

AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 16565 N  
Bewilligungszeitraum: 01.05.2010 – 30.04.2012  
Forschungsthema: **Kohlendioxid-Abtrennung in Drehofenanlagen der Zementindustrie durch nachträgliche, absorptive Gaswäsche und deren Auswirkung auf den Klinkerbrennprozess**

## 1 Einleitung

Zement ist ein Baustoff, der für die heutige Bauindustrie unverzichtbar ist. Zemente bestehen überwiegend aus fein gemahlenem Zementklinker (und eventuell anderen Hauptbestandteilen) und Calciumsulfat. Die Herstellung von Zementklinker ist sehr energieaufwändig und setzt außerdem große Mengen an Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) frei. Die Zementindustrie hat verschiedene Methoden zur Verminderung der Treibhausgasemissionen etabliert; dies sind im wesentlichen die Steigerung der Energieeffizienz, der Einsatz alternativer Brennstoffe (die zum Einen meist geringere energiebezogene CO<sub>2</sub>-Emissionsfaktoren aufweisen und zum Anderen einen Teil CO<sub>2</sub>-neutrale Biomasse enthalten) sowie die Substitution von Portlandzementklinker durch andere Zementhauptbestandteile (Hüttensand, Flugasche, Kalksteintmehl etc.). Diese Methoden sind jedoch aus technischen bzw. Qualitätsgründen begrenzt und in Deutschland weitgehend ausgeschöpft. Da die Politik aber langfristig eine deutlich weitergehende Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen anstrebt und Zement ein auf absehbare Zeit unverzichtbarer Baustoff ist, muss untersucht werden, inwieweit dieser zukünftig mit deutlich geringeren CO<sub>2</sub>-Emissionen produziert werden kann.

CO<sub>2</sub> wird bei der Zementherstellung unter anderem durch die Verbrennung von Kohle oder alternativen Brennstoffen freigesetzt; diese machen etwa 35 % der gesamten CO<sub>2</sub>-Emissionen aus. Der größere Teil entstammt der Entsäuerung des Kalksteins (ca. 56 %). Zusätzlich verursacht der Stromverbrauch indirekte Emissionen, die ungefähr 9 % zu den Gesamtemissionen beitragen. Gemäß den Statistiken der Cement Sustainability Initiative (CSI) setzt der Prozess so zwischen 0,6 t und 0,8 t CO<sub>2</sub> je Tonne Zement frei.

Die Forschung beschäftigt sich mit unterschiedlichen Möglichkeiten der CO<sub>2</sub>-Minderung von industriellen Prozessen. Mögliche Techniken zur Abscheidung, zu Transport und Speicherung des CO<sub>2</sub> werden unter dem Begriff „CCS“ (Carbon Dioxide Capture and Storage) zusammengefasst. Da davon auszugehen ist, dass diese Thematik in den kommenden Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewinnen wird, besteht der Bedarf, weitergehende CO<sub>2</sub>-Minderungstechniken auch für die Zementindustrie zu untersuchen.

Aus der industriellen Praxis und den gegenwärtigen Forschungsergebnissen ergeben sich eine Reihe von Problemen, die vor dem kommerziellen Einsatz der CO<sub>2</sub>-Abtrennung in der Zementindustrie gelöst werden müssen. Derzeit wäre der Einsatz der CO<sub>2</sub>-Abtrennung in der Zementindustrie zwar technisch möglich, aber wirtschaftlich überhaupt nicht zu vertreten, was auf drei wesentliche Kostenfaktoren zurückgeführt werden kann:

Zum Ersten ist bei dem Einsatz der CO<sub>2</sub>-Abtrennung ein sehr hoher Energieeinsatz erforderlich; er hat nach ersten Schätzungen einen ähnlichen Umfang wie der derzeitige Energiebedarf der Zementklinkerherstellung selbst. Der Gesamtenergiebedarf für die Klinkerherstellung würde sich also ungefähr verdoppeln. Eine energetische Optimierung des Verfahrens zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung ist dementsprechend wichtig.

Zum Zweiten erfordert eine Anlage zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung erhebliche Investitionen in Maschinen und Anlagentechnik. Eine einmal installierte Anlage, die auf Grund mangelnder Wirtschaftlichkeit nicht betrieben werden kann, würde dennoch in erheblichem Umfang Kosten verursachen.

Zum Dritten können die eingesetzten CO<sub>2</sub>-Absorptionschemikalien durch verschiedene Einflüsse zersetzt werden. Selbst wenn diese Absorbensdegradation nur 1 kg an Absorptionschemikalien pro abgetrennter Tonne CO<sub>2</sub> beträgt, müsste ein Zementwerk mittlerer Größe jeden Tag mehrere Tonnen Absorptionsmittel ersetzen und die entsprechend anfallenden Abfälle behandeln. In diesem Zusammenhang ist auch noch unklar, wie sich die spezifische Abgaszusammensetzung eines Zementwerkes auf die Stabilität der eingesetzten Absorbentien auswirkt.

Neben den Anforderungen an die CO<sub>2</sub>-Abtrennung selbst müssen auch mögliche Auswirkungen auf den Klinkerbrennprozess betrachtet werden. Erste Untersuchungen sind hierzu bereits durchgeführt worden, doch bisher existieren weltweit noch keinerlei praktische Erfahrungen mit der Anwendung dieser Technologie bei der Zementklinkerherstellung.

Das nachfolgend beschriebene Forschungsvorhaben sollte daher verschiedene Aspekte einer absorptiven CO<sub>2</sub>-Abtrennung beim Klinkerbrennprozess untersuchen. Das Projekt (AiF-Vorhaben-Nr.: 16565 N) wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) gefördert.

## **2            Forschungsziel**

Mit dem durchgeführten Forschungsprojekt sollten wichtige Grundlagen für den Einsatz der nachträglichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung in der Zementindustrie ermittelt werden. Ziel einer umfassenden Modellierung und von Versuchen zur Absorbensbeständigkeit war, auf diese Weise wichtige Optimierungsschritte zu ermöglichen, noch bevor das Verfahren im Pilotmaßstab zum Einsatz kommt. Ein entscheidender Punkt ist dabei, unter welchen Bedingungen diese Verfahren nicht nur technisch möglich, sondern auch ökonomisch sinnvoll sind.

Auf Basis numerischer Modelle sollten die Absorptions- und Desorptionskolonnen für die Aminwäsche ausgelegt und optimiert werden. Wenn ein Absorptionsverfahren zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung angewendet wird, erhöht dies stets den Energiebedarf des gesamten Prozesses. Insbesondere die Regeneration des Absorbens ist sehr energieintensiv. Welcher Anteil dazu aus dem Klinkerbrennprozess bereitgestellt werden kann, sollte durch Modellrechnungen quantifiziert werden. Hierbei ging es auch um die indirekten Auswirkungen auf den Klinkerbrennprozess, bedingt durch den erhöhten Energiebedarf. In diesem Zusammenhang bestand auch um die Fragestellung, welchen Beitrag die Abwärmenutzung aus dem Klinkerbrennprozess zum Gesamtenergiebedarf des Abtrennverfahrens leisten kann.

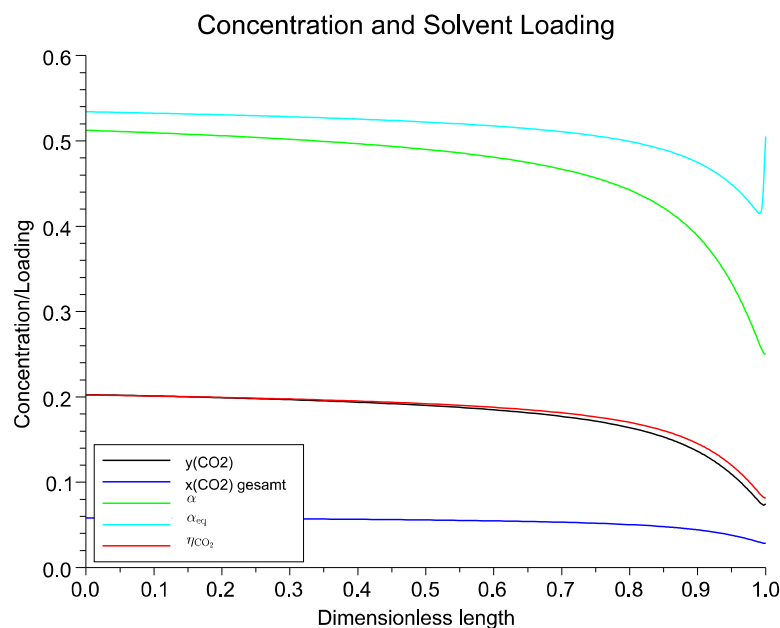
Da die verschiedenen Bestandteile der Abgase aus Zementwerken mit den CO<sub>2</sub>-Absorptionsmitteln reagieren können, war es ein weiteres Ziel, den Einfluss dieser Stoffe auf die Absorbensdegradation zu ermitteln und Grenzwerte dieser Stoffe zu bestimmen, bei deren Einhaltung ein zuverlässiger und ökonomisch sinnvoller Betrieb der CO<sub>2</sub>-Abtrennung möglich ist und welche zusätzlichen Anlagen nötig wären, um diese Werte einzuhalten.

### 3 Ergebnisse

Zur Auslegung der Anlage für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung wurden die Kolonnen zur Absorption und Desorption auf Basis eines mathematischen Modells simuliert. Als Grundlage für das Modell diente eine 5-molare wässrige Lösung von Monoethanolamin, die über eine strukturierte Packung (Mellapak 250Y) mit dem Abgas in Kontakt kommt.

Das chemische Gleichgewicht der MEA-Lösung wurde dabei über ein nichtlineares Gleichungssystem ermittelt. Dabei war es möglich, die Gleichgewichtszusammensetzung bis zu einer Beladung von ungefähr  $\alpha = 0,85$  zu lösen. Diese Beladung entspricht je nach Temperatur bereits einem Gleichgewichtspartialdruck von CO<sub>2</sub> zwischen 370 kPa und 2,05 MPa – Werte, wie sie in der Praxis und auch im Modell nicht auftreten.

Zur Lösung des Modells wurde die Kollokationsmethode angewendet, bei der von Anfang an alle Randwerte in die Berechnung mit einfließen. Die Umsetzung erfolgte dabei mit Hilfe der Software SciLab. Als Eingabeparameter erfordert das Modell die Höhe und Breite der Packung sowie die anfängliche Absorbensbeladung und die Zusammensetzung der Gasphase am Einlass. Ferner werden dem Modell die Stoffmengenströme der beiden Phasen sowie deren Temperatur und der Druck am Gaseinlass übergeben. Aus den Ergebnissen konnten für jeden Punkt in der Packung Größen wie die chemische Zusammensetzung, Temperatur, Aktivität, usw. wiedergegeben werden; Beispiele davon sind in **Bild 1** zu finden.

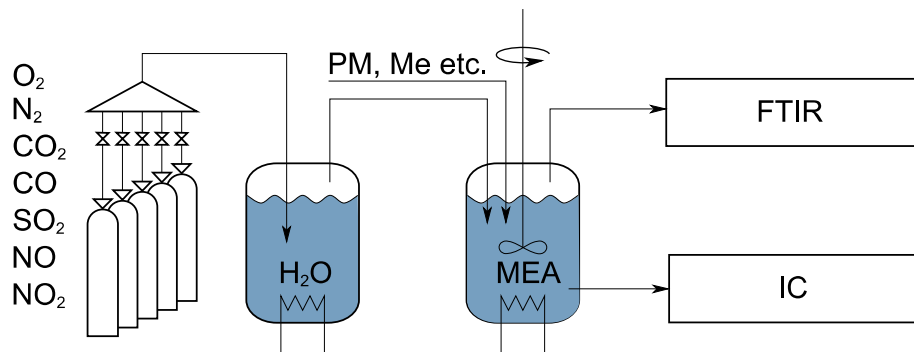


**Bild 1:** Verlauf von CO<sub>2</sub>-Konzentration und Beladung

Berechnungen für die Abgase von Zementwerken zeigten, dass je nach Ausgangskonzentration des CO<sub>2</sub> im Abgas eine Absorberhöhe zwischen 15 m und 25 m erforderlich ist, um eine Abtrennrate von mindestens 85 % zu erreichen. Weiterhin ist es vorteilhaft für die Energieeffizienz des Verfahrens, wenn die CO<sub>2</sub>-Beladung hoch und das Flüssigkeit-Gas-Verhältnis (L/G-Verhältnis) klein ist. Daraus ergaben sich sinnvolle Absorberhöhen im Bereich von ca. 22 m. Die Querschnittsfläche hingegen ist rein vom vorhandenen Volumenstrom abhängig.

Grundsätzlich kann eine Kolonne dementsprechend mit dem Querschnitt proportional zur Abgasmenge skaliert werden, ohne dass sich die weiteren Betriebsparameter ändern.

Bei den Labor- und Werksversuche wurde eine Apparatur gemäß **Bild 2** verwendet. In einem Rührkessel (Vol.: 1 l) wurden dabei ca. 500 ml Aminlösung mit dem Gas in Kontakt gebracht. Das Gas wurde dabei durch ein Rohr in den unteren Bereich der Lösung eingeleitet und durch ein Rührwerk werden Gas und Flüssigkeit intensiv vermischt.

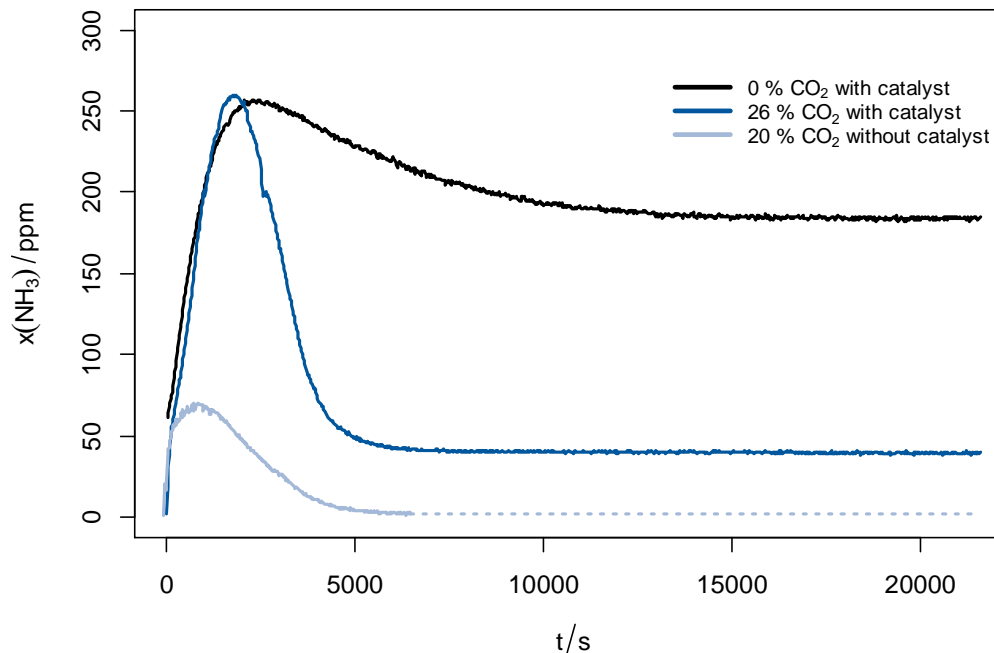


**Bild 2:** Schema der Laborversuche. Neben den Gasen kann auch Staub (PM) oder ein Metallsalz (Me) in den Reaktor gegeben werden, um die Degradationsreaktion zu beeinflussen. Bei den Werksversuchen wird anstatt der synthetischen Gasmischung das Abgas aus dem Kamin verwendet.

Da die Thermodynamik die Reaktionen in der Lösung stark beeinflusst, wurde der Reaktor mittels eines Thermostaten auf einer konstanten Temperatur gehalten. Bei den Laborversuchen werden die Gase vor Einleitung in den Reaktor mit Wasserdampf gesättigt, um die Wasserbilanz auszugleichen. Andernfalls bestünde die Gefahr, dass der Reaktor während der Versuche austrocknet. Der Dampfdruck der verschiedenen Amine ist sehr gering, sodass deren Konzentration im Abgas des Reaktors allenfalls im Bereich einiger ppm liegt.

Für die Versuche wurden wässrige Lösungen von drei verschiedenen Aminverbindungen mit in der Praxis üblichen Konzentrationen eingesetzt. Dabei handelte es sich um Monoethanolamin (MEA), Methyldiethanolamin (MDEA) und Amino-Methylpropanol.

Die Messung der Abgaszusammensetzung zeigte stets zu Beginn eine verstärkte Ammoniakemission, die je nach Versuch unterschiedlich stark ausfällt und innerhalb von 1,5 Stunden wieder zurückging. Danach stellte sich eine konstante  $\text{NH}_3$ -Emission ein, die dann von den einzelnen Versuchsparametern abhing (siehe **Bild 3**).



**Bild 3:** NH<sub>3</sub>-Messergebnisse für verschiedene CO<sub>2</sub>-Konzentrationen sowie mit und ohne Metallionen in der Lösung.

Die in verschiedenen Zementwerken durchgeführten Degradationsversuche gleichen im Wesentlichen den Laborversuchen. Da die absolute Feuchte in den Zementwerksabgasen über der Feuchte des Reaktorabgases liegt, war es zunächst erforderlich, einen Teil des Wasserdampfes auszukondensieren und abzuleiten. Andernfalls würde sich das Kondensat im Reaktor ansammeln und diesen nach einiger Zeit überlaufen lassen. Um das Wasser abzuscheiden, wurde das Gas, das über eine Reingassonde aus dem Kamin entnommen wurde, zunächst auf die Reaktortemperatur abgekühlt. Das dabei entstehende Kondensat wurde abgeleitet.

Die Degradationsversuche in Labor und Zementwerk zeigten unter den allermeisten Versuchsbedingungen keine relevante Degradation, die Messwerte lagen häufig unter der Nachweisgrenze. Bei der Zugabe von Eisenionen konnte eine erhebliche Zunahme der sauerstoffbedingten Degradation verzeichnet werden. Ebenfalls zeigte sich eine fast vollständige Reaktion mit dem im Gas enthaltenen SO<sub>2</sub>.

Bei dem Einsatz von Aminen als CO<sub>2</sub>-Absorbentien sollte die SO<sub>2</sub>-Konzentration daher möglichst unter 10 ppm ( $\approx 30 \text{ mg/m}^3$ ) inklusive des im Abgas enthaltenen HCl und HF liegen, auch um eine zu schnelle Versauerung der Lösung zu vermeiden. In Zementwerken mit höheren SO<sub>2</sub>-Emissionen wären daher sekundäre SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen erforderlich, sofern die aminbasierte CO<sub>2</sub>-Abtrennung zum Einsatz kommen soll. Alternativ wären anorganische Absorbentien geeignet, deren Reaktion mit SO<sub>2</sub> weniger problematisch ist.

Die Sauerstoffkonzentration im Abgas hängt von einer größeren Zahl betrieblicher Faktoren ab und kann daher nicht beliebig gesenkt werden. Ein konkreter Grenzwert für den Sauerstoffgehalt ließ sich aus den Versuchen nicht ableiten, vielmehr kann die Sauerstoffkonzent-

ration als genereller Indikator für den Falschluffeinbruch gesehen werden. Da die Falschluff wesentlich die Anlagenskalierung mit beeinflusst, stellt die Sauerstoffkonzentration einen Parameter dar, der soweit wie möglich verringert werden sollte, für den es aber keinen konkreten Grenzwert gibt.

Alle weiteren Nebenbestandteile wie NO, NO<sub>2</sub> und CO zeigten in den Versuchen keine relevanten Degradationsreaktionen.

Aus den Versuchen ergab sich, dass der Verbundbetrieb (Abgasverwertung in der Rohmühle) der am besten geeignete Betriebszustand für eine nachfolgende CO<sub>2</sub>-Abtrennung ist. Problematisch ist hierbei aber, dass Rohmühlen aus verschiedenen Gründen nicht durchgängig betrieben werden. Dementsprechend würden Zementwerke mit hohen SO<sub>2</sub>-Emissionen für den Einsatz der Aminwäsche in jedem Fall eine separate Rauchgasentschwefelung benötigen.

Aus den im Forschungsvorhaben getätigten Untersuchungen und Überlegungen leiten sich eine Reihe von Kostenschätzungen ab. Da in der Zementindustrie bisher keine CO<sub>2</sub>-Abscheidungsanlagen im industriellen Maßstab vorhanden sind, lassen sich die Schätzungen nicht mit realen Anlagenkosten vergleichen.

Es gilt jedoch als gesichert, dass die Investitionskosten für eine Post-Combustion-Installation (Aminwäsche) in einem Zementwerk ein Investitionsvolumen von 100 Mio. € nicht unterschreiten würden. Je nach Umfang der Anlage und zusätzlich erforderlichen Abgasreinigungseinrichtungen könnte die geschätzte Investition auch bis zu 300 Mio. € betragen.

Die spezifischen Abtrennkosten, die nach Schätzungen zwischen 40 und 80 €/t CO<sub>2</sub> liegen, betragen dabei (Stand 2012) ein Vielfaches der Preise für CO<sub>2</sub>-Emissionszertifikate. Ein wirtschaftlicher Betrieb wäre daher nach derzeitigem Stand nicht möglich.

#### **4 Zusammenfassung**

Die Erfordernisse des Klimaschutzes haben dazu geführt, dass die Emissionen von Treibhausgasen, insbesondere Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), zunehmend begrenzt werden. Gemäß einer aktuellen politischen Zielsetzung soll der CO<sub>2</sub>-Ausstoß der Industrieländer im Jahr 2050 nur noch etwa 20 % des Niveaus aus dem Jahre 1990 betragen. Da die Zementindustrie ein Prozess mit vergleichsweise hoher spezifischer CO<sub>2</sub>-Emission ist und die bisher etablierten Maßnahmen zur Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen weitgehend ausgereizt sind, wird nach neuen Möglichkeiten zur CO<sub>2</sub>-Minderung geforscht. Eine nachträgliche CO<sub>2</sub>-Abtrennung (engl. post-combustion carbon capture), insbesondere chemische Absorptionsverfahren, kommt dafür grundsätzlich in Frage.

Das Forschungsvorhaben hatte zum Ziel, wesentliche Randbedingungen für den Einsatz dieser Techniken in der Zementindustrie herauszuarbeiten. Weiter sollte durch die Modellierung der Abtrennanlagen eine Aussage zur Größe und Leistungsfähigkeit der entsprechenden Anlagen getroffen werden. Durch Labor- und Werksversuche mit potentiellen CO<sub>2</sub>-Absorptionslösungen wurde auch der Frage nachgegangen, welche dieser Substanzen für den Einsatz in der Zementindustrie geeignet sind und im welchen Umfang eine zusätzliche Abgasreinigung im Vergleich zur heutigen Situation nötig wäre.

Die Modellierung des Abtrennprozesses ergab, dass für eine Drehofenanlage mit einer täglichen Klinkerkapazität von 3000 Tonnen eine Absorptionskolonne mit einem Durchmesser von 6 m bis 7 m und einer Höhe von 20 m bis 25 m erforderlich wäre.

Aus den Labor- und Werksversuchen ging hervor, dass die meisten Nebenbestandteile des Abgases in Zementwerken keinen signifikant nachteiligen Einfluss auf die Stabilität der eingesetzten Chemikalien haben. Sauerstoff führte jedoch – insbesondere bei besonders reaktiven Absorptionsmitteln – in geringem Umfang zur Zersetzung des Absorptionsmittels. Dies wird im Ergebnis als beherrschbar betrachtet. Problematisch ist aber, das zeigten Versuche aus einem Werk, der Gehalt von Schwefeldioxid im Abgas. Den Versuchsergebnissen zufolge würden Zementwerke für den Einsatz der nachträglichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung eine Rauchgasentschwefelung benötigen, sofern die Konzentration von SO<sub>2</sub> zuzüglich HCl und HF über 10 ppm liegt.

Eine Abschätzung der Kosten zeigte weiterhin, dass der Einsatz der nachträglichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung – auch wenn er technisch realisierbar sein mag – aus wirtschaftlichen Gründen derzeit nicht möglich ist. Darüber hinaus führen eine mangelnde Rechtssicherheit und eine noch fehlende Akzeptanz dazu, dass aktuell in Deutschland keine großen Investitionen für Anlagen zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung getätigt werden.

**Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.**

## 5 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 16565 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages