

Dipl.-Ing. Kristina Koring

**CO₂-Emissionsminderungspotential und
technologische Auswirkungen der Oxyfuel-
Technologie im Zementklinkerbrennprozess**

vdz.

Dipl.-Ing. Kristina Koring

**CO₂-Emissionsminderungspotential und
technologische Auswirkungen der Oxyfuel-
Technologie im Zementklinkerbrennprozess**

VLB-Meldung

Koring, Kristina:

**CO₂-Emissionsminderungspotential und
technologische Auswirkungen der Oxyfuel-Technologie
im Zementklinkerbrennprozess**

Hrsg.: Verein Deutscher Zementwerke e.V.
Düsseldorf Verlag Bau+Technik GmbH, 2013
(Schriftenreihe der Zementindustrie, H. 79)

Zugl.: Technische Universität, Clausthal
Diss. 2013

ISBN 978-3-7640-0584-9

© by Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf 2013
Gesamtproduktion: Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf
Postfach 12 01 10, 40601 Düsseldorf

www.verlagbt.de

Klimaneutral gedruckt

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2008 bis 2012 am Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf. Dem VDZ und seiner Geschäftsführung danke ich für die Förderung des Projektes und die Möglichkeit, eine Dissertation anzufertigen. Der Wissenschaftsstiftung der Zementindustrie „Gerd-Wischers-Stiftung“ im VDZ sei für die Unterstützung mit einem Stipendium gedankt.

Für die wissenschaftliche Betreuung und die wertvolle Unterstützung der Arbeit sei Dr.-Ing. Volker Hoenig gedankt. Prof. Dr. rer. nat. Martin Schneider gilt mein Dank für die Übernahme des Koreferates und die hilfreichen Anregungen zur Gestaltung dieser Arbeit. Die Dissertation wurde von Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter von der TU Clausthal betreut. Für seine stete Diskussionsbereitschaft und seine fachlichen Denkanstöße danke ich ihm sehr.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungsinstitutes, insbesondere der Abteilung Umwelt und Betriebstechnik, gebührt zudem mein Dank. Besonders möchte ich Herrn Alexander Mühlenkamp und Herrn Robin Tewes für ihren Einsatz bei den Laborversuchen danken. Den wissenschaftlichen Mitarbeitern der Abteilung Zementchemie bin ich für die fachliche Unterstützung bei der Deutung der Laboregebnisse zu Dank verpflichtet.

Für den erhaltenen Zuspruch bedanke ich mich herzlich bei meinen Freunden und Kollegen, die in dieser Zeit zu solchen geworden sind. Meiner Familie möchte ich für deren Unterstützung herzlich danken. Herrn Philipp Fleiger danke ich für die Aufmunterung und Bestärkung in aufreibenden Zeiten.

Die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) finanzierte die Forschungsprojekte, die Grundlage dieser Arbeit waren, mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft. Hierfür sei gedankt.

Düsseldorf, März 2013

Kristina Koring

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung und Zielsetzung	3
3	Stand der Forschung	5
3.1	Brennverfahren	5
3.2	Brenngutreaktionen	7
3.3	Die Oxyfuel-Technologie	9
3.3.1	Entwicklungsstand in der Kraftwerksindustrie	10
3.3.2	Entwicklungs- und Erkenntnisstand in der Zementindustrie	12
3.3.2.1	Sauerstoffanreicherung	12
3.3.2.2	Oxyfuel-Technologie	14
3.3.2.3	Konzepte für die Einbindung der Oxyfuel-Technologie	14
3.3.2.4	Allgemeine Anlagenkomponenten der Oxyfuel-Technologie	16
4	Einfluss des Oxyfuel-Verfahrens auf die Materialeigenschaften	19
4.1	Ausgangsstoffe	19
4.1.1	Analysemethoden	19
4.1.2	Charakterisierung der Ausgangsstoffe	21
4.1.2.1	Ofenmehle	21
4.1.2.2	Synthetische Klinker	22
4.2	Versuchsprogramm	23
4.2.1	Entsäuerung des Kalksteins	23
4.2.2	Klinkerphasenbildung	24
4.2.2.1	Laborklinkerherstellung	24
4.2.2.2	Herstellung von Zementen aus Laborklinkern	26
4.3	Einfluss auf die Entsäuerungsreaktion	26
4.3.1	Ergebnisse und Bewertung	26
4.3.2	Ermittlung von Reaktionsparametern zur Modellimplementierung	28
4.4	Einfluss auf die Klinkerphasenbildung	31
4.4.1	Chemische Zusammensetzung	32
4.4.2	Mineralogische Zusammensetzung	32
4.4.3	Mikroskopische Gefügezusammensetzung	34
4.4.4	Eigenschaften des Laborklinkers im Vergleich zum technischen Klinker	36
4.4.5	Erstarrungsverhalten	37
4.4.6	Druckfestigkeitsentwicklung	42
4.4.7	Schlussfolgerung	44
5	Grundkonzept und energetische Aspekte der Oxyfuel-Anlagenschaltung	46
5.1	Anlagenkonzept eines Zementwerkes im Oxyfuel- Betrieb	46
5.2	Energetische Aspekte	48
5.2.1	Rohmaterialtrocknung	49
5.2.2	Stromerzeugung mit Abwärme	52

