

AiF-Forschungsvorhaben-Nr.:	16811 N
Bewilligungszeitraum:	01.12.2010 – 30.11.2012
Forschungsthema:	Minderungspotential von CO ₂ -Emissionen durch den Einsatz der Oxyfuel-Technologie in Drehofenanlagen der Zementindustrie

1 Einleitung

Zementklinker, der wichtigste Hauptbestandteil des Zements, wird in Deutschland heute zum überwiegenden Teil nach dem Trockenverfahren in Drehrohrofenanlagen gebrannt. Die notwendige thermische Energie zur Klinkerphasenbildung, die dem Zement seine Eigenschaften verleihen, wird hauptsächlich über die fossilen Brennstoffe Steinkohle, Braunkohle und Petrolkoks sowie sog. alternativen Brennstoffe bereitgestellt. Der hohe Anteil der Energiekosten an den gesamten Herstellungskosten zwingt die Zementindustrie seit langem zum effizienten Energieeinsatz, so dass moderne Ofenanlagen Wirkungsgrade von über 70 % erreichen. CO₂-Emissionen werden bei der Zementherstellung nicht nur verfahrens- sondern auch rohstoffbedingt emittiert. Sie entstehen so zum Einen direkt durch die Verbrennung von Brennstoffen (ca. 36 %) und die Entsäuerung des Kalksteins (ca. 55 %) als auch indirekt durch den Stromverbrauch (ca. 9 %) in Mühlen, Gebläsen usw.. Die Zementherstellung verursacht derzeit mit 0,6 bis 0,8 t_{CO2}/t_{Zement} ca. 5 % der weltweiten CO₂-Emissionen [1, 2]. Die Minderung des Energieverbrauches und damit der Emissionen ist seither aus ökologischen wie auch ökonomischen Gründen für die Zementindustrie von großer Bedeutung. Die traditionellen Möglichkeiten der Zementindustrie zur Minderung der spezifischen CO₂-Emissionen (Erhöhung der Energieeffizienz, Einsatz alternativer Brenn- sowie Rohstoffe, Klinkersubstitution im Zement) sind derzeit Gegenstand der Bestrebungen. Allerdings sind die verfahrenstechnischen Potentiale in Deutschland heute weitgehend erschöpft und die Potentiale der Brennstoff- bzw. Klinkersubstitution aus technischen bzw. Qualitätsgründen limitiert. Langfristig strebt die Politik jedoch weltweit deutlich weitergehende Minderungen von CO₂-Emissionen an [3]. Insbesondere ein politisches Instrument, das im Jahr 2005 eingeführte europäische Handelssystem für CO₂-Emissionen, von dem alle in Deutschland Zementklinker produzierenden Unternehmen betroffen sind, lässt den Druck auf die Industrie zur Entwicklung neuer Minderungsansätze wachsen. Da Zement ein auf absehbare Zeit nicht verzichtbarer Baustoff ist, muss er mittel- oder langfristige mit deutlich geringen CO₂-Emissionen produziert werden, wenn die Produktionsstandorte in Deutschland und Europa erhalten bleiben sollen.

Eine Möglichkeit hierfür bietet die CCS-Technologie (Carbon Capture and Storage). Diese Technologie sieht vor, das CO₂ aus dem Prozess zu entfernen und zu verdichten, um es anschließend über lange Zeiträume in geeigneten Lagerstätten (z.B. Erdöl-/Erdgasfelder, Kohleflöze, Salzstöcke) zu speichern. Neuere Bestrebungen gehen ebenfalls dahin, das CO₂ zu einer weiteren Nutzung z.B. in der Chemieindustrie zu überführen (Carbon Capture and Reuse), anstatt dieses ungenutzt zu speichern. Zur hierfür notwendigen Aufkonzentrierung des CO₂-Abgasstroms stehen zwei Möglichkeiten für die Zementklinkerherstellung zur Verfügung, die Oxyfuel- oder Postcombustion-Technologien. Eine für die Zementindustrie erfolgversprechende und energetisch günstigere Technologie ist die Oxyfuel-Technik. Hierbei wird die Verbrennung mit weitgehend reinem Sauerstoff anstatt mit Luft betrieben. Die Verbrennungstemperatur kann mittels Abgasrückführung gesteuert werden. Durch die Rückführung wird das CO₂ im Abgasstrom möglichst so stark angereichert, dass es sich durch die hohen Gehalte aus diesem Abgas vergleichsweise einfach direkt verdichten lässt. Während

Postcombustion-Technologien zumindest grundsätzlich als technisch verfügbar gelten - wenn auch nicht im Detail - muss der Zementklinkerbrennprozess für den Oxyfuel-Betrieb deutlich verändert werden.

Erfahrungen mit der Anwendung der Oxyfuel-Technik als Teil des CCS-Verfahrens liegen bisher nur in der Kraftwerksindustrie durch Pilotversuche vor. In der Zementindustrie werden heute lediglich geringfügige O₂-Anreicherungen zur Produktionssteigerung oder zur Erhöhung der Substitutionsrate von Sekundärbrennstoffen eingesetzt. Erste wissenschaftliche Ansätze, wie sich eine weitergehende O₂-Anreicherung oder gar die Verbrennung mit reinem O₂ auf die Betriebsführung, die Produktqualität und die Emissionen des Zementherstellungsprozesses auswirkt, wurden im Vorläuferprojekt erarbeitet. Im Vordergrund standen dabei die Betrachtung der Auswirkungen des Oxyfuel-Betriebs auf die Materialumwandlung und den Anlagenbetrieb. Erste Ansätze zur technischen Umsetzung konnten hieran festgemacht werden. Auf diese Weise stellt das Vorläuferprojekt eine solide Basis zur weiteren Auslegung und energetischen Optimierung des Oxyfuel-Verfahrens im Zementklinkerbrennprozess dar.

