungsversuchsanlage, der 30 m<sup>3</sup>/h-Nasswäscher, die 6 l/h-Rektifikationskolonne und die sich derzeit in Planung befindende Filter-, Trockner- und Verdichterstrecke sind Teil des Anlagenparks der Professur für Kraftwerkstechnik der TU Dresden. Ab dem Jahr 2009 werden diese Anlagen neben einer 300 kW-Wirbelschichtfeuerung (auch Oxyfuel), einem 75 kW-Biomasse-Vergaser, einer modularen 120 kW-Rostfeuerung und -pyrolyseeinrichtung mit Versuchskessel sowie einem 20 kW-Biomasse-Pelletkessel im bis dahin fertiggestellten Zentrum Energietechnik (ZET) untergebracht sein.

### **Der Weg zum Großkraftwerk**

Für den Kraftwerksbereich wurde das Oxyfuel-Verfahren erstmals Anfang der 1980er Jahre in Betracht gezogen, als man nach Lösungsansätzen für eine mögliche CO<sub>2</sub>-Abscheidung suchte. Mittlerweile gibt es zahlreiche Forschungsaktivitäten zum

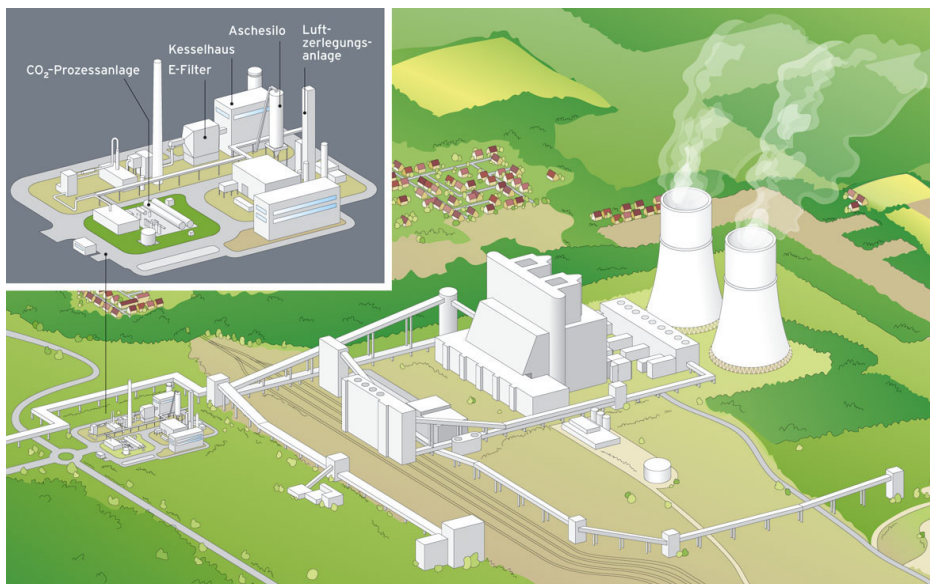


Oxyfuel-Prozess, wobei man sich wegen der höchsten spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen auf Kohlekraftwerke konzentriert.

Obwohl zum heutigen Zeitpunkt noch nicht alle Fragestellungen abschließend beantwortet sind, wurden mittlerweile erste Oxyfuel-Pilotprojekte für Kohle auf den Weg gebracht, die der Technologieentwicklung Vorschub leisten werden. Dazu zählt die zur Zeit im Bau befindliche Pilotanlage mit einer thermischen Leistung von 35 MW des Vattenfall-Konzerns am Kraftwerksstandort Schwarze Pumpe, welche im Jahr 2008 in Betrieb gehen soll. **Bild 12** zeigt eine Standortskizze mit

Kommentar [JL10]:

Aufstellungsplan der geplanten Anlage. Bei gutem Fortschreiten der Forschungsaktivitäten plant Vattenfall darüber hinaus für das Jahr 2015 ein erstes Demonstrationskraftwerk mit einer elektrischen Leistung von 300... 600 MW. Die Umrüstung eines bestehenden Kraftwerksblockes mit einer elektrischen Leistung von 30 MW auf Oxyfuel bis zum Jahr 2009 wird unterdessen vom australischen Betreiber CS Energy verfolgt und soll zur Demonstration der Technologie als Nachrüstoption für bestehende Kohlekraftwerke dienen.