5.2.3	Generelle Energiebilanz	52
6	Einfluss des Oxyfuel-Verfahrens auf den Betrieb einer Drehofenanlage	54
6.1	Methode	54
6.1.1	Mathematisches Modell des Zementklinkerbrennprozesses	54
6.1.2	Modellerweiterung um die Oxyfuel- Komponenten	58
6.1.2.1	Erweiterung der Gaszusammensetzung	58
6.1.2.2	Abgasrückführung	59
6.1.2.3	Kühlermodifikation	60
6.1.2.4	Wärmeverschiebungsanlage	61
6.1.3	Referenzanlage	64
6.1.4	Simulationsstudie und Annahmen	66
6.2	Ergebnisse der Simulationsstudie	70
6.2.1	Betriebstechnische Anpassungen bei Bestandsanlagen (Szenario 1-3)	70
6.2.1.1	Auslegung einer Ofenanlage nach BAT-Standard	70
6.2.1.2	Auslegung der Ofenanlage mit Einsatz alternativer Brennstoffe	82
6.2.1.3	Auslegung einer Ofenanlage nach gegenwärtigem Standard	86
6.2.2	Prozessauslegung mit anlagentechnischen Anpassungen (Szenario 4 - 5)	88
6.2.2.1	Rezirkulationsrate	88
6.2.2.2	Ofenbetrieb und thermischer Energiebedarf	89
6.2.2.3	Abgaszusammensetzung	92
6.2.2.4	Klinkerphasenbildung	93
6.2.2.5	Energetische Optimierung	94
6.2.2.6	Feuchte Abgasrezirkulation	97
6.2.2.7	Anlagentechnische Modifikationen	101
6.2.3	Schlussfolgerung	102
7	Wirtschaftliche und technische Potentiale sowie Grenzen eines Oxyfuel-Zementwerkes	106
7.1	Bewertung der Umsetzbarkeit	106
7.2	Risiken	107
7.3	Wirtschaftliche Betrachtung	108
8	Diskussion	113
8.1	Diskussion der Methode	113
8.2	Diskussion der Ergebnisse	113
8.3	Bewertung der Ergebnisse im Vergleich zu weiteren Abtrenntechnologien	115
9	Zusammenfassung	118
10	Verzeichnis der Formelzeichen und Indizes	122
11	Literaturverzeichnis	123
12	Anhang	130

1 Einleitung

Zementklinker, der wichtigste Bestandteil des Zements, wird in einem Hochtemperaturprozess hergestellt. Verfahrens- sowie rohstoffbedingt emittiert die Zementindustrie weltweit zwischen 5 bis 6 % der anthropogenen CO₂-Emissionen. Die Minderung des Energiebedarfs und der resultierenden CO₂-Emissionen ist aus ökologischen wie auch ökonomischen Gründen von großem Stellenwert in der Zementindustrie. Infolge der Klimaschutzbemühungen hinsichtlich der Reduzierung von schädlichen Treibhausgasen stehen insbesondere die energieintensiven Industrien wie die Zementindustrie im Fokus der Politik. Ein Hauptziel ist die Eindämmung des Klimawandels, wofür die Halbierung der weltweiten anthropogenen CO₂-Emissionen bis 2050 als unerlässlich angesehen wird [WBS-09].

Die traditionellen Möglichkeiten der Zementindustrie zur Minderung der spezifischen CO₂-Emissionen sind seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Diese deckt die Bereiche der Effizienzsteigerung (z.B. durch Abwärmenutzung), der Verringerung des Klinkeranteils im Zement sowie des Einsatzes von alternativen (abfallstämmigen oder biogenen) Roh- und Brennstoffen ab. Zusammengenommen können diese Maßnahmen jedoch den zukünftigen Anforderungen der auferlegten Klimaziele nicht vollständig entsprechen, vor allem da verfahrenstechnische Potentiale weitgehend ausgeschöpft sind und die Marktanforderungen an die Produktqualität limitierend wirken. Da Zement ein auf absehbare Zeit nicht verzichtbarer Baustoff ist, gehen heute die Bestrebungen dahin, ihn mittel- oder langfristig mit deutlich geringeren CO₂-Emissionen produzieren zu können. So postuliert die International Energy Agency (IEA), dass zur Einhaltung des Klimaziels bis 2050 in der Zementindustrie 56 % des Minderungsziels durch die Anwendung der CCS-Technologie (Carbon Capture and Storage) erbracht werden muss [IEA-09; WBS-09].

Bei dieser Technologie wird das CO₂ aus den Prozessabgasen entfernt und verdichtet, um anschließend in geeigneten Lagerstätten (z.B. Erdöl-/Erdgasfeldern, Kohleflözen, salinen Aquifere) gespeichert zu werden. 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. Ausgehend von den politischen globalen Klimaschutzvorgaben müssten der IEA zufolge bis zum Jahr 2030 allein in Europa 30 Zementwerke und bis 2050 50 % aller Klinker produzierenden Werke in den OECD-Staaten mit einer Carbon-Capture-Technologie ausgestattet sein [IEA-08]. Um diese Vorgabe zu erfüllen, müssten aus technischer Sicht neben dem Problem des Transportes und der Speicherung hauptsächlich Antworten auf prozesstechnische Problemstellungen der CO₂-Abtrennung gefunden werden. Deshalb ist das Hauptziel dieser Arbeit, für die Zementindustrie als wirtschaftliche Vorbedingung zur CO₂-Abtrennung Möglichkeiten zur maximalen Aufkonzentration des CO₂ zu finden bzw. zu untersuchen.

Als Technologie zur Aufkonzentration und Abtrennung des CO₂ bieten sich im Klinkerbrennprozess grundsätzlich die Post-Combustion und die Oxyfuel-Technik an. Die Post-Combustion-Technik ist eine Maßnahme zur nachträglichen Abtrennung, die folglich den Brennprozess nicht signifikant beeinflusst. Die Abtrennung beruht auf der Absorption an verschiedenen Medien (z. B. Monoethanolamin-Lösung). Da diese Technik vergleichsweise gut nachrüstbar und technisch verfügbar ist, wird sie als kurzfristig einsetzbare und auf den Klinkerbrennprozess anpassbare Methode angesehen. Das Aufbereiten der Sorbentien führt hingegen zu einer Verdopp-

lung des thermischen und elektrischen Energiebedarfs eines Zementwerks und somit zu einer deutlichen Produktionskostensteigerung.

Ein im Vergleich zur Post-Combustion-Technologie energetisch und somit kostengünstigeres Verfahren ist die Oxyfuel-Technologie. Diese sieht eine Verbrennung mit annähernd reinem Sauerstoff und eine Abgasrezirkulation vor, wodurch das CO_2 in der Ofenanlage in höherer Konzentration vorliegt als üblich. Die Oxyfuel-Technologie wird in den Klinkerbrennprozess integriert, wodurch es zu Beeinflussungen der thermodynamischen wie auch der stofflichen Abläufe im Prozess kommt. Sie bietet allerdings infolge gewonnener Freiheitsgrade, wie einem variablen Sauerstoffgehalt, auch vielfältige Potentiale, den bekannten Prozess neu zu gestalten. Gegenstand dieser Arbeit ist daher, ein Konzept für die Integration der Oxyfuel-Technologie in den Zementherstellungsprozess zu entwickeln und dessen technische Anwendung unter verschiedenen Aspekten zu erforschen.

2 Problemstellung und Zielsetzung

Bei der Oxyfuel-Technologie handelt es sich um ein in den Zementklinkerbrennprozess integriertes Konzept, das sowohl den Brennprozess als auch die Materialumwandlung signifikant beeinflusst. Es beruht auf der Verbrennung mit annähernd reinem Sauerstoff und einer Abgasrezirkulierung, woraus höhere Gehalte an CO_2 in der Ofenanlage resultieren. Aufwendige Reinigungsschritte zur Abtrennung des CO_2 entfallen auf diese Weise. Die Oxyfuel-Technik ist für den Zementklinkerbrennprozess jedoch noch auf dem Stand der Grundlagenforschung, obwohl auf Erfahrungen mit der moderaten Sauerstoffanreicherung in der Verbrennungsluft in der Zementindustrie und aus Pilotanlagen der Kraftwerkstechnik zurückgegriffen werden kann (Kapitel 3). Diese sind allerdings nur beschränkt übertragbar.

Ziel dieser Arbeit ist, ein geeignetes Design einer Oxyfuel-Zementdrehofenanlage zu entwickeln sowie die technischen Grenzen, aber auch die Potentiale dieser Technik aufzuzeigen. Die genutzten Instrumente für diese Betrachtungen bilden zum einen eine umfassende Simulationsstudie anhand eines am Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf entwickelten Prozessmodells (Kapitel 6) sowie Laboruntersuchungen an üblichen Materialien der Zementklinkerherstellung (Kapitel 4).

Kernpunkt dieser Untersuchungen ist, ein geeignetes Konzept für die Anlagenschaltung, das eine optimale Prozesswärmenutzung ermöglicht, zu erforschen. Das Oxyfuel-Verfahren kann dabei auf verschiedene Weisen mit unterschiedlich hohem Grad des Aufwandes und des Abtrennerfolges in den Prozess integriert werden. Prinzipiell werden die Integrationskonzepte in teilweise und vollständige Abtrennung unterteilt. Die Methode der vollständigen Abtrennung schließt den Betrieb der gesamten Ofenanlage im Oxyfuel-Modus ein. Die teilweise Oxyfuel-Technik betrifft den Betrieb des Calciners und des Vorwärmers unter Oxyfuel-Bedingungen und wird in dieser Arbeit nur zum Vergleich herangezogen. Unabhängig von der gewählten Verfahrensvariante wird für die Sauerstoffbereitstellung eine Luftzerlegungsanlage benötigt. Da das resultierende Abgas trotz Anreicherung zu einem gewissen Anteil aus für die Weiterbehandlung des CO_2 störenden Gasen besteht, wird zudem eine CO_2 -Aufbereitungsanlage zur Abscheidung des CO_2 aus dem Abgasstrom benötigt. Diese zusätzlichen Aggregate sind nicht nur logistisch auf dem Werksgelände, sondern auch energetisch einzugliedern. Die Prozessabwärme so zu nutzen, dass sie den spezifischen Anforderungen eines Werkes gerecht werden kann, ist Schwerpunkt der Überlegungen. Innerhalb dieser Arbeit wurde eine Anlagenschaltung entwickelt, die im Vergleich zu anderen Konzepten die größte Energieeffizienz aufweist (Kapitel 5).

Aufgrund der im Oxyfuel-Betrieb veränderten Prozessgaszusammensetzung und -eigenschaften bedürfen die Betriebsparameter der Ofenanlage generell einer Anpassung im Vergleich zum konventionellen Betrieb. Die Auslegung der Prozessparameter erfolgte mittels einer Prozessmodellierung auf Basis des zuvor entwickelten Anlagenkonzeptes und unter Einbeziehung aller energetischen Aspekte. Neugewonnene Freiheitsgrade wie die Abgas-Rezirkulationsrate, die ein variables Sauerstoffniveau in der Anlage ermöglicht, weichen die typischen Konventionen zur Auslegung einer Zementdrehofenanlage auf. Maßnahmen, wie z.B. die Verstromung von Abwärme, die im Regelfall beschränkt sind, können somit ggf. flexibler genutzt werden. Andererseits treten neue Beschränkungen auf, die im konventionellen Betrieb kaum relevant oder einfacher zu handhaben sind.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Referenzfälle betrachtet. Zum einen wurden Auswirkungen und Beschränkungen im Hinblick auf die Nachrüstung von Bestandsanlagen und zum anderen eine Neuinstallation mit all ihren Freiheitsgraden der Optimierung von Design und Betrieb untersucht.