Gegenstand dieses Forschungsvorhabens war daher die detaillierte Betrachtung der Oxyfuel-Technologie in Drehofenanlagen der Zementindustrie auf der Basis eines Vorläuferprojektes, in dem bereits die Grundlagen erarbeitet wurden. Das Projekt (AiF-Vorhaben-Nr.: 16811 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

Das übergeordnete Ziel des Forschungsvorhabens war, die im Vorläuferprojekt gelegte Basis zur CO₂-Emissionsminderung des Zementherstellungsprozess durch die Anwendung der Oxyfuel-Technik auszuweiten und detaillierte Konzepte und Auslegungen zu erarbeiten. Im vorherigen Projekt wurden die Auswirkungen der Anwendung dieser Technik beim Klinkerbrennprozess im Hinblick auf die Betriebsführung, die erforderliche Anlagentechnik, die Produkteigenschaften und Emissionen grundsätzlich erarbeitet und bewertet. Die Anwendbarkeit der Oxyfuel-Technik auf Neuinstallationen wurde somit dargestellt und eine neuartige Option für die weitergehende CO₂-Emissionsminderung geschaffen. Dieses gewonnene Basiswissen wurde zum einen durch weitere Laboruntersuchungen im Hinblick auf die Zementeigenschaften und zum anderen durch eine Erweiterung des Prozessmodells mit dem bereits begonnenen sowie einer weiteren Anlagenvariante für Bestandsanlagen vervollständigt. Eine detaillierte Simulationsstudie zur Ermittlung des optimalen Betriebspunkts und Auslegung der unterschiedlichen Designvarianten zeigt unter den Aspekten wie z.B. der Energie- und Massenbilanzen, des maximalen Abscheidegrads, CO₂-Anreicherungspotential sowie Abwärmenutzung jeweilig ein detailliertes Konzept für Neu- sowie Bestandsanlagen auf. Eine wirtschaftliche Betrachtung zur Abschätzung der zusätzlichen Produktionskosten und die Kosten pro vermiedene Tonne CO₂ wurde zudem durchgeführt. Untersuchungen zu den verschiedenen Möglichkeiten der Abscheidung von CO₂ aus Abgasen sowie zum Transport und zur Speicherung sind Gegenstand anderer Forschungsarbeiten.

3 Ergebnisse

3.1 Laboruntersuchungen

Die Zementeigenschaften von unter CO_2 -Atmosphäre gebrannten Laborklinkern wurden in Laboruntersuchungen geprüft, um die spätere Produktqualität zu sichern oder die Auswirkungen zumindest abschätzbar zu machen. Im Gegensatz zum Vorläuferprojekt sollten hierfür keine realen Ofenmehle untersucht werden, sondern die Untersuchungen an realistischen, aber synthetisch hergestellten Ofenmehlen durchgeführt werden. Mittels dieser synthetischen Herstellung konnte der Einfluss von Brennstoffascheneintrag und sonstigen Brennbedingungen kompensiert werden.

Insgesamt ist bei den durchgeführten Analysen, weder röntgendiffraktometrisch noch mikroskopisch, ein auf den CO_2 -Gehalt zurückzuführender Trend erkennbar. Mikroskopisch konnten keine zerfallenden Alitkörner ausgemacht werden, die auf ein reduzierendes Brennen hinweisen würden. Auch wurde unter dem Mikroskop kein Calcit ausfindig gemacht, welches auf eine Rekarbonatisierung des Freikalks während der Kühlung hinweisen würde. Aus der röntgendiffraktometrischen Untersuchung wurden somit keine signifikanten Unterschiede in den Klinkerphasenzusammensetzungen ausgemacht, welche die Klinkerqualität beeinträchtigen könnten.

Bezüglich der Zementeigenschaften von Oxyfuel-Zementen, wie das Erstarrungsverhalten und die Festigkeitsentwicklung nach 2 und 28 Tagen, waren minimale Abweichungen von unter 3 % erkennbar. So ist ein Trend zur geringfügig beschleunigten Erstarrung der Oxyfuel-Zemente erkennbar. Die Messung der 2-Tage Druckfestigkeit lässt den Rückschluss einer minimal verringerten Festigkeit bei Oxyfuel-Kühlung zu. Insgesamt liegen diese Abweichungen jedoch im Bereich der Wiederholungsprüfungen von normalen Zementen.

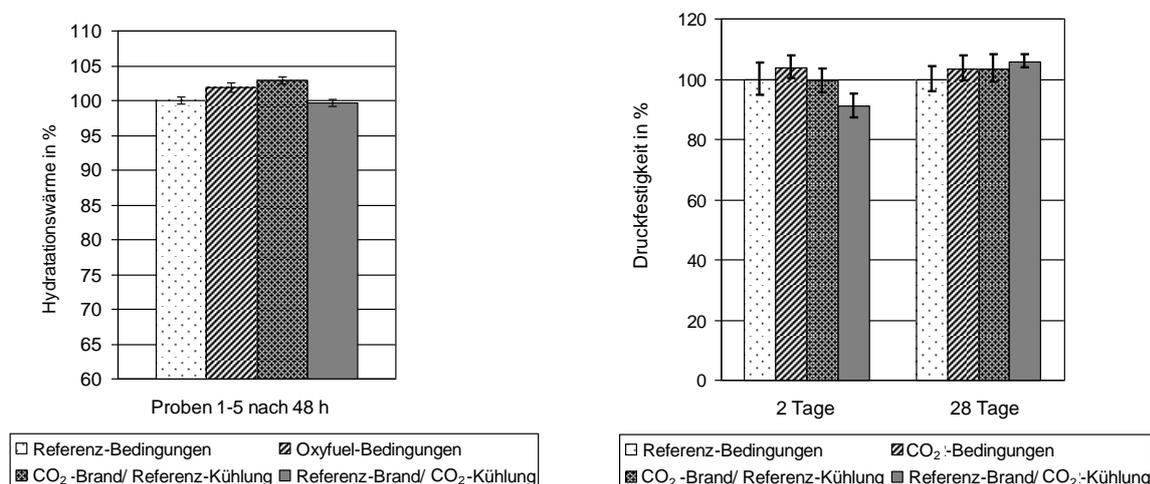


Bild 1 Normierte Auswertung der Hydratationswärme und Druckfestigkeit bezogen auf den Referenzwert von 100 % [Kor-13]

Zusammenfassend wurden so keine signifikant negativen Einflüsse auf die Zementeigenschaften, welche die Qualität beeinträchtigen könnte, ermittelt. Frühere Studien zeigten bei ausreichend guter Kühlung bereits wenig Unterschiede. Aufgrund der geringfügig verbesser-

ten Kühlung des Klinkers durch CO_2 (infolge der erhöhten spezifischen Wärmekapazität) sind mögliche Auswirkungen noch unerheblicher. [Kor-13]

3.2 Verfahrenstechnische Modellierung und Simulationsstudie

Die Oxyfuel-Technologie hat unabhängig vom genutzten Verfahren Veränderungen der Betriebseigenschaften einer Drehrohrofenanlage wie der Gaszusammensetzung der Brennatmosphäre zur Folge. In diesem Forschungsprojekt wurde dieser Sachverhalt aus Sicht verschiedenster Parameter und neuer Freiheitsgrade beleuchtet. Hieraus konnten notwendige Adaptierungen der Betriebsparameter und der Anlagendimensionen selbst abgeleitet werden. Für diese Aufgabe wurde ein bestehendes Prozessmodell zur Anwendung auf die partielle sowie vollständige Oxyfuel-Technologie erweitert oder angepasst.

3.2.1 Vollständige Oxyfuel-Technologie

Die Simulationsstudie für die vollständige Oxyfuel-Technologie basiert auf der im Vorläuferprojekt entwickelten Anlagenschaltung (siehe Bild 2). Das CO_2 -reiche Abgas der Drehrofenanlage, vormals Rohgas genannt, wird teils im Kreislauf dem Kühler als Prozessgas wieder zugeführt und anderenteils der Aufbereitungsanlage übergeben. In diesem Kreislauf erfährt das Abgas einen Wärmeentzug durch externe Wärmetauscher, eine Entstaubung durch den Filter und eine Trocknung und Kühlung durch einen Kondensator. Ein wichtiges Merkmal dieser Anlagenvariante ist die Wärmerückgewinnung innerhalb des Klinkerbrennprozesses durch Einbeziehung des Klinkerkühlers, um die Energieeffizienz des Prozesses nicht zu verringern. Auf diese Weise wird auf eine separate Vorwärmung der rezirkulierten Abgase verzichtet. Mindestens ein externer Wärmetauscher wird benötigt, um die Abwärmenutzung zu optimieren. Der notwendige Verbrennungssauerstoff wird von einer Luftzerlegungsanlage in Form eines sauerstoffreichen Oxidants bezogen [Kor-13].

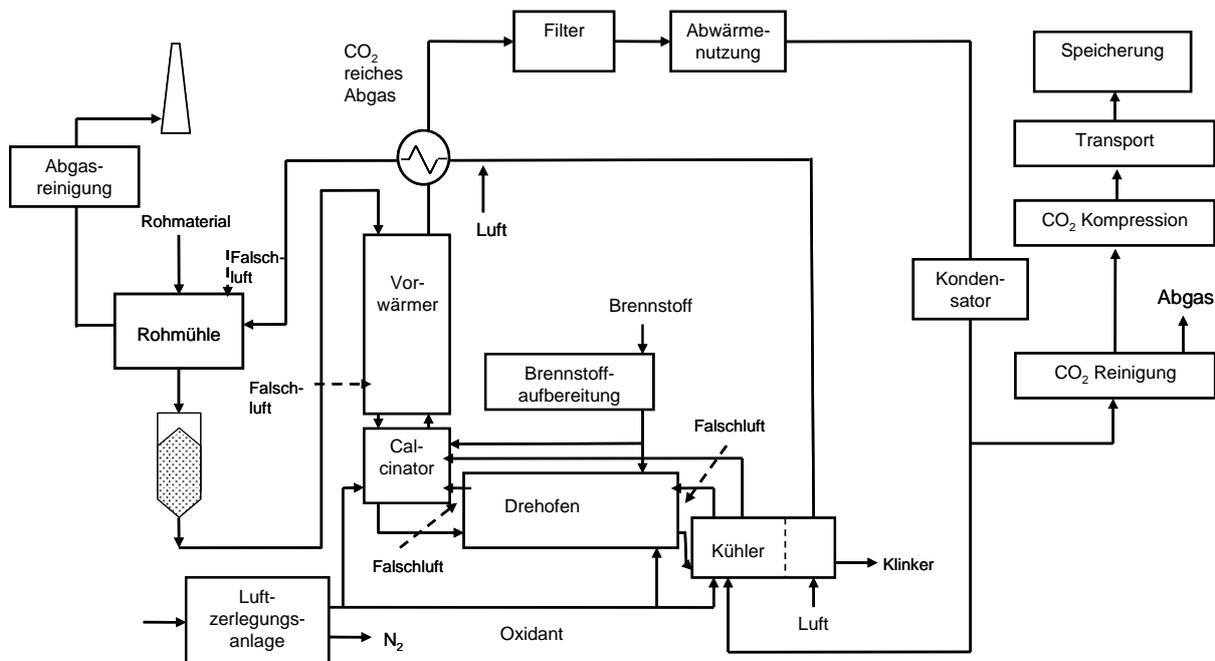


Bild 2 Anlagenschema der vollständigen Oxyfuel-Technologie im Zementklinkerbrennprozess

Die vollständige Oxyfuel-Technologie wurde für zwei Betriebszustände untersucht, die auf dem Referenzzustand einer BAT (Best Available Techniques) -Ofenanlage beruhen:

A Nachrüstung von Bestandsanlagen

Die Betriebsumschaltung einer Bestandsanlage vom Luftbetrieb in den Oxyfuel-Modus mit vergleichbaren Betriebsparametern ist generell möglich. Bei einem vergleichbaren Sauerstoffgehalt entstehen jedoch Effizienzeinbußen. Zur Optimierung der Bestandsanlagen bietet sich aus Gründen der Betriebssicherheit (angepasste Temperaturverläufe) und der Energieeffizienz die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes durch Reduzierung der Rezirkulationsrate mit einer trockenen Abgasrückführung an. Im Falle der Referenzanlage liegt der optimale Bereich bei bereits 23 Vol.-%. Dieses könnte für reale Anlagen leicht abweichen abhängig von den spezifischen Merkmalen der Ofenanlage. Die obere Grenze des Sauerstoffgehalts wird für Bestandsanlagen bei 25 Vol.-% identifiziert. Weist eine Anlage nur eine geringe Neigung zur Ansatzbildung auf, kann ebenfalls eine Produktionssteigerung in Betracht gezogen werden. Die erhöhten Ofeneinlauftemperaturen müssen allerdings berücksichtigt werden. Mittlere Rohmaterialfeuchten lassen sich auf diese Weise unter Zuhilfenahme der Wärmeverschiebeanlage trocknen.

Die Oxyfuel-Betriebsweise bietet zudem Vorteile bei der Verbrennung alternativer Brennstoffe hinsichtlich geringer ausgeprägter Wärmeverschleppung und verbessertem Zündverhalten durch den Einsatz von reinem Sauerstoff anstelle von Luft. Der Vergleich der optimierten Oxyfuel-Betriebszustände mit und ohne Ersatzbrennstoffe zeigt, dass die Auswirkungen auf den Brennstoffenergiebedarf geringer ausfallen als im konventionellen Betrieb. Dem steht allerdings eine Zunahme des elektrischen Energiebedarfs infolge des höheren Sauerstoffbedarfs und der größeren Abgasmenge zur Aufbereitungsanlage entgegen.

Bei bestehenden Anlagen ohne Calcinator wirkt sich die Wärmeverschleppung im Ofen im Oxyfuel-Betrieb im Hinblick auf die Verschiebung der Calcinationsreaktion zu höheren Temperaturen positiv aus.

B Neuanlagen

Für den Fall einer Neuanlage besteht die Möglichkeit, eine Ofenanlage ohne bestehende Limitierungen angepasst auf den jeweiligen Standort zu konstruieren. Vorteilhaft ist dies, wenn die Zielgröße nicht nur die thermische Energieeffizienz sondern ein globales Energieminimum einschließlich des elektrischen Energiebedarfs über alle Anlagenaggregate ist. Generell verringern sich mit der Rezirkulationsrate auch die Abgasverluste und die Energieeffizienz wird gesteigert. Diese Aussage ist allerdings nur bis zu einer Rezirkulationsrate von 0,425 korrekt, da ab diesem Punkt das Gas keine adäquate Vorwärmung des Materials mehr gewährleisten kann und somit der Energiebedarf wiederum ansteigt. Die Rezirkulationsrate ist somit durch die Beeinflussung von Wärmeübertragungsprofilen eine Steuergröße für Ofenbetrieb. Durch diese Wirkung ist aber ebenfalls geeignet, um die Aufteilung der anfallenden Abwärmeströme des Ofens zu regeln. Die Verringerung der Rezirkulationsrate bewirkt eine Verlagerung der Abwärme vom Abgas hin zu der Kühlerabluft und somit zum Vorteil der Rohmaterialtrocknung. Durch die gezielte Steuerung der Abwärme mit der Rezirkulationsrate kann der Betrieb individuell auf die spezifischen Gegebenheiten der jeweiligen Anlage sowie der Materialvorkommens abgestimmt werden. Es wurde ein Rezirkulationsbereich von 0,36 bis 0,56 ($R = V_{\text{Rezirkuliert}} / V_{\text{Gesamtabgas}}$) und korrespondierend dazu ein Sauerstoffgehalt

im Verbrennungsgas von 21 bis 36 Vol.-% betrachtet. Folgendes ist bei der Auslegung zu beachten:

- Grenzen sind der Variation der Rezirkulationsrate über die maximal zulässige thermische Belastung der Sinterzone oder des Dichtungsaggregats am Kühler durch eine verminderte Rekuperationszone gesetzt.
- Kleine Prozessschwankungen wirken sich signifikanter bei geringen Verbrennungsgasmengen aus. Obwohl das Hauptaugenmerk der Abwärmenutzung auf der Rohmaterialtrocknung liegt, werden aus genanntem Grund nicht die niedrigsten Rezirkulationsraten favorisiert.
- Im Hinblick auf ein ausgewogenes Temperaturprofil sowie die Minimierung des Energiebedarfs wird eine Rezirkulationsrate von $0,44 \pm 0,02$ als optimal angenommen.
- Obwohl mittlere Rohmaterialfeuchten allein durch die Kühlerabluft getrocknet werden können, wird ein externer Wärmetauscher als nützlich angesehen. Die Variationsmöglichkeiten zur Einstellung der Abwärmeströme z.B. bei der Reduzierung von Zyklonstufen nehmen zu, so dass auch höhere Trocknungspotentiale erreicht werden können. Bei mittleren Rohmaterialfeuchten ist ebenfalls ausreichend Energie für zusätzliche Stromerzeugung gegeben.

Die feuchte Abgasrezirkulation ist bezüglich des thermischen sowie elektrischen Energiebedarfs günstiger. Der Faktor der Korrosionsgefahr und somit der Betriebssicherheit steht allerdings im Vordergrund, weshalb die Installation eines Kondensators im Abgasweg empfohlen wird. Insbesondere beim Mischen des kalten Oxidants mit dem heißen Abgas sowie an kühlen Stellen der Abgasrückführung ist die Gefahr der Kondensatbildung groß. Hinzu kommen höhere Gehalte an korrosionsrelevanten Verunreinigungen wie SO_2 bei feuchter Rückführung als bei der trockenen Abgasrezirkulation.

Es wurde gezeigt, dass die Oxyfuel-Technologie für beide Auslegungsvarianten, Bestandsanlagen sowie Neuanlagen, geeignet ist.

Mittels der Abtrennrates kann die Güte einer Abtrennmethode als Teil des CCS-Verfahrens beurteilt werden. Sie gibt den Anteil an CO_2 im Verhältnis zur Gesamtmenge an erzeugtem CO_2 in der Ofenanlage an, der effektiv abgetrennt wird. Die Abtrennrates ist unabhängig von der Rezirkulationsrate oder den gewählten Betriebsparametern. Prinzipiell ist die Abtrennrates technisch somit nur durch CO_2 -haltige Abluftströme und Undichtigkeiten in die Umwelt beschränkt. Sie beträgt im schlechtesten Fall 88 % und mit maximalen Aufwand 99 %. [Kor-13]

3.2.2 Teilweise Oxyfuel-Technologie

Bei der teilweisen Oxyfuel-Technologie wird nur ein Teil der Ofenanlage mit rezirkuliertem Abgas gespeist. Das Konzept sieht vor, den Calcinator vom Rest der Anlage abzukapseln, da an dieser Stelle des Prozesses durch die Entsäuerung und Einspeisung von ca. 60 % des Energiebedarfs die höchsten CO_2 -Emissionen entstehen (siehe Bild 3).

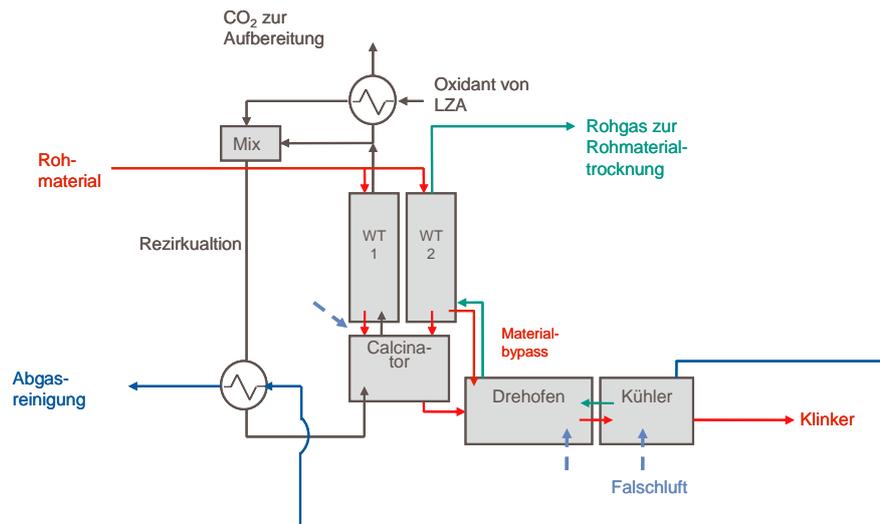


Bild 3 Anlagenschaltung einer zweisträngigen Zyklonvorwärmer-Ofenanlage im partiellen Oxyfuel-Betrieb nach dem Konzept nach [IEA-08]

Die Energiebilanzierung gestaltet sich bei der Wahl dieses Anlagenschemas äußerst komplex. Durch die Entkopplung einer Komponente vom Gesamtprozess kann die im Prozess verfügbare Wärme nicht mehr vollständig und effizient ausgenutzt werden. Der Calcinator bezieht sein Verbrennungsgas nicht mehr vom Ofen oder Kühler, sondern aus dem Rezirkulationsstrom, welcher auch mit einer ausgeprägten Wärmerückgewinnungsstrategie das ursprüngliche Energieniveau nicht erreichen kann. Diverse Wärmetauscher, welche einen Wirkungsgrad von maximal 75 bis 80 % aufweisen, sind notwendig. Zudem geht durch die zunehmende Verrohrung und die zusätzlichen Wärmetauscher Energie über die Wandoberfläche an die Umgebung verloren.

Vorteilig wirkt sich dabei der unveränderte Betrieb von Ofen und Kühler aus, so dass die Klinkerphasenbildung vollständig von veränderten Brennatmosphären unbeeinflusst bleibt. Zudem wird davon ausgegangen, dass die Investitionskosten zur Nachrüstung geringer sind – sollte der Vorwärmer erhalten bleiben.

Innerhalb dieses Konzepts wurden zwei Betriebszustände näher betrachtet:

A Keine Modifikation der Vorwärmergeometrie

Das erste Szenario sieht die Beibehaltung der Anlagengeometrie aus Gründen der Nachrüstbarkeit vor. Die veränderten Gaseigenschaften von konventionellen Ofenabgas und CO₂ angereichertem Gas sowie die unausgeglichene Volumenaufteilung haben unterschiedliche Strömungseigenschaften in den zwei identischen Vorwärmersträngen zur Folge. Die Gasgeschwindigkeiten am Zykloneintritt im konventionellen Vorwärmerstrang werden so auf 9 m/s verringert. Hieraus entstehen betriebstechnische Probleme, wie der Verlust der Fähigkeit, Material zu suspendieren oder Wärme und Staubverschleppungen. Um diesen Effekt entgegenzuwirken, muss der Volumenstrom an konventionellen Ofengas erhöht werden. Diese ist zum einen mit einer Erhöhung des elektrischen Energiebedarfs der Gebläse und zum anderen mit einer Erhöhung des Brennstoffenergiebedarfs im Ofen verbunden.

Des Weiteren ist der Anteil an Verlustwärme mit dem Rohgas (im konventionellen Strang) erhöht, da signifikant mehr Gasenthalpie zur Verfügung steht als von dem Material zur Erwärmung auf Calcinationstemperatur benötigt wird. Die Vorwärmereffizienz wird zudem

durch die veränderten Gaseigenschaften von CO₂ und dessen Einflüsse auf die Wärmeübertragung beeinflusst.

Zudem wird durch den erhöhten Volumenstrom an Sekundärluft die Energie in Richtung des Ofeneinlaufs verschoben. Um Ansätze und Prozessstörungen zu vermeiden, muss die Ofeneinlaufstemperatur durch Öffnung eines Materialbypasses gesenkt werden.

B Optimierung mittels Modifikation des Vorwärmers

Zur Optimierung des Betriebs wurde im folgenden Fall die Variation der Zyklongeometrie zugelassen. Der energieeffiziente Calcinatorbetrieb wurde bei einer Rezirkulationsrate von 0,35 festgestellt. Generell gilt „je kleiner die Rezirkulationsrate desto geringer der Energiebedarf“, da das Temperaturniveau bei geringeren Volumenströmen größer ist. Eine weitere Limitierung der Rezirkulationsrate ist jedoch durch die Funktionsweise von Calcinator und Vorwärmer beschränkt, da die Gasmenge noch ausreichend für das Anheben des Materials sein muss. 58 % des Brennguts kann so auf den Oxyfuel-Strang aufgegeben werden. Der Materialbypass kann bei einem optimal angepassten Gastemperaturprofil im Ofen geschlossen bleiben.

Aufgrund der geringeren Volumenströme und der reduzierten Aufgabemenge an Brenngut ist der konventionelle Strang deutlich kleiner ausgeführt, während der Oxyfuel-Strang sogar geringfügig vergrößert werden kann.

Die Feuchte wird im rezirkulierten Abgas auf bis zu 11 Vol.-% angereichert, da eine Kondensation während der Rezirkulation eine Wärmesenke zur Folge hätte. Dieses könnte zu vermehrter Korrosion in den Rohrleitungen führen.

Zusammengefasst steigt der thermische Energiebedarf aufgrund der komplexen Abwärmrückgewinnungsstrategie und der hohen Feuchte auch bei Optimierung des Prozesses (Fall B) um rund 8 % verglichen zum konventionellen Betrieb.

Die Energieeffizienz ist in diesem Fall der Oxyfuel-Konfiguration signifikant abhängig von der Abtrennrage. Um die Abtrennrage zu maximieren, muss eine möglichst große Menge an CO₂-Emissionen im Bereich der Oxyfuel-Anlagenteile entstehen. Durch diese Forderung sind die Optimierungsmöglichkeiten in der Parameterauswahl begrenzt. Diese betrifft beispielsweise die Materialaufteilung auf die Vorwärmerstränge. Auch im Bereich der Vorwärmung entstehen durch die einsetzende Calcination CO₂. Daher muss möglichst viel Material dem Oxyfuel-Strang zu geführt und wenig Material über den Bypass direkt in den Ofen verbracht werden. Dadurch steigt der Energiebedarf des Calcinators stark an. Wird eine Abscheiderate dieser Anlage von 90 % vorausgesetzt, können abhängig vom Betriebszustand zwischen 60 (Fall A) bis 75 % (Fall B) des entstehenden CO₂ abgetrennt werden.

3.3 Konzeptentwicklung einer Testanlage

Ein essentieller Schritt in Richtung Demonstration oder Kommerzialisierung der Oxyfuel-Technologie ist die Erprobung der Technologie in einer Pilotanlage. Der erste Schritt eines Konzeptentwurfs ist die Festlegung auf eine geeignete Anlagengröße im Pilotmaßstab. Grundsätzlich wäre ein Bereich von 10 bis 1.000 t/d denkbar. Faktoren wie die Investitionskosten und die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf größere Anlagen spielen dabei eine Rolle. Aus Sicht der Kosten wäre die Anlagengröße möglichst klein zu wählen. Wird die Anlagengröße allerdings zu klein gewählt, kommt es zu Problemen des Maßstabs bei beispielsweise der Aufmahlung der Materialien, Auswahl der Brennstoffe oder der Kreislaufbildung.

Im Ofen erfordern die Flammenausbildung und Temperaturprofile gewisse Dimensionen des Ofens, um verwertbare Klinker herzustellen. Die Funktion des Gegenstromprinzips wird hinsichtlich der Beladung und der Strömungsführung zudem von der Anlagendimension beeinflusst. Einige Einflüsse nehmen zudem prozentual zu, wie z.B. der Falschluffanteil, der bei sehr kleinen Produktionskapazitäten einen hohen spezifischen Wert einnehmen kann. Aussagen über den spezifischen Energiebedarf können somit ab einem gewissen Punkt nicht mehr maßstäblich übertragen werden. Vor diesem Hintergrund wird eine Produktionskapazität von 100 t/a als geeignet angesehen, da Anlagen in diesem Größenbereich in manchen Spezialfällen bereits Anwendung finden.

Neben dem Aspekt einer Genehmigung durch die Behörden, muss ein geeigneter Standort ausfindig gemacht werden im Hinblick auf eine mögliche Nutzung von Synergien. Prinzipiell bestehen die Möglichkeiten, eine bestehende kleine Ofenanlage umzurüsten oder eine neue Testanlage separat oder integriert auf einem bestehenden Werksgelände zu errichten.

Aus der geänderten Betriebsweise und insbesondere aus den verschiedenen Prozessgasströmen resultieren neue Sicherheitsaspekte, welche in heutigen Zementwerken keine Rolle spielen. Aktuelle Sicherheitsstandards für das Arbeiten im Zementwerk müssen somit überarbeitet werden.

3.4 Wirtschaftliche Betrachtung

Die Umsetzung der Oxyfuel-Technologie im Rahmen des CCS-Verfahren unter den heutigen wirtschaftlichen Randbedingungen wäre sehr kostspielig. Abhängig von den politischen Zielsetzungen bzw. Entscheidungen werden sich die Rahmenbedingungen in den nächsten Jahren jedoch möglicher Weise ändern.

Um abschätzen zu können, wann dieses Verfahren rentabel einsetzbar ist, müssen zunächst die zusätzlichen Kosten ermittelt werden. Die Kosten setzen sich aus den Kapitalkosten für die Umbaukosten bzw. zur Neuinstallation, den Betriebskosten (fixe und variable) und den Kosten für Speicherung sowie Transport zusammen.

Bei der wirtschaftlichen Betrachtung der partiellen Oxyfuel-Technologie wurde auf die Abschätzung aus [IEA-08] zurückgegriffen. Die Investitionskosten für die Nachrüstung eines bestehenden Werkes belaufen sich demnach auf 51 Mio. €. Zusammen mit den Betriebskosten (fix und variable) werden Produktionskosten von 81,6 €/t Zement berechnet. Die CO₂-Vermeidungskosten berechnen sich aus den zusätzlichen Kosten der Abtrenntechnik zu den Produktionskosten der konventionellen Herstellung abhängig von der Abtrennrage, d.h. dem Anteil der vermiedenen CO₂-Emissionen, zu 35,8 €/t CO₂. Die getroffenen Annahmen sind der genannten Literaturstelle zu entnehmen.

Die Berechnung der Kosten für das präferierte Konzept der vollständigen Oxyfuel-Technologie setzt sich wie folgt zusammen (nach [Kor-13]).

Der Umbau einer Bestandsanlage erfordert mindestens die Nachrüstung eines geeigneten Brenners und eines Dichtungssystems im Kühler wenn nicht sogar eines komplett neuen Kühlers, sowie aller Aggregate des Abgasweges wie Wärmetauscheranlage (oberhalb des Vorwärmers), Abhitzekeessel, Kondensator und der Verrohrung. Zudem müssen die Luftzerlegung und CO₂-Aufbereitung auf dem Werksgelände installiert werden. Hieraus wurden die notwendigen Kapitalkosten ermittelt. Die Investitionskosten werden für Neuinstallationen auf 330 bis 360 Mio. € [CSI-09] und für die Nachrüstung abhängig von den spezifischen Gegebenheiten des Standortes zwischen 110 und 125 Mio. € [Ecr-12] für das Jahr 2030 ermittelt.

Bei einer Abschreibung über 20 Jahre entspricht dies bei Nachrüstung $12,8 \text{ €/t}_{\text{Zement}}$ bzw. $38,7 \text{ €/t}_{\text{Zement}}$ bei Neuinstallation.

Die festen Betriebskosten, welche die Kosten für die Instandhaltung, Arbeitslöhne, Verwaltung, Versicherung etc. enthalten, werden aus [IEA-08] mit $22,8 \text{ €/t}_{\text{Zement}}$ oder $29,6 \text{ €/t}_{\text{Klinker}}$ übernommen. Den größten Einfluss auf die Kostenentwicklung der Oxyfuel-Technik haben allerdings die variablen Betriebskosten, welche die Arbeitsmedien sowie den Energiebedarf abdecken. Einen Großteil dieser Kosten wird durch den gesteigerten elektrischen Energiebedarf durch die Luftzerlegungs- und die CO_2 -Aufbereitungsanlage verursacht. Unter Berücksichtigung der Zementmahlung steigt der elektrische Energiebedarf von der konventionellen Herstellung mit $140 \text{ kWh/t}_{\text{Klinker}}$ ($110 \text{ kWh/t}_{\text{Zement}}$) auf $308 \text{ kWh/t}_{\text{Klinker}}$ ($240 \text{ kWh/t}_{\text{Zement}}$) für die Oxyfuel-Zementherstellung. Überschlägig ist somit mit einer Verdopplung des elektrischen Energiebedarfs bezogen auf den produzierten Zement zu rechnen. So berechnet sich ein Wert für die variablen Betriebskosten von $33,9 \text{ €/t}_{\text{Zement}}$.

Aufgrund des fehlenden gesetzlichen Rahmens können die Transport- sowie Speicherkosten bislang nur abgeschätzt werden. Für die Berechnung der CO_2 -Vermeidungskosten wird hier über beides eine Annahme von 10 bis $15 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$ getroffen.

Die Angabe von CO_2 -Vermeidungskosten, welche die zusätzlichen Kosten bei der Zementherstellung bezogen auf die vermiedene Menge an CO_2 angeben, ist eine sinnvolle Beurteilungsgröße im Vergleich zu den CO_2 -Zertifikatspreisen. Die Gesamtvermeidungskosten belaufen sich so auf zwischen 50 und $69 \text{ €/t}_{\text{CO}_2}$. Die Inflation sowie eine zukünftige Kostensteigerung der Betriebsmittel sind hierbei nicht berücksichtigt. Die Herstellungskosten würden somit um rund 45 bis 65 % erhöht. Es wird zudem geschätzt, dass nach einer Lernphase die Kosten insbesondere für die Investitionskosten sinken und die Gesamtvermeidungskosten langfristig geringer sind.

4 Zusammenfassung

Auf Grund der steigenden Anforderungen des Umweltschutzes an die Minderung von CO_2 – Emissionen besteht die Forderung, diese über die traditionellen Minderungsmethoden hinaus auf Dauer weiter zu senken. Eine weiterführende Möglichkeit zur CO_2 -Emissionsminderung bieten CCS-Technologien (Carbon Capture and Storage). Als eine dieser Technologien wird unter anderem das Oxyfuel-Verfahren auch für den Zementklinkerbrennprozess diskutiert. Hierbei wird CO_2 im Prozess stark angereichert, um anschließend ohne diffizile Prozessschritte abgetrennt zu werden. Diese Technik führt zu einer deutlichen Beeinflussung des Brennprozesses und erfordert teilweise Anpassungen der Anlagentechnik. Das übergeordnete Ziel des Forschungsvorhabens bestand daher darin, die Grundlagenforschung zur Anwendung dieser Technologie weiter zu betreiben, bevor eine Demonstration der Technologie in der Zementindustrie durchgeführt werden kann. Die Arbeit umfasst daher Laboruntersuchungen zur Sicherung der Produktqualität, betriebs- und anlagentechnische Betrachtungen für Bestands- und Neuanlagen mittels Prozesssimulation, Konzeptvorschläge für eine Testanlage und nicht zuletzt eine wirtschaftliche Betrachtung.

Die Laboruntersuchungen der Zementeigenschaften von unter Oxyfuel-Bedingungen hergestellten Zementen zeigten Abweichungen zu dem Referenz-Zement unter 3%, was im Bereich von Wiederholungstests desselben Zements liegt. Es wurden keine signifikant negati-

ven Einflüsse auf die Zementeigenschaften ermittelt, welche die Qualität beeinträchtigen könnten.

Mit Hilfe der Prozessmodellierung wurden anlagen- sowie prozesstechnische Anforderungen beim partiellen sowie vollständigen Oxyfuel-Betrieb eines Zementdrehofens ermittelt. Die Simulationsstudien zeigten dass insbesondere die Menge an rückgeführtem Abgas den thermischen Energiebedarf beeinflusst. Im Fall der vollständigen Oxyfuel-Technologie bedeutete dies, dass durch die Minimierung der Abgaswärmeverluste mit geringerer Rezirkulationsrate verglichen zum Referenzfall der Brennstoffenergiebedarf sinkt. Unterhalb einer Rezirkulationsrate von 0,42 ist die geringe Gasmenge jedoch nicht mehr in der Lage das Brenngut ausreichend vorzuwärmen, so dass der Energiebedarf wiederum steigt. Im Hinblick auf eine Nachrüstung von bestehenden Anlagen können lediglich Rezirkulationsraten oberhalb von 0,55 realisiert werden, da die Anlagengeometrie andernfalls zu stark angepasst werden müsste. Eine entscheidende Rolle für den Energiebedarf der Gesamtanlage spielt die Abstimmung der Abwärmenutzungsaggregate für die Rohmaterialtrocknung und die Stromerzeugung. An welchem Ort bzw. zu Gunsten welcher Nutzung die Abwärme anfällt, lässt sich durch die Veränderung der Rezirkulationsrate steuern. Abhängig von den gewählten Parametern wurden Empfehlungen für unterschiedliche Spezifikationen einer Anlage (z.B. Rohmaterialfeuchte) erarbeitet. Das CO₂-Minderungspotential bei der vollständigen Oxyfuel-Technologie liegt zwischen 89 und 99 %. In Bezug auf die partielle Oxyfuel-Technologie, welche lediglich den Calcinator und einen Vorwärmerstrang einschließt, zeigt sich besonders, dass der thermische Energiebedarf und die erreichbare CO₂-Abtrennrage abhängig voneinander sind. Je nach Betriebszustand und Anlagenmodifikationen kann eine Abtrennrage von 60 bis 75 % erreicht werden. Der Ofen- und Kühlerbetrieb bleibt allerdings unbeeinflusst und die Investitionskosten zur Nachrüstung somit gering.

Die Analyse der Wirtschaftlichkeit zeigte, dass die CO₂ –Vermeidungskosten (mit Transport/Speicherung) sich bei der vollständigen Oxyfuel-Technologie auf 50 bis 68 €/t CO₂ belaufen. Unter den heutigen Randbedingungen wäre dies zu kostspielig. Es ist jedoch zu erwarten, dass sich der politische Rahmen in den kommenden Jahren ändern wird, so dass die Technologie in den Bereich der wirtschaftlichen Nutzung kommen könnte.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die Oxyfuel-Technologie ohne Einbußen hinsichtlich der Zementeigenschaften für den Zementklinkerbrennprozess ist. Diese Eignung erstreckt sich auch auf Bestandsanlagen. Bei der Neukonstruktion ergeben sich zusätzlich Potentiale zur Verringerung des Brennstoffenergiebedarfs.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

5 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 16811 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

6 Literaturverzeichnis

- [CSI-09] CSI/ECRA: Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to look ahead, CSI/ECRA Technology paper, Düsseldorf, Geneva, 2009
- [Ecr-12] ECRA: Hoenig, V., Hoppe, H., Koring, K., Lemke, J.: ECRA CCS Project – Report about Phase III. Technical Report TR-119/2012, Düsseldorf / Germany, 2012
- [IEA-08] International Energy Agency: CO₂ Capture in the Cement Industry. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, 2008
- [Kor-13] Koring, K.: CO₂-Emissionsminderungspotential und technologische Auswirkungen der Oxyfuel-Technologie im Zementklinkerbrennprozess. Dissertation (in Vorbereitung), Clausthal, 2013