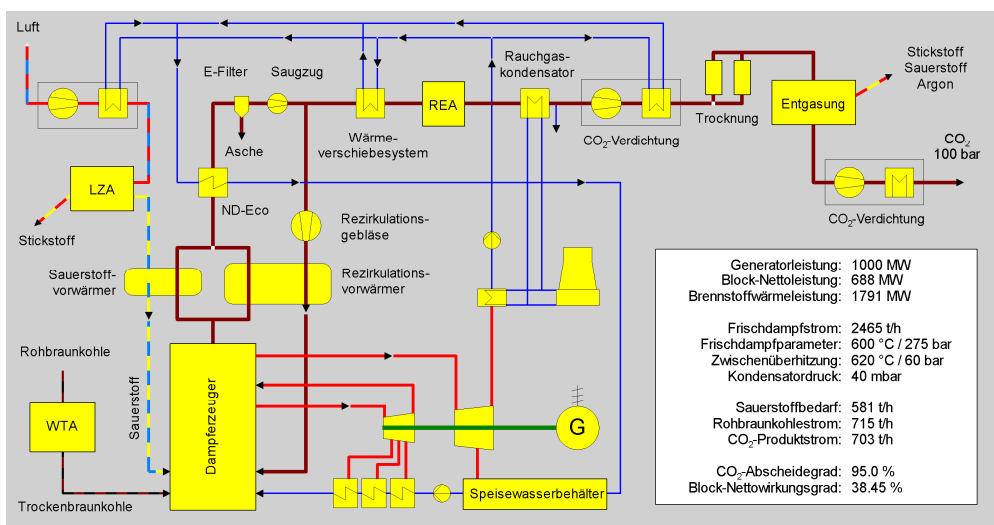
[Bild 12: Die geplante 30 MW Oxyfuel-Pilotanlage am Standort Schwarze Pumpe (Quelle: Vattenfall)]

### Ein Oxyfuel-Kraftwerkskonzept mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung für Braunkohle

Die Professur für Kraftwerkstechnik befasst sich seit dem Jahr 2003 mit der Technologiebewertung für Oxyfuel-Braunkohlekraftwerke. Im Rahmen des

Forschungsprojekts ADECOS wurde ein Simulationsmodell entwickelt, welches sämtliche Anlagenteile des Oxyfuel-Kraftwerks beinhaltet. Das braunkohlebefeuerte Oxyfuel-Kraftwerkskonzept besitzt eine Generatorleistung von 1000 MW. Etwa 95% des bei der Verbrennung erzeugten CO<sub>2</sub> werden abgetrennt, gereinigt und auf 100 bar verdichtet. Die Auswirkungen bestimmter Prozessveränderungen als Ergebnisse von Grundlagenuntersuchungen oder im Zuge der Optimierung können anhand des Simulationsmodells ermittelt werden. Bild 13 zeigt das vereinfachte Verfahrensfließbild und eine Tabelle mit den wichtigsten Daten.

**Kommentar [JL11]:**



[Bild 13: Verfahrensfließbild des Oxyfuel-Kraftwerkskonzepts mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung]

Das Konzept ähnelt in seinen Grundzügen einem konventionellen Dampfkraftwerk. Wichtigste Unterschiede sind die Luftzerlegungsanlage (LZA) zur Sauerstoffproduktion sowie eine Prozesskette zur Konditionierung und Verdichtung des CO<sub>2</sub>. Weitere Veränderungen erfährt der Dampferzeuger, hier sei insbesondere die notwendige Rauchgasrezirkulation genannt.

Zum Zwecke der Wirkungsgradsteigerung ist außerdem eine Wirbelschicht-Trocknungsanlage mit integrierter Abwärmenutzung (WTA) für die Braunkohle mit einem Rohwassergehalt von über 50% vorgesehen. Die Vortrocknung auf 12% Wassergehalt würde bei konventionellen Braunkohlekraftwerken zu einer Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades um 4... 6% führen, insbesondere durch Verringerung der Wasserdampfmenge im Rauchgas. Im Oxyfuel-Prozess wird zusätzlich der bauliche Aufwand für die Wasserentfernung aus dem CO<sub>2</sub> (Rauchgaskondensation) sowie die

dabei abzuführende Wärmemenge reduziert, welche nur begrenzt im Prozess genutzt werden könnte.

Im folgenden werden die Hauptkomponenten des Oxyfuel-Braunkohlekraftwerks näher erläutert.

### **Luftzerlegungsanlage**

Für die Erzeugung der erforderlichen Menge Sauerstoff kommen ausschließlich kryogene Luftzerlegungsanlagen (LZA) in Betracht. Diese besitzen eine hohe Verfügbarkeit und sind technisch sehr ausgereift. Drei der größten derzeit lieferbaren LZA werden gebraucht, um den Tagesbedarf von ca. 13.500 t Sauerstoff mit einer Reinheit von 99,5%-Vol. bereitzustellen. Die Funktionsweise kryogener LZA beruht auf der destillativen Trennung von Luft im Tieftemperaturbereich. Vor Eintritt in die Trennkolonnen muss die Luft gereinigt und auf 5,4 bar verdichtet werden. Letzteres erfolgt mit drei Großverdichtern, deren elektrischer Eigenbedarf insgesamt etwa 150 MW beträgt. Allein dies würde einen Wirkungsgradverlust von etwa 8% für das Gesamtkraftwerk bedeuten. Die Energiebilanz wird jedoch verbessert, indem Verdichterabwärme im Umfang von 115 MW<sub>th</sub> zur Kondensatvorwärmung im Dampfkraftprozess genutzt wird. Zwar benötigt diese Konfiguration etwas mehr Antriebsleistung für die Luftverdichter, doch überwiegt der thermodynamische Vorteil durch die Abwärmenutzung.

### **Dampferzeuger**

Ein Dampferzeuger dient der Wärmeübertragung von den heißen Rauchgasen auf den Dampfkraftprozess und beansprucht bei Kohlekraftwerken den größten Anteil der Investitionssumme, was den hohen Stellenwert auch bei der Entwicklung des Oxyfuel-Konzepts verdeutlicht. Viele Studien konzentrieren sich dabei auf die notwendigen Veränderungen bei der Umwandlung konventioneller zu Oxyfuel-gefeuerten Dampferzeugern unter Beibehaltung der thermischen Verhältnisse. Es zeigte sich außerdem, dass speziell gestaltete Oxyfuel-Dampferzeuger bei gleicher Kraftwerksleistung sogar kleiner und damit kostengünstiger gebaut werden können. In kohlebefeuchten Kraftwerken großer Leistung kommen heute meist staubgefeuerte Dampferzeuger zum Einsatz. Jedoch deutet einiges darauf hin, dass im kohlebefeuchten Oxyfuel-Prozess andere Feuerungskonzepte vorteilhafter sein könnten. Hier sind insbesondere die zirkulierende Wirbelschichtfeuerung und die

Schmelzkammerfeuerung zu nennen. Während staubgefeuerte Oxyfuel-Dampferzeuger stets eine umfangreiche Rauchgasrezirkulation benötigen, könnte diese bei einer Wirbelschicht zumindest teilweise durch einen erhöhten Umlauf des inerten Bettmaterials ersetzt werden. Bei einer Schmelzkammerfeuerung sind hohe Verbrennungstemperaturen ohnehin erwünscht, damit die Asche in flüssiger Form abgezogen werden kann. So müsste auch hier weniger Rauchgas rezirkuliert werden, zudem kann das entstehende Schmelzkammergranulat in der Baustoffindustrie Verwendung finden. Jede der angesprochenen Varianten wird im Projekt ADECOS für den Einsatz in einem möglichen Oxyfuel-Kohlekraftwerk optimiert und anschließend einem gemeinsamen Vergleich unterzogen.

Allgemein kann festgehalten werden, dass Oxyfuel-Dampferzeuger kleiner gebaut werden können als ein konventioneller Dampferzeuger für Kraftwerke gleicher Leistung. Dies hängt mit dem verbesserten Wärmeübergang durch mehr Gasstrahlung (höherer  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt im Rauchgas) sowie dem verminderten spezifischen Rauchgasvolumen zusammen. Ein weiterer Faktor ist, dass durch die Einkopplung von Abwärme in den Dampfkraftprozess, beispielsweise aus der Verdichterkühlung der Luftzerlegungsanlage, weniger Dampf produziert werden muss.

Eine besondere Bedeutung kommt bei Oxyfuel-Dampferzeugern der Minimierung des Falschlufteintrags zu. Als dauerhaft technisch realisierbar werden 2% Falschlufft angesehen, bezogen auf den Rauchgasmassenstrom. Erhöhte Falschlufftanteile im Rauchgas sind bei konventionellen Kraftwerken kaum problematisch und wirken sich lediglich in geringem Maße auf den Wirkungsgrad aus. Im Oxyfuel-Prozess führt Falschlufft jedoch zu einer direkten Verunreinigung des  $\text{CO}_2$  und einem größeren zu verdichtenden Produktgasstrom. Weiterhin sinkt der  $\text{CO}_2$ -Abscheidegrad, da bei der späteren Abtrennung der Störgase  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  und Ar höhere  $\text{CO}_2$ -Verluste auftreten.

Das in Bild 13 dargestellte Oxyfuel-Konzept verfügt über einen staubgefeuerten Dampferzeuger, an welchem rund 70% der Rauchgase zur Temperaturabsenkung bei der Verbrennung rezirkuliert werden. Eine Zusatzheizfläche (ND-Eco) dient zur Vorwärmung von Kondensat aus dem Dampfkraftprozess und zur Senkung der Rauchgastemperatur auf unter  $200^\circ\text{C}$ , bevor die Rauchgasrezirkulation nach dem Elektrofilter abgezweigt wird. Das rezirkulierte Rauchgas wird in Rezirkulationsvorwärmern durch die den Dampferzeuger verlassenden Rauchgase wieder erwärmt, ebenso wie der benötigte Sauerstoff für die Verbrennung. Die

Kommentar [JL12]:

beschriebene Konfiguration vereint dabei die Vorteile einer kalten und einer heißen Rezirkulation. So können der Elektrofilter zur Staubentfernung und auch die Rezirkulationsgebläse ohne große thermische Belastungen betrieben werden, während dennoch nur vorgewärmte Gase in die Brennkammer gelangen, was den Wirkungsgrad steigert.

### **Rauchgasreinigung und CO<sub>2</sub>-Verdichtung**

Die Rauchgasbehandlungsanlagen in einem Oxyfuel-Kraftwerk müssen auf die Anforderungen an die Qualität des erzeugten CO<sub>2</sub> abgestimmt sein, welche sich aus den möglichen Transportprozessen (z.B. Pipeline) sowie der angestrebten Verbringung ergeben, beispielsweise der Einleitung in saline Aquifere. Nur eine untergeordnete Rolle spielen herkömmliche Emissionsgrenzwerte für Luftschadstoffe, da im Normalbetrieb lediglich geringe Restgasmengen emittiert werden.

In dem Oxyfuel-Konzept aus **Bild 13** wird das CO<sub>2</sub> auf einen Druck von 100 bar verdichtet und durchläuft währenddessen mehrere Behandlungsschritte. Nach Abkühlung der Rauchgase bis an den Taupunkt und Einbindung der Wärme in den Dampfkraftprozess erfolgt zunächst eine Entschwefelung der Rauchgase. Hierzu dient ein Nasswäscher, welcher mit Kalksteinsuspension betrieben wird. Der für die Gipsgewinnung notwendige Oxidationsschritt erfolgt dabei in einem externen Behälter, um das CO<sub>2</sub> nicht mit Luft zu verunreinigen.

**Kommentar [JL13]:**

Es folgt ein mit Kraftwerkskühlwasser arbeitender Rauchgaskondensator, in dem der Großteil des im Rauchgas vorhandenen Wassers abgeschieden wird.

Anschließend beginnt die Verdichtung des CO<sub>2</sub> bis auf einen Zwischendruck von 35 bar. Analog den Verdichtern der LZA arbeiten diese Verdichterstufen auf einem angehobenen Temperaturniveau, so dass ihre Abwärme in den Dampfkraftprozess eingebunden werden kann. Es folgt eine Restentfeuchtung des vorverdichteten CO<sub>2</sub> in regenerierbaren Adsorptionstrocknern, anschließend tritt das CO<sub>2</sub> in eine Anlage zur Entfernung von Stickstoff, Sauerstoff und Argon ein. Dies erfolgt durch zweifache Phasentrennung im Tieftemperaturbereich, die erzielbare CO<sub>2</sub>-Reinheit hängt dabei vor allem von der Anfangskonzentration des CO<sub>2</sub> ab. Die erforderliche Kälteleistung wird aus einer Entspannung des CO<sub>2</sub> auf 10,5 bar gewonnen.

Das gereinigte CO<sub>2</sub> kann nun auf den Enddruck von 100 bar verdichtet werden, wobei diese Verdichterstufen für geringen Leistungsbedarf optimiert und mit

Kraftwerkskühlwasser gekühlt sind. Die Gaszusammensetzung während der schrittweisen Reinigung des CO<sub>2</sub> bis zum transportfähigen Produktgas ist in **Tabelle 1** zusammengestellt.

**Kommentar [JL14]:**

[Tabelle 1: Rauchgaszusammensetzung an verschiedenen Stellen der Prozesskette]

Zusammensetzung (Vol.)	Rohgas feucht	nach Entschwefelung, Wasseranteil kondensiert	CO <sub>2</sub> -Produktgas
CO <sub>2</sub>	56,3 %	82,2 %	96,0 %
N <sub>2</sub>	6,4 %	9,2 %	2,3 %
O <sub>2</sub>	3,0 %	4,4 %	1,4 %
Ar	0,4 %	0,6 %	0,2 %
H <sub>2</sub> O	33,5 %	3,7 %	20 ppm
SO <sub>2</sub>	0,44 %	0,03 %	0,04 %

### Energetische Bewertung

Das vorgestellte Oxyfuel-Braunkohlekraftwerkskonzept mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung basiert hinsichtlich Dampfparametern und Braunkohlevortrocknung auf einer Kraftwerkstechnologie, wie sie in 5... 10 Jahren auch für konventionelle Braunkohlekraftwerke Standard sein wird. Bei einer Abscheiderate des erzeugten CO<sub>2</sub> von 95% wird ein Nettowirkungsgrad von etwa 38,5% erzielt, inklusive aller Nebenanlagen, der Verdichtung des CO<sub>2</sub> auf 100 bar und unter Einbeziehung realer Verlustbeiwerte. Gegenüber einem modernen Braunkohlekraftwerk mit 43% Wirkungsgrad werden 94,4% der CO<sub>2</sub>-Emissionen vermieden, wobei der energetische Aufwand für die Emissionsvermeidung einer Tonne CO<sub>2</sub> etwa 135 kWh<sub>el</sub> beträgt.

Auch andere Studien weisen für Oxyfuel-Kohlekraftwerke eine Minderung des Kraftwerkswirkungsgrades von 10... 12% aus, abhängig von der Technologie des konventionellen Vergleichskraftwerks, der Art des Brennstoffs sowie dem realisierten Abscheidegrad des CO<sub>2</sub> und dessen Reinheit. Als weiterer wichtiger Einflussfaktor wurde außerdem die Falschluftrate identifiziert.

### Zusammenfassung

In diesem Beitrag wurden Forschungsarbeiten zu den Grundlagen des Oxyfuel-Prozesses für Braunkohle vorgestellt und erste Ergebnisse zur

Technologiebewertung für ein Oxyfuel-Braunkohlekraftwerk mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung präsentiert. Es wurde dargestellt, welche technischen Herausforderungen zu bewältigen sind und wie eine solche Anlage aufgebaut sein könnte. Anhand der durchgeführten Berechnungen und der parallel dazu durchgeführten Versuche konnte gezeigt werden, dass ein solches Kraftwerk wesentlich zur Vermeidung von atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Stromerzeugung beitragen könnte.