Die Gewährleistung einer konstanten Produktqualität ist bei einer Veränderung des Prozesses eine essentielle Randbedingung. Während des Klinkerbrennens erfährt das Ausgangsmaterial eine Umwandlung zu den Klinkerphasen, die dem Zement seine charakteristischen Eigenschaften verleihen. Diese chemisch-mineralogischen Reaktionen werden von verschiedenen Faktoren wie Temperatur, Atmosphäre und Verweilzeit in der Ofenanlage bestimmt. Die Oxyfuel-Technologie verändert das Temperaturprofil in der Ofenanlage, das wiederum Auswirkungen auf die Klinkerphasenbildung und somit die späteren Produkteigenschaften hat. Dieser Sachverhalt wird mit Hilfe des verfahrenstechnischen Prozessmodells abgeklärt, das u.a. die Materialumwandlung abhängig von der Temperatur abbildet. Der Einfluss der Ofenatmosphäre auf die Materialumwandlung wurde hingegen mittels Laboruntersuchungen in drei Stufen – Calcination, Klinkerbrand und Klinkerkühlung – untersucht. Erkenntnisse hieraus konnten im späteren Verlauf in die Prozessmodellierung einfließen. Laboruntersuchungen und Prozessmodellierung bilden einen wesentlichen Grundstein für die Prüfung der Anwendbarkeit der Oxyfuel-Technologie bei der Zementherstellung.

Hiervon wurden erste Überlegungen zur großtechnischen Umsetzbarkeit einschließlich einer Schwachstellen- und Risikobewertung abgeleitet. Ein entscheidender Faktor für eine potentielle Umsetzung einer Technologie in die Praxis ist deren Wirtschaftlichkeit. Daher wurden Energieverbräuche im Hinblick auf die Betriebskosten bewertet sowie Investitionskosten abgeschätzt. Im europäischen Raum steht die Nachrüstbarkeit von Bestandsanlagen im Vordergrund der Betrachtung.

Gesellschaftliche und politische Betrachtungen sind nicht Bestandteil dieser Arbeit. Luftzerlegungsanlagen sowie CO₂-Reinigungsaggregate werden von führenden Gasherstellern kommerziell vertrieben. Sie werden als verfügbar angenommen und nicht im Detail in dieser Arbeit betrachtet. Des Weiteren geht die Frage des Transport und der Speicherung über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Bei den Auswirkungen auf die Flammencharakteristik und Zünd- sowie Abbrandverhalten der Brennstoffe wird auf die Ergebnisse anderer Studien zurückgegriffen.

Übergeordnetes Ziel der vorliegenden Arbeit ist somit, durch eine detaillierte technische Betrachtung des Prozesses die Machbarkeit eines Oxyfuel-Zementwerkes aufzuzeigen und unverzichtbare Grundvoraussetzungen für eine mögliche Realisierung zu schaffen.

3 Stand der Forschung

3.1 Brennverfahren

Der Zementklinker kann generell in Öfen verschiedener Art hergestellt werden, z.B. in Schachtöfen, langen Nass- oder Trockenöfen, Öfen mit Rost- oder Zyklonvorwärmer. Der Großteil der Klinkerkapazität wird heutzutage im Trockenverfahren durch Öfen mit Zyklonvorwärmer bereitgestellt. Die grundsätzliche Verfahrensführung für eine solche Ofenanlage mit Zyklonvorwärmer ist in Bild 3–1 dargestellt.

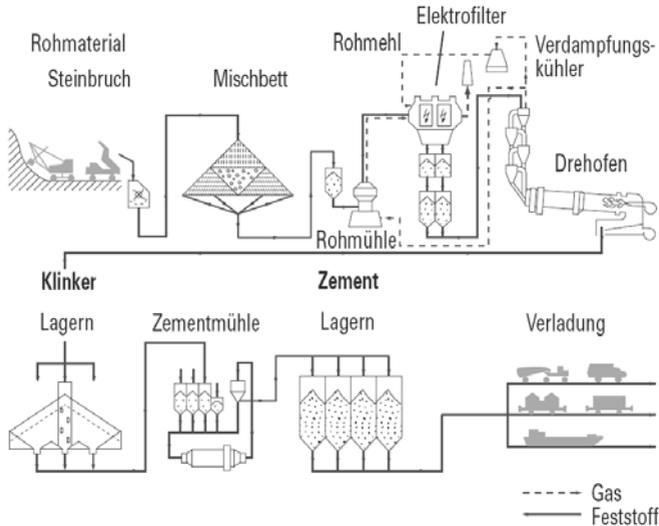


Bild 3–1 Verfahrensführung einer Drehofenanlage mit Zyklonvorwärmer [VDZ-08]

„Die Rohstoffe (Kalkstein und Ton oder deren natürliches Gemisch Kalksteinmergel) des Klinkerbrennprozesses werden nach ihrem Abbau im Steinbruch in Mischbetten vorhomogenisiert und anschließend in einer Mahltrocknungsanlage zerkleinert, homogenisiert und getrocknet. Hierbei lassen sich die Prozessgase von Drehofen und Vorwärmer nutzen. Das auf diese Weise erzeugte ofenfertige Rohgut wird im Ofenmehlsilo zwischengelagert.

In Zyklonvorwärmern wird das Ofenmehl im Gegenstrom zu den Abgasen des Drehrohrofens erwärmt und teilweise „entsäuert“ bzw. „calciniert“. Hierunter versteht man die Reaktion des im Kalkstein enthaltenen Calciumcarbonats zu Calciumoxid unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid. Diese Reaktion wird je nach Anlagenart entweder in einem Calcinator oder im Drehrohrföfen abgeschlossen. Für das Funktionieren des Zyklonvorwärmer-Prinzips ist einerseits das Verhältnis von Brenngutmassenstrom und Gasgeschwindigkeit in den Steigschächten und Zyklonen von ausschlaggebender Bedeutung. Das Verhältnis kann nur in gewissen Grenzen verändert werden, ohne dass der Transport bzw. die Abscheidung des Brenngutes behindert wird. Andererseits ist für die Energiebilanz des Vorwärmers (und damit der gesamten Ofenanlage) das sog. Kapazitätsstromverhältnis, als Verhältnis des tatsächlichen Abgasenthalpiestroms beim Eintritt in den Vorwärmer zu dem für die Erwärmung des Brenngutes auf die Entsäuerungstem-

peratur erforderlichen Energiestrom, entscheidend. Das Abgas (auch Rohgas genannt) verlässt den Vorwärmer mit einer Temperatur von 280 bis 400 °C. Je nach Betriebsart wird es zur Trocknung der Rohstoffe in der Rohmühle (Verbundbetrieb) genutzt oder aber direkt zur Entstaubungseinrichtung geführt (Direktbetrieb). Für die Entstaubung des Prozessabgases werden in der Zementindustrie Elektrofilter oder Gewebefilter ggf. mit Vorabscheider verwendet. Das Abgas muss im Direktbetrieb vor dem Eintritt in die Entstaubung im Verdampfungskühler aufbereitet werden.

Ofenanlagen mit Calcinator verfügen zwischen Zyklonvorwärmer und Drehofen über einen Steigschacht, in dem Ofengas und Brenngut im Gleichstrom geführt werden und intensiv miteinander reagieren. Hierzu wird das aus der zweituntersten Zyklonstufe austretende Heißmehl in das Drehofenabgas aufgegeben, die sich dadurch von etwa 1100 bis 1200 °C auf die Entsäuerungstemperatur von etwa 830 °C abkühlen. Um die endotherm ablaufende Reaktion aufrecht zu erhalten, werden im Calcinator Brennstoffe zugegeben, deren Wärmeeintrag je nach Ofenanlage bis zu 60 % des gesamten Brennstoffenergiebedarfs betragen kann. Im Vergleich zu Anlagen ohne Calcinator erhöht sich der Vorentsäuerungsgrad des Rohmehls von 40 bis 50 % auf über 90 %. Entsprechend kann der Drehrohrföfen kleiner ausgelegt bzw. mit höherer Durchsatzleistung betrieben werden. Aufgrund des durch die Gleichgewichtsreaktion der Entsäuerung vorgegebenen Temperaturbereichs von 830 bis 850 °C im Calcinator ermöglicht die Vorcalciniertechnik den flexiblen Einsatz von heizwertarmen, ballastreichen Brennstoffen, wie z. B. aschereichen Kohlen oder bestimmten alternativen Brennstoffen. Die dort benötigte Verbrennungsluft kann entweder durch das Drehrohr geführt oder mit Hilfe einer weiteren Gasleitung (Tertiärluftleitung) unmittelbar zum Calcinator geleitet werden. Das Vorcalcinierverfahren mit Tertiärluftleitung erlaubt den Einsatz von bis zu 60 % der benötigten Brennstoffenergie in der Zweitföfenung, während der Anteil beim Verfahren ohne Tertiärluftleitung meist weniger als 30 % beträgt. In der Hauptföfenung des Ofens werden dagegen heizwertreichere Brennstoffe mit geeigneten chemischen, physikalischen und reaktionstechnischen Eigenschaften eingesetzt, um maximale Gastemperaturen von mehr als 2000 °C zu erreichen. Das Material wird hierdurch bis zu einer Sintertemperatur von ca. 1450 °C aufgeheizt. In teilweise schmelzflüssiger Phase findet die chemisch-mineralogische Klinkerphasenbildung statt. Diese Klinkerphasen (Calciumsilicate und Calciumaluminat) verleihen dem Zement seine charakteristischen Eigenschaften. Noch im Ofen erfolgt die sog. Vorkühlung des Klinkers. Die Verweilzeit des Klinkers und die Reaktionsbedingungen in der Vorkühlzone sowie die Kühlgeschwindigkeit haben einen bedeutenden Einfluss auf die spätere Klinkerqualität bzw. Zementeigenschaften [Syl-95]. Beeinflusst werden diese Parameter durch die Brennerposition, die Sekundärlufttemperatur und die Gasatmosphäre (standardmäßig Luft).

Der fertig gebrannte Heißklinker fällt aus dem Ofen in den Klinkerkühler, wo er durch im Kreuzstrom geföhrte kalte Umgebungsluft schnell abkühlt. Zur Rekuperation der Wärmeenergie wird die erhitzte Luft als Verbrennungsluft dem Ofen und ggf. dem Calcinator zugeföhrte. Für die Kühlung des Klinkers wird je nach Kühlerbauart zwischen 0,9 bis > 2,0 m³/kg Klinker Frischluft benötigt. Dabei werden Kühlerwirkungsgrade bis zu 70 - 80 % erreicht. Die nicht als Verbrennungsluft genutzte Kühlluft wird als sog. Kühlerabluft abgeleitet. Der gebrannte Klinker wird fein gemahlen und gemeinsam mit einem Sulfatträger zu Zement verarbeitet. [Loc-00, VDZ-08]“[Hoe-10]

3.2 Brenngutreaktionen

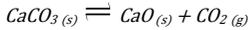
Während des Brennvorgangs setzen im Brenngut eine Vielzahl chemisch-mineralogischer Reaktionen ein. In Tabelle 3–1 sind die wichtigsten Reaktionen mit ihren jeweiligen Standardreaktionsenthalpien aufgeführt. Zersetzungsreaktionen, die Bildung von Zwischenprodukten und Sinterreaktionen beginnen nicht zwingend nacheinander, sondern verlaufen ebenfalls parallel.

Tabelle 3–1 Brenngutreaktionen und Reaktionsenthalpien bei der Herstellung von Portlandzementklinker [Loc-00]

Reaktion	Reaktionsgleichung	Standardreaktionsenthalpie	
		kJ/kg	kJ/kg Klinker
<i>I. Bildung der Oxide und Zersetzungsreaktionen</i>			
1. Verdampfen von H ₂ O	$\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$	+ 2453	+ 4
2. Kaolinit-Zersetzung	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 780	+ 78
3. Org. Tonbestandteile	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	- 33913	- 136
4. MgCO ₃ – Dissoziation	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	+ 1395	+ 22
5. CaCO ₃ – Dissoziation	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	+ 1780	+ 2111
	Summe		+ 2079
<i>II. Bildung von Zwischenprodukten</i>			
6. Bildung von CA	$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CA}$	- 110	- 8
7. Bildung von C ₂ F	$2 \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{F}$	- 114	- 6
8. Bildung von β-C ₂ S	$2 \text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S}$	- 732	- 493
	Summe		- 507
<i>III. Sinterreaktionen</i>			
9. Bildung von C ₄ AF	$\text{CA} + \text{C}_2\text{F} + \text{CaO} \rightarrow \text{C}_4\text{AF}$	+ 25	+ 3
10. Bildung von C ₃ A	$\text{CA} + 2 \text{CaO} \rightarrow \text{C}_3\text{A}$	+ 25	+ 1
11. Bildung von C ₃ S	$\beta\text{-C}_2\text{S} + \text{CaO} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$	+ 59	+ 35
	Summe		+ 39
<i>IV. Gesamtreaktion</i>			
a) incl. Verbrennung	Ofenmehl → Klinker	Summe 1-11	+ 1611
b) ohne Verbrennung		Summe	
		1, 2, 4-11	+ 1747

Die Bildung der Oxide und die Zersetzungsreaktionen finden idealerweise im Vorwärmer vor der Materialzufuhr in den Ofen statt. Dabei verdampft im ersten Temperaturbereich bis 105 °C das nach der Rohmaterialtrocknung noch vorhandene Wasser aus dem Brenngut. Ab ca. 550 °C, d.h. in der zweiten oder dritten Zyklonstufe, setzt die Dehydratation der Tonminerale und Zersetzung der enthaltenen organischen Komponenten ein. Einen wichtigen wärmetechnischen Einfluss bewirkt die zeitgleich einsetzende Carbonat-Dissoziation, die sogenannte Entsäuerung oder Calcination. Die endotherme Zersetzung des Magnesiumcarbonats in MgO und CO₂ findet in den oberen Zyklonen im Temperaturbereich von 500 °C bis 600 °C statt und ist bei den gängigen Rohmehlzusammensetzungen energetisch zu vernachlässigen. Der Brennstoffbedarf hingegen wird stark von der Dissoziation des Calciumcarbonats ab ca. 800 °C zu CaO und CO₂ beeinflusst. Bei der Zersetzungsreaktion werden 44 % der Carbonatmasse als Kohlendioxid ausgetrieben. Durch die veränderte Verbrennungsumgebung, d.h. die erhöhten CO₂-Gehalte, wird diese Reaktion besonders beeinflusst. Grundsätzlich handelt es sich bei der Calcination um eine heterogene reversible Gleichgewichtsreaktion von Dissoziation und Recarbonatisierung, die im

Sekundenbereich, abhängig von den Umgebungsparametern, einem Sättigungswert entgegen läuft.



Gleichung 3-1

Für den Stofftransport ist die Differenz zwischen dem CO₂-Gleichgewichtsdruck der Dissoziation und dem CO₂-Partialdruck des Gasstroms maßgeblich und stellt somit die Triebkraft der chemischen Zersetzung des CaCO₃ in gasförmiges CO₂ und festes CaO dar. Damit eine Zersetzung stattfinden kann, muss der Gleichgewichtsdruck dieser Reaktion größer sein als der umgebende Partialdruck. Weil nur die gasförmige Komponente an der Zersetzung beteiligt ist, bestimmt sie das Reaktionsgleichgewicht. Thermodynamisch kann die Reaktion allgemein für jeden Kalkstein daher wie folgt beschrieben werden.

$$p_{\text{CO}_2, \text{G}} = \exp \left[-\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \right]$$

Gleichung 3-2

ΔH : Änderung der Enthalpie in kJ/mol

$p_{\text{CO}_2, \text{G}}$: CO₂-Gleichgewichtsdruck der Entsäuerungsreaktion in bar

R : Ideale Gaskonstante: 8,314 J/(mol*K)

ΔS : Änderung der Entropie in J/(mol*K)

T : Temperatur in Kelvin

Insgesamt liegen zur Entsäuerung von reinen Kalksteinen bereits einige Forschungsarbeiten [Vos-70, Jes-67, Kai-82, Kup-85] vor, die sich umfangreich mit der Reaktionskinetik sowie analytisch löslichen Gleichungen zur Berechnung des Zersetzungsverlaufes von Calciumcarbonat beschäftigen. Bisherige Testreihen berücksichtigten CO₂-Partialdrücke von 0,2 bis zu 0,4 bar. Dieses entspricht den Betriebsbedingungen im Calcinator im konventionellen Betrieb. Im Oxyfuel-Verfahren werden diese Werte jedoch weit überschritten. Dieser Einfluss höherer CO₂-Partialdrücke auf die Calcination von Ofenmehlen wurde in einer vorherigen Arbeit behandelt [Kor-08].

Auf die CaCO₃-Entsäuerung folgen Materialumwandlungen über Zwischenphasen zu den Klinkerphasen. Das hochreaktive Calciumoxid bildet ab Temperaturen um 800 °C mit den Aluminium-, Eisen- und Siliziumoxiden die Zwischenphasen (CA, C₂F, C₂S). Bei der anschließenden Sinterreaktion ab 1200 °C entstehen aus diesen Zwischenprodukten die Hauptklinkerphasen Tricalciumaluminat, Calciumaluminatferrit und Tricalciumsilicat. Die verschiedenen Klinkerphasen verleihen dem Zement seine typischen Eigenschaften. Die Bildung dieser Phasen wird durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst. Neben den äußeren Einwirkungen wie Temperaturprofile im Schmelz- oder Kühlbereich, ist auch die Brennatmosfera von entscheidender Bedeutung. Grundsätzlich ist bekannt, dass sich die Klinkerqualität deutlich durch die Kühlgeschwindigkeit beeinflussen lässt [Syl-95]. Unter anderem werden die Alitphasen durch eine schnelle Kühlung stabilisiert; allerdings vermindert sich dabei die für das Erstarren maßgebende Reaktionsfähigkeit des Tricalciumaluminats.

In früheren Studien [Syl-79, Syl-95] zur Untersuchung der Auswirkung von reduzierendem Brennen in CO₂-haltiger Ofenatmosfera wurde in kleineren Testreihen darüber hinaus eine neutrale, d.h. CO₂-haltige Brennatmosfera untersucht. Dabei zeigten sich einerseits im Gefüge

kaum Unterschiede zwischen luftgebranntem (oxidierend gebrannten) Klinker und neutral (unter CO₂-Atmosphäre) gebranntem Klinker, aber andererseits dennoch in ihren Festigkeiten. Die Laboruntersuchungen zeigten, dass durch reduzierende Bedingungen die Konzentration des zweiwertigen Eisen zunimmt, welches sich auf die Farbe und Eigenschaften des Klinkers und Zements auswirken kann. Zudem kann es zu Festigkeitseinbußen kommen, da die Fe²⁺-Ionen in das Kristallgitter des Alits eingebaut werden und dessen Zerfall im Temperaturbereich unter 1250 °C begünstigen [Loc-00]. Dieser auftretende Effekt konnte teils bei neutralen Klinkerbränden ebenso beobachtet werden. Die Abweichungen von oxidierend gebrannten und neutral gebrannten Klinkern sind aufgrund der verschiedenen Reaktionsfähigkeiten des Alits in der 28-Tage-Festigkeit am stärksten ausgeprägt, während die Frühfestigkeit kaum beeinflusst ist. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass reduzierend gebrannter Klinker aufgrund höherer Ettringitgehalte schneller und neutral gebrannter Klinker geringfügig schneller erstarrt als oxidierend gebrannter Klinker. Für das frühzeitige Erstarren ist überwiegend das orthorombische Calciumaluminat verantwortlich. Dringen Alkalien in das Kristallgitter des C₃A ein, verändert sich die Kristallstruktur von kubischer in orthorombische Modifikation und die Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser ändert sich. Diese unterschiedlichen Bindungen im Zementklinker können mikroskopisch und röntgenographisch nachgewiesen werden [Loc-00].

3.3 Die Oxyfuel-Technologie

Unter Oxyfuel-Technologie wird die Verbrennung mit annähernd reinem Sauerstoff (> 95 Vol.-%) anstelle von Luft verstanden. Die Stickstoffkomponente des Brenngases wird so auf ein geringes Maß reduziert. Beim Einsatz von reinem Sauerstoff steigt die Flammentemperatur gegenüber der üblichen Verbrennung mit Luft erheblich an. Die theoretische Verbrennungstemperatur erreicht so bei der Verbrennung üblicher Brennstoffe Werte bis zu 3500 °C [Gün-74]. Zur Minderung der hohen bzw. zur Einstellung der Flammentemperaturen und der Wärmebelastung der Feuerraumauskleidung wird üblicherweise Verbrennungsgas rezirkuliert und dem Brennprozess als Moderator zugeführt. Durch die Entfernung des Stickstoffs aus der Verbrennungsluft wird ein Abgas erzeugt, das hauptsächlich aus CO₂ und H₂O besteht. Grundlagenuntersuchungen zum Einsatz der Oxyfuel-Technologie mit Rauchgasrückführung [Kne-05, Mön-05, Woy-95] zeigen, dass in der O₂/CO₂-Atmosphäre, welche sich im selben Verhältnis wie Luft (O₂/N₂) zusammensetzt, generell mit niedrigeren Temperaturen als in einer mit Luft betriebenen Flamme zu rechnen ist. Dieses ist u.a. bedingt durch die höhere spezifische Wärmekapazität von CO₂ gegenüber N₂. Aus den unterschiedlichen Gaseigenschaften (z.B. Molgewicht) von Kohlendioxid im Vergleich zu Stickstoff bei gleichem Volumenverhältnis CO₂/O₂ wie N₂/O₂ resultiert so u.a. eine längere und instabilere Flamme mit niedrigeren Flammgeschwindigkeiten. Zudem wird das Wärmeübertragungsverhalten, insbesondere im Bereich der Strahlung, durch einen erhöhten Emissionsgrad mit steigendem CO₂-Gehalt beeinflusst.

Eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in dem Verbrennungsgas begünstigt generell ein gutes Zündungs- und Abbrandverhalten der Brennstoffe. Da die Sauerstoffkonzentration im Oxyfuel-Betrieb keine Konstante mehr darstellt, kann diese auf den jeweiligen Prozess angepasst werden, um diesen dem konventionellen Betrieb wieder anzupassen oder gar zu optimieren. Der optimale Sauerstoffgehalt, der nun auch mehr oder weniger als 21 Vol.-% betragen kann, wird für Kraftwerksfeuerungen zwischen 27 und 35 Vol.-% angegeben, um ähnliche Flammencharakteristiken zu erzeugen [Wil-09].

Bezogen auf den Klinkerbrennprozess kann die CO₂-Konzentration im Abgas im Oxyfuel-Betrieb auf bis zu 80 Vol.-% erhöht werden verglichen zu 14 – 30 Vol.-% im Luftbetrieb. Aufgrund dessen können nach einer Aufbereitung, d.h. Kondensation von enthaltenem Wasser und Entfernen von Staub und ggf. Verunreinigungen (SO₂, NO_x), aufwendige Abtrennprozesse für das CO₂ entfallen. Dadurch kann das CO₂ direkt für weiterführende Schritte verdichtet werden. Technologien für DeSO_x sowie DeNO_x in den Aufbereitungsanlagen, wie z.B. das Ausspülen durch Aktivkohlefilter, sind bereits etabliert [ECR-12].

Als Teil der Carbon-Capture-Technologie wird der so erzeugte CO₂-Massenstrom verdichtet und dem Transportsystem übergeben. Da die Reinheitsanforderungen unabhängig davon, ob das CO₂ weiter verwendet (CCR/U - Reuse/Use) oder gespeichert (CCS - Storage) werden soll, bisher noch diskutiert werden, kann der Aufwand für die Reinigung zum jetzigen Zeitpunkt nur abgeschätzt werden. Als typische Betriebszustände von CO₂-Pipelines wird ein Druck von 110 bar bei einer Reinheit um 95 Vol.-% genannt [Kur-12].

3.3.1 Entwicklungsstand in der Kraftwerksindustrie

Die Verbrennung mit sauerstoffangereicherter Verbrennungsluft wird bereits in der Kraftwerkstechnik (u.a. in Versuchen) und der Glasindustrie (auch großtechnisch) seit längerer Zeit verfolgt. Diese Maßnahmen streben bislang jedoch das Ziel an, die Energieeffizienz des Brennprozesses zu erhöhen. Die industrielle Brennerentwicklung (z.B. Materialien, O₂-Eindüsung) und Brenneranpassung für die Sauerstoffanreicherung sowie Oxyfuel-Anwendung ohne Abgasrezirkulation sind hauptsächlich für den Einsatz in der Glasindustrie ausführlich beschrieben. Risikobewertungen durch den Einsatz des Sauerstoffs sowie technische und ökonomische Nutzenanalysen sind darin festgehalten [Kob-04; Bau-04; Pau-11].

Insbesondere die Kraftwerksindustrie betreibt umfassende Forschung, um die Emissionen von Kohlenstoffdioxid mit Hilfe von CCS zu minimieren. Den Schwerpunkt auf dem Weg zum CO₂-emissionsarmen thermischen Kraftwerk bildet dabei CCS. Eine der technischen Optionen mit großem Potential ist nach heutigem Kenntnisstand die Oxyfuel-Technologie mit Abgasrückführung gekoppelt mit einer CO₂-Abscheidung. Verschiedene Studien im Labormaßstab beschäftigen sich mit feuerungstechnischen Problemstellungen im Hinblick auf den Oxyfuel-Betrieb in Kraftwerksfeuerungen [Sch-08; Woy2-95].

Verschiedene Grundlagenstudien [Sch-11; Buh-05] befassen sich mit den Auswirkungen auf die Wärmeübertragung, Korrosion, Flammencharakteristiken, Zündung, Kohleabbrandverhalten sowie gasförmigen Emissionen. Der Großteil dieser Effekte basiert auf den veränderten Volumenströmen, Sauerstoffgehalten und geänderten Gaseigenschaften. Somit ist die Rezirkulationsrate der wichtigste Faktor für die Prozessoptimierung. Eine vergleichbare Flammenstabilität sowie Wärmerübertragung wie im Regelfall sind dennoch möglich. In Kraftwerksfeuerungen wird ein Bereich der Rezirkulationsrate zwischen 0,58 und 0,78 als geeignet für einen stabilen Betrieb genannt [Tan-05]. Aufgrund der erhöhten CO₂-Partialdrücke sowie Anreicherungen von korrosionsrelevanten Elementen (Schwefel, Chlor, Natrium, Kalium, Schwermetalle) können sich die Korrosionsmechanismen verstärken, so dass erhöhter Instandhaltungsaufwand nötig wird [Aha-10]. Als größtes Problem für die Nachrüstung bestehender Kraftwerke wird die Undichtigkeit der Anlage, d.h. der aus der Umgebungsluft eintretende Stickstoff, genannt. Das Abgas enthält somit zu einem gewissen Prozentsatz Stickstoff. Durch das erhöhte Sauerstoffangebot und die erhöhten Flammentemperaturen nimmt zudem der Mechanismus der thermischen

NO_x-Bildung aus Brennstoff- sowie Falschlufstickstoff zu [Cor-10]. Die Rezirkulation der Abgase fördert allerdings die Minderung von NO_x-Emissionen, da bei erneuter Zuführung zur Verbrennung Stickoxide ebenfalls wieder reduziert werden können [Mön-07].

Aufbauend auf diesen Grundlagen folgte der Bau diverser Pilotanlagen (im Größenbereich 0.3 bis 3 MW_{th}) wie von CANMET¹ oder IFRF² in den 1990iger Jahren. Die Untersuchungen an diesen Anlagen beschäftigten sich hauptsächlich mit den Betriebseigenschaften der Verbrennung unter Oxyfuel-Bedingungen und bewiesen so die technische Machbarkeit [Sch-11]. Daraufhin schlossen sich Demonstrationsprojekte weltweit an, die bereits angelaufen oder noch in Planung sind (z.B. von CUIDEN³, Orrville Utilities, KOSEP⁴, Jamestown BPU⁵). Diese sollen die kommerzielle Anwendung der Oxyfuel-Technologie bis 2020 gewährleisten können [Ber-09]. Eine Auswahl bedeutender Demonstrationsprojekte ist nachfolgend aufgezählt:

2008 startete die Pilotanlage am Standort Schwarze Pumpe des schwedischen Energiekonzerns Vattenfall AB ihre Testphase zur Erforschung und Entwicklung der Oxyfuel-Technologie für die Braunkohleverstromