

Kraftværker med separation og deponering af CO₂ («Zero emission power plant»)

Arbejde med optimering af kraftværker med integreret CO₂-separation viser lovende resultater. Det kan betyde fremtidig reduktion af CO₂-emissionen

Af Mogens Weel Hansen, mwh@dk-teknik.dk og Jan Sandvig Nielsen, dk-TEKNIK

Elektricitetsproduktionen står for en meget stor del af verdens samlede energiforbrug. Energiforbruget forventes pga. befolkningstilvækst og økonomisk vækst i landene uden for OECD at stige kraftigt i fremtiden. En stigning i verdens energiforbrug betyder samtidig en forøgelse af CO₂-emissionen pga. forøget brug af fossile brændsler som kul, olie og gas. Den øgede CO₂-udledning bevirker, at CO₂-koncentrationen i jordens atmosfære øges. En højere CO₂-koncentration i atmosfæren kan betyde, at gennemsnitstemperaturen i løbet af de næste 50 år stiger fra 1,5 til 5°C. Det er derfor ønskeligt at knække kurven for udledningen.

Muligheden for at separere CO₂ i forbindelse med produktion af elektricitet og efterfølgende deponering er et realistisk teknisk/økonomisk alternativ til konventionelle metoder til nedbringelse af CO₂-emissionen. Meget tyder på, at vi i Danmarks undergrund har særdeles gode muligheder for at deponere CO₂ [1]. Selve separationsprocessen på kraftværket er meget energikrævende, hvilket betyder, at elvirkningsgraden reduceres, hvorfor der skal anvendes mere brændsel til at producere en given mængde elektricitet.

Nye metoder og bedre integration med kraftværker har betydet, at reduktionen af virkningsgraden er nedsat væsentligt de senere år. Det gælder dog fortsat, at selve separationsprocessen og integrationen med kraftværket er det dyreste led. Udenlandske og danske undersøgelser viser typisk, at omkostningsfordelingen mellem separation, transport og lagring udgør henholdsvis 3/5 og 1/5 og 1/5.

På dk-Teknik har man gennem længere tid arbejdet med optimering af kraftværker med integreret CO₂-separation. Det koster både kapital og ekstra brændsel at separere CO₂. Derfor er det vigtigt, at separationsprocessen og kraftværket er energiintegreret. I de gennemførte studier er der påvist processer med elvirkningsgrader på mere end 51% og 99% CO₂-separation, hvilket så vidt det vides er den højeste procesvirkningsgrad til dato for såkaldte »Zero emission power plants«.

Lagring og separation af CO₂ i undergrunden i stor skala er allerede demonstreret af Statoil, der i de sidste tre år har separeret og lagret CO₂ i undergrunden i Nordsøen fra gasudvindingen på Sleipner-feltet.

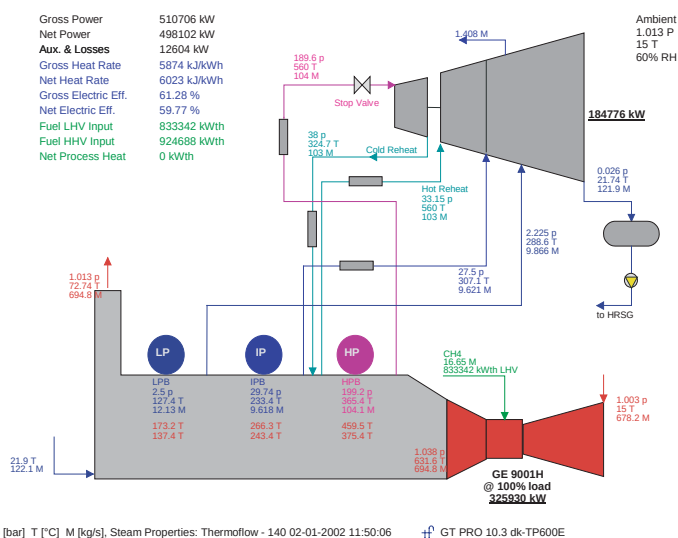
Kraftværkstyper, virkningsgrad og brændsler

Elproduktion i stor skala sker i dag i gasfyrede kombinerede gas- og dampturbineanlæg eller med traditionelle kulfyrede dampturbineanlæg. Der findes også anlæg, hvor man forgasser kullet og anvender gassen i et kombineret gas- og dampturbineanlæg.

Den opnåelige virkningsgrad er tilnærmelsesvis bestemt efter, hvor høj temperatur man kan tillade i processen uden at sætte pålidelighed og levetid over styr. Virkningsgraden i de i praksis eksisterende anlæg ligger typisk 25-30% under den ideelle Carnot-virkningsgrad.

Målet om højere virkningsgrad er et optimeringsspørgsmål. Koster brændslet ingenting vil man heller ikke gå efter en høj virkningsgrad. Andre forhold som ressourcer eller emission af f.eks. drivhusgasser kan selvfølgelig ændre billedet.

Den til dato højeste virkningsgrad kan man opnå i gasfyrede gas- og dampturbineanlæg (CC-anlæg). På dk-Teknik har man længe arbejdet med konceptuel optimering af kraftværks- og industrielle processer. Her arbejder gasturbiner med en høj procestemperatur (1400°C turbinerotor indløbstemperatur) og er optimeret for højst mulige elvirkningsgrad som CC-anlæg. Gasturbinens elvirkningsgrad er 39%. De varme røggasser, som strømmer ud af gasturbinen ved en temperatur på ca. 630°C, udnyttes til produktion af damp, som derefter udnyttes i en dampturbine. Den samlede virkningsgrad kan derved komme helt op på 60%. Et væsentligt element i den høje virkningsgrad er, at temperaturforskellen mellem afkølingen af gasturbinens røggas og vand/damp-siden i afgaskedlen er lille. Det opnås ved at lade vandet fordampe ved flere forskellige tryk. Der er regnet med en mindste temperaturforskel på 10°C. Hvis man i stedet havde valgt en mindste temperaturdifferens på 20°C ville virkningsgraden falde med 0,3%. Forskellen i hedeefladeareal i afgaskedlen udgør 140.000 m² svarende til en reduktion fra 480.000 m² til 340.000 m². Hvis anlægget skulle opføres, ville tilbagebetalingstiden på den ekstra hedeeflade formodentlig være for lang til, at man ville vælge et anlæg med en så lille temperaturforskel. Andre forhold som kølevandstemperaturen og dampturbinens afløbstab indgår også i den endelige optimering.



WWW

SENTEK.

E-mail: sentek@sentek.dk
www.sentek.dk
 Tlf. 4343 5126

**Specialist i
procesinstrumentering**

www.mikrolab.dk

Alt i udstyr og tilbehør
til laboratoriet
Vi bygger også kundespecificeret udstyr
Spørg først ML - det betaler sig!

ML MIKROLAB AARHUS

TRYK OG VAKUUM

Rietschle

www.rietschle.dk
rietschle@rietschle.dk

www.seminarplan.dk

Få adgang til den nyeste viden!

Holm & Halby
 TIL LABORATORIER I UDVIKLING

LAB SUPPLIES

www.labsupplies.dk

Tilbehør til blandt andet:

Chromatografi:

- HPLC
- GC
- SPE

Spektroskopi:

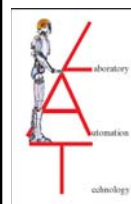
- AAS/grafitov
- ICP

Lambert Kristensen ApS

Ideér og råvarer
til kosmetik og
farmaceutisk
industri på:

www.lk1.dk
mail@lk1.dk

www.lat-int.com

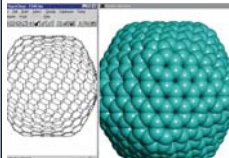


Udstyr til
laboratorieautomatisering:

- HTS
- Mikrobiologi
- Blodbank
- Bioteknologi
- Inddampning
- Væskerobotter
- SPE
- Dissolution



Videnskabelig software



www.innomax.dk

Inno-Max

Tlf: 96 96 11 11

Nedrivning - så kontakt Preben Hockerup A/S

Finlandsgade 15, 4690 Haslev
 Tlf. 5631 3089 • Fax 5631 4407
info@preben-hockerup.dk
www.preben-hockerup.dk



- Ud- og indvendig nedrivning • Asbestsanering
- Oprydning efter brand • Opbrydning af asfalt og beton
- Knusning af beton, tegl og mursten • Mobile knuseanlæg
- Oprensning af forurennet jord
- Materieludlejning



VWR INTERNATIONAL vwr.com
 43 86 87 88

kemikalier
life science
analytisk kemi
laboratorieudstyr

VWR International - vi tænker globalt, men handler lokalt!

Kraftværker med CO₂-separation

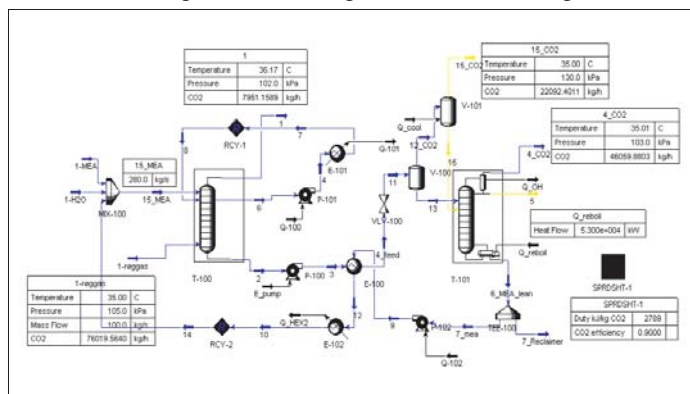
Mulighederne for at separere CO₂ fra en CO₂-holdig strøm er mangfoldige. I mere end 40 år har man adskilt CO₂ fra syntesegas ved fremstilling af ammoniak og hydrogen fra fossile brændsler. Følgende metoder til separation af CO₂ fra røggas eller syntesegas kan komme på tale:

- Scrubning med kemiske absorbenter, f.eks. monoethanolamin MEA
- Scrubning med fysiske absorbenter, f.eks. selexol
- Membranseparation
- Kryo-separation
- Pre-forbrænding og CO₂-separation ved konvertering af brændsel til hydrogenholdig gas
- Forbrænding med oxygen

I undersøgelsen er der fokuseret på scrubning af CO₂, pre-forbrænding og forbrænding med oxygen, idet disse teknikker på nuværende tidspunkt ser mest lovende ud.

Scrubning af røggas med kemiske absorbenter

Det er mest nærliggende at fjerne CO₂ direkte fra røggassen vha. nogle velegnede absorbenter som aminerne MEA (monoethanolamin), DEA (diethanolamin), MDEA (dimethylethanolamin), K₂CO₃ etc. I figur 2 er der vist et anlæg til absorption og efterfølgende stripping af CO₂ fra røggasser. Anlæggets hovedkomponent er en absorber, hvor røggassen bringes i kontakt med solventet. Det CO₂-mættede solvent pumpes derefter til strippen, hvor CO₂ fjernes. Det regenererede solvent varmeveksles i modstrøm med det mættede solvent fra absorberen, før det føres tilbage igen. Effektiviteten af varmevekslingen er væsentlig for den totale energiøkonomi.

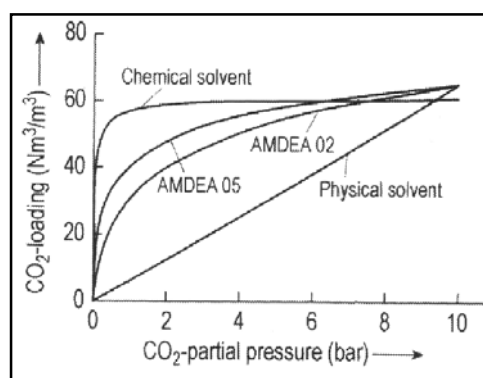


Figur 2. Simuleringsmodel af CO₂-separation fra røggassen af et kulfyret anlæg med CO₂-indhold i røggas på 15% ved brug af en blanding af MEA og MDEA (T-100=absorber og T-101=stripper).

Energiforbruget til at strikke CO₂ ud af solventen består af tre dele: kemisk reaktion, sensibel og latent energi. I praksis er energiforbruget pga. irreversibilitet i masseoverføringsprocessen og ved varmevekslingen ca. 25–40% højere. Det betyder, at energimængden, der skal tilføres strippertårnet, udgør 25–30% af den indfyrede energimængde, hvis man vil fjerne den CO₂, der dannes ved forbrænding af kul. MDEA og K₂CO₃ har betydelige fordele i forhold til MEA, idet den

kemiske reaktionsenergi er betydeligt lavere. MDEA og K₂CO₃ er dog bedst egnede i systemer med højt tryk, da deres absorptionskapacitet er begrænset ved små CO₂-partialtryk (figur 3).

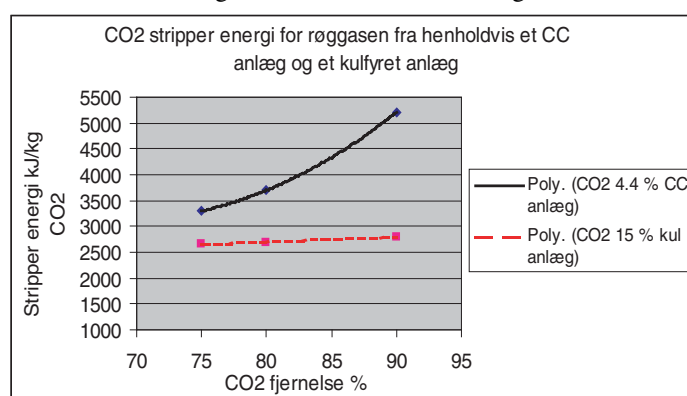
I atmosfæriske systemer kan man opnå fordele ved f.eks. at blande MDEA og MEA. Beregninger udført vha. simuleringsprogrammet HYSYS viser, at man kan reducere energiforbruget til CO₂-absorption og stripping med ca. 20% ved separation af CO₂ fra røggassen fra et kulfyret kraftværk. I udlandet arbejdes der intenst med at udvikle sterisk hindrede aminer, som binder CO₂ mindre fast til aminmolekylet, hvorved energiforbruget til strippingen mindskes. Stripperne må ikke arbejde ved højere temperaturer end ca. 120°C, da aminerne ellers hurtigt degraderer. Derfor leveres stripperenergien som lavtryksdamp, der udtages fra kraftværkets damp turbine. Størrelsen af CO₂'s partialtryk i røggassen har stor betydning for den energimængde, der skal til for at regenerere solventen i



Figur 3. CO₂-belastning af solvent som funktion af CO₂-partialtryk i gassen.

strippen. CO₂-indholdet for et CC-anlæg vil typisk være 4,4% og i et kulanlæg ca. 15%. I figur 4 ses den energimængde, der skal bruges til hhv. at regenerere solventen i strippen for et CC-anlæg og et kulanlæg, som funktion af hvor stor en % af CO₂, som skal udskilles fra røggassen. Ønsker man en høj CO₂-separation, koster det meget energi, hvis CO₂-indholdet i røggassen er lavt.

I et CC-anlæg vil man formodentlig ikke fjerne mere end 75% af CO₂ fra røggassen, idet energiforbruget til regenerering af solvent er rimelig lavt. Man kan forestille sig, at man



Figur 4. Regenereringsenergi i stripper som funktion af CO₂-fjernelse og CO₂-koncentration i røggassen.

recirkulerer en del af røggassen tilbage til gasturbinens indløb, hvorved CO₂-koncentrationen i gasturbinens røggasser vil stige. Ved recirkulering vil man kunne komme op på et CO₂-indhold i røggassen på ca. 10%.

Resultaterne af beregninger for et kombineret gas- og dampturbineanlæg med og uden CO₂-separation er vist i tabel 1.

Hvis anlægget i stedet er udført til kombineret el- og varme-produktion (oftest tilfældet i Danmark) vil CO₂-separationen

CLAUSDAMM
4916 3388
Udstyr til:
* steril produktion
* bioteknologi
* forskning
www.clausdammm.dk

	Ref. CC anlæg N-gas	CC-anlæg med 75 % CO2 Separation	CC-anlæg med 90 % CO2 separation	Ref. CC anlæg DH	90 % CO2 CC- anlæg DH
Brændselseffekt MW	833	833	833	833	833
Eleffekt netto MW	498	453	426	453	413
Netto virkningsgrad % inkl. CO2 sep. %	59,7	54,4	51,1	54,3	49,6
CO2 separation %	0	75	90	0	90

Tabel 1.

Kulfyret anlæg med kombineret el og varmeproduktion (teknologi 1985)	Ref. U. CO2 sep. kondensdrift	Ref. U. CO2 separation	M. CO2 separation
Brændselseffekt MW	822,6	822,6	822,9
Netto effekt MW	345	292	238
CO2 Separation %	-	-	90
CO2 emission kg/s	81	81	8,1

Tabel 2.

betyde et fald i elvirkningsgraden fra 54,3% til 49,6%. Pga. det forholdsmæssigt store forbrug til regenerering af solvent vil fjernvarmeydel- sen falde betydeligt. Ved varmeintegration med strippen »overhead condenser« er det muligt at genvinde en del af den varme, der er brugt til solventregenereringen.

Elsam har udført tilsvarende beregninger for nogle eksisterende kulfyrede kraftværker, Resultaterne fra Elsams [3] beregninger er gengivet i tabel 2.

CO₂-fjernelse ved reforming og shift

En anden mulighed for at separere CO₂ er partiel forbrænding eller reforming af brænd- slet, hvorved der dannes hydrogen og kulmon- oxid. Denne proces efterfølges af en shift- reaktion, hvor CO omdannes til CO₂ under forbrug af vanddamp. Den producerede hydrogen anvendes i et CC-anlæg. Reaktio- nerne fremgår nedenfor:

Reforming: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
(endotermisk reaktion)

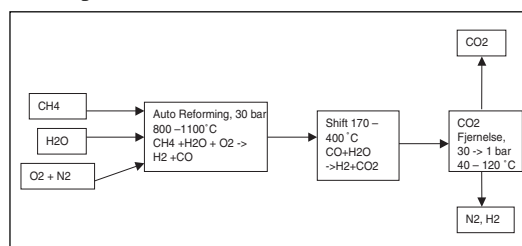
Shift-reaktion: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
(exotermisk reaktion).

Bruges naturgas som brændsel vil man for at omdanne al methan til hydrogen og CO skulle bruge en temperatur på ca. 1000°C. Shift- reaktionen foregår ved temperaturer mellem 150 og 350°C og reformingen foregår kataly- tisk.

Reforming- og shift-processerne foregår under højt tryk. Det betyder, at partialtrykket af CO₂ er højt, hvilket muliggør, at man lettere kan separere hele CO₂-mængden fra den hydrogenholdige gas. Samtidig er der pga. det høje tryk mulighed for at anvende et CO₂- absorberende solvent, der tilnærmelsesvis har egenskaber som en fysisk absorbent, hvilket er tilfældet for MDEA. I en tottrins absorption af

CO₂ i MDEA kan energiforbruget til solventre- generering reduceres til ca. 637 kJ/kg CO₂ [3].

Energiintegrationen er meget vigtig for at få den mest effektive konvertering af brændsel til hydrogen. I figur 5.1, (side 26) er vist et konceptuelt design af et anlæg, som omdanner en naturgaseffekt på 243,9 MW naturgas til hydrogen. Konverteringsvirkningsgraden er beregnet til 93%. I beregningen er det forudsat, at den luft, som skal tilføres hydrogenanlægget, tages direkte fra gasturbinens kompressor. I det viste koncept foregår hele procesforløbet ved et tryk på 30–40 bar, hvilket gør anlægget kom- pakt, idet der opnås meget høje varmeover- gangstal for alle strømme i processen. Den samlede interne varmeoverførsel i processen udgør 37% af den energimængde i naturgassen, der tilføres anlægget. Vandet, som skal tilføres processen, bliver vha. en speciel anordning fordampet ved variable temperaturer, hvilket gør processen mere energieffektiv end konventi- onelle processer [4,5].



Figur 5.0. Simple skitse af anlæg til produktion af hydrogenholdig gas fra naturgas.

Beregninger viser, at anvendes det foreslåede koncept på Avedøreværket blok II, ville man i den naturgas, som i dag anvendes i gasturbinen, kunne fjerne 99% af CO₂-udledningen. Prisen vil ifølge vores beregninger betyde, at man mister 9 procentpoint på marginalvirknings- graden (fra 59 til 50% elvirkningsgrad). Det forudsætter naturligvis, at gasturbinerne på Avedøre modificeres, så de kan brænde den hydrogenholdige gas.

www.angroup.dk

AN Group - Industrial Engineering & Contract-

ors

AN Industry Consult A/S

AN Contractors A/S

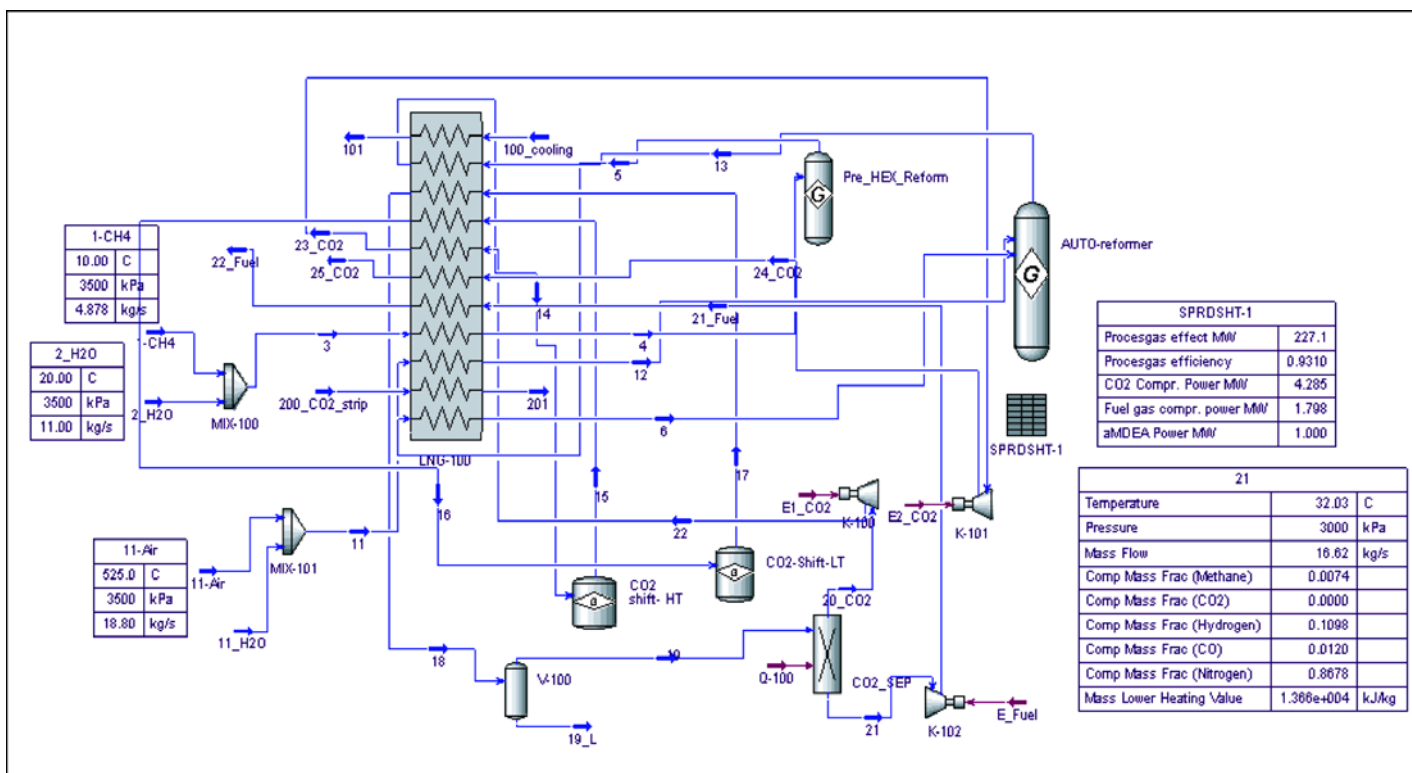
AN Automatic Consult A/S

Hillerød, Kalundborg, Århus, Taulov, Leicester UK

1997 - 2002

25 år i Industriel Engineering og Automation

AN GROUP



Figur 5.1 Simuleringsmodel af nyt koncept til produktion af hydrogenholdig gas fra naturgas med høj konverteringsvirkningsgrad og 99% CO₂-separation (»Zero emission«). Luften til den partielle oxidation i autoreformningen er taget fra gasturbinens kompressor.

Beregningsresultaterne er sammenfattede nedenfor:

Naturgasandel på Avedøre II	Gasturbiner AV II	Gasturbine AV II m. 99 % CO2 Separation
Gasforbrug MW	247	278
Effekt gasturbiner MW	101,6	106,5
Eleffekt fra naturgas inkl. damp turbine MW	146	150,9
Marginalvirkningsgrad naturgas %	59	50,7
CO2 emission kg/s	13,6	0,15

Tabel 3.

Hvis man i stedet havde forkoblet hydrogenanlægget til et CC-anlæg med en referencevirkningsgrad på 60%, ville man for dette anlæg opnå en elvirkningsgrad på 52,5% med 99% CO₂-separation.

Processer med recirkulering af CO₂ og forbrænding med oxygen

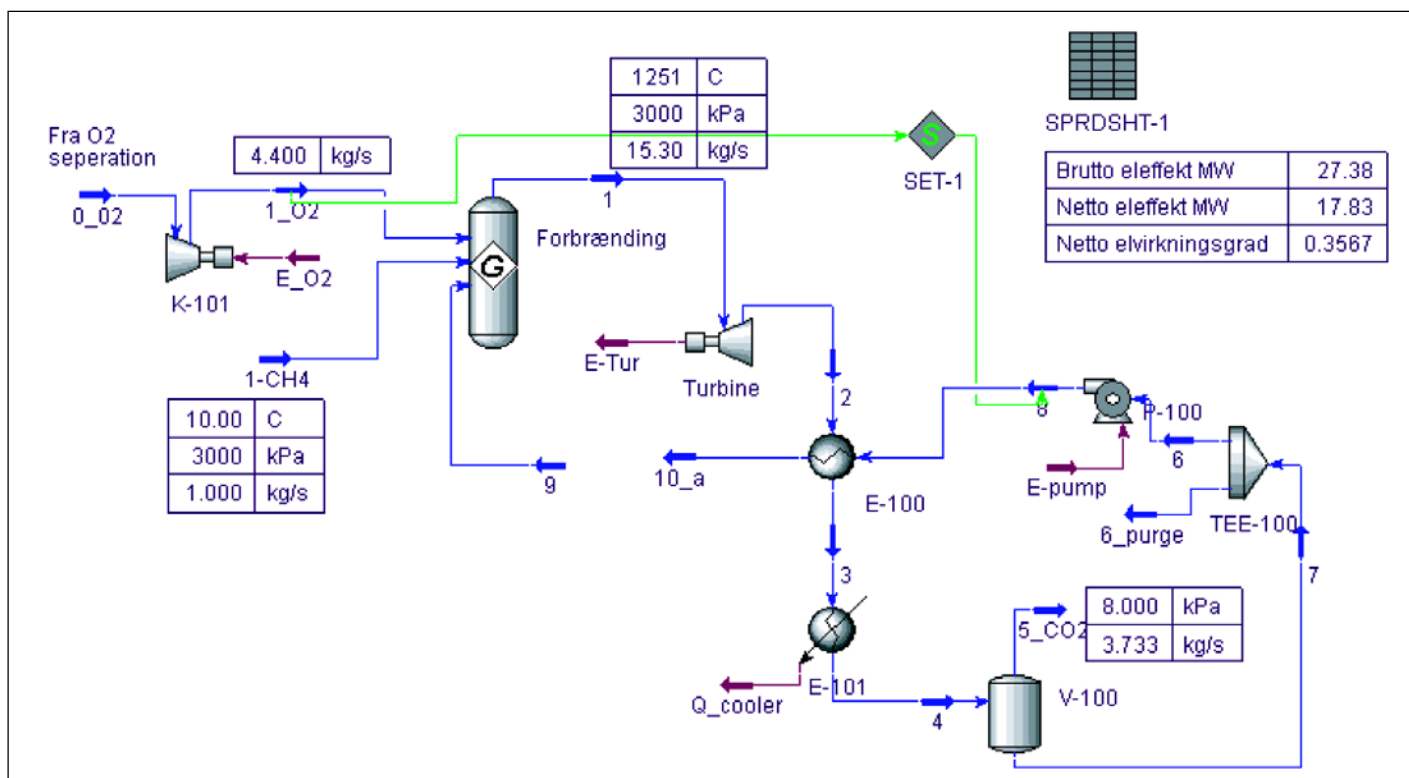
Separerer man nitrogen og argon fra den luft som normalt anvendes som oxygenkilde til forbrændingsprocesser, vil man kun have CO₂ og vanddamp i forbrændingsprodukterne, hvis forbrændingen sker støkiometrisk. Hvis temperaturen derved bliver uønsket høj, kan man reducere denne ved at recirkulere CO₂. Den dannede CO₂ og vanddamp kan let separeres ved ud Kondensering af vanddamp, hvorfor det er enkelt at udskille hele CO₂-mængden. Selve oxygenseparationsprocessen er dog meget energitung. Der kan anvendes flere teknikker til oxygen separation, men i stor skala og med krav til højt oxygenindhold i produktgassen er kryo-distillationsprocessen på nuværende tidspunkt mest velegnet. Forbruget til oxygen fremstillingen går primært til kompression af luften. De bedste anlæg har et energiforbrug på 868 kJ/kg når O₂ leveres ved et tryk på 1 bar, 15°C og en renhed på 99,5%.

Et simpelt kraftværkskoncept med forbrænding af naturgas med oxygen er vist i figur 6. Nettovirkningsgraden for det viste

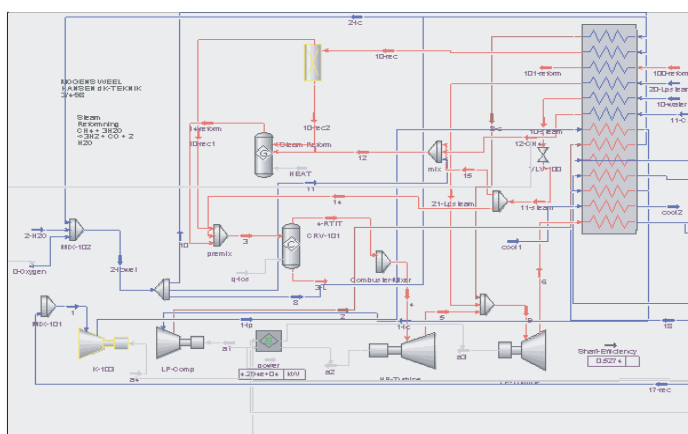
Beregningsforudsætninger og hoveddata for Weel/Sandvig process

Turbine Rotor Inlet Temperature TRIT	1300 C
Polytropic efficiency main compressors	90 %
Isentropic efficiency Turbines	88 %
Pinch Approach temp.	10 C
HOT End approach temp	~80 C
Inter cooler final temp CO2 compression	30 C
Inter cooler temp IC's	45 - 75 C
ASU Plant Power consumption	822 KJ/Kg O2
RECUP + Reformer + Evaporator+ IC2 pressure drop	5 %
Combuster pressure drop	3 %
Exhaust pressure drop	1%
CO2 Rejection Liquid	80 bar, 30 C
CO2 Capture	99,5 %
Generator and mechanical loss	1.5 %
Max heat exchanger temp.	590 °C
Reforming H2O/CH4 ratio	
Pressure ratio optimized	30

Tabel 4.



Figur 6. Kraftværkskoncept med forbrænding i oxygen og med recirkulering af CO₂. CO₂-separationen er 99%.



Figur 7. »Zero emissions«-kraftværk med en nettovirkningsgrad på 51% inkl. egetforbrug til oxygen separation og CO₂-kompression (Weel/Sandvig-processen).

anlæg er beregnet til 35,6% inkl. forbrug til O₂-separation og CO₂-kompression. Selve processen minder mest om en Rankine-proces. Men turbinedelen minder pga. den høje temperatur (1250°C) mere om en gasturbine med kølet beskovling. Mere sofistikerede processer med avancerede gasturbiner med recirkulering af CO₂ og en kombination af hydrogenfremstilling kan give endnu højere virkningsgrader. Et sådan koncept er vist i figur 7. Nettoelvirkningsgraden er for det viste koncept beregnet til 51% med 99,5% CO₂-separation. Et væsentligt element i processen er gasturbinens maksimale procestemperatur. I dette tilfælde er der regnet med 1300°C.

Det er muligt, at man med det viste koncept kan opnå endnu højere virkningsgrader (52–54%) end her beregnet. Anlægs-konceptet er det med højest virkningsgrad til dato med 99,5% CO₂-separation.

Weel/Sandvig-processen kan beskrives som en »Inter Cooled - Chemical Recuparated - Humid CO₂-gas - Closed Cycle«-gasturbine.

I tabel 4 er angivet nogle hovedresultater samt beregningsfor-

udsætninger for Weel/Sandvig-processen. Processen kræver, at der findes en gasturbine, som kan arbejde med CO₂ som arbejdsmedie i stedet for luft. Teknisk burde dette ikke være noget problem. Man må dog regne med udviklingsomkostninger på flere mia. kr.

Hvad koster det at separere og deponere CO₂ i undergrunden

Der er udført mange undersøgelser af omkostninger for separation, transport og lagring af CO₂ fra kraftværker. De fleste undersøgelser ender med tal mellem 150 og 500 kr./ton CO₂. Disse beløb er fuldt sammenlignelige med de beløb, som i dag anvendes til bygning af elproduktionsanlæg baseret på vedvarende energi.

F.eks. regner energiselskabet E2 med, at et kraftværk baseret på biobrændsel koster 300–500 kr./ton reduceret CO₂. Man kunne overveje, om et biobrændselfyret kraftværk skulle forsynes med et CO₂-separationsanlæg, hvorved den samlede reduktionspris muligvis ville falde.

Kilder

Nils Peter Christiansen & Michael Larsen Geus, BES/IDA konference: Lagring af CO₂ i undergrunden.
Tore Torp Statoil, BES/IDA konference: Separation og lagring af CO₂ fra kraftværker 30 Jan. 2002.
GTPRO, Maher Elmasri, software user guide fra firmaet Thermoflow inc.
Kurt Jelsbak Elsam, BES/IDA konference: BES/IDA konference Separation og lagring af CO₂ fra kraftværker 30 jan. 2002.
Max Alp, Ammonia production.
Jan Sandvig Nilsen & Mogens Weel Hansen, Mogens Weel Hansen, Mulighed for separering af CO₂ fra kraftværker, Ingeniøren April 1990
HYSYS Simulation software suite
Mogens Weel Hansen, Jan Sandvig Nielsen, Nyt kraftværkskoncept med integreret CO₂-separation, dk-TEKNIK internt projekt 1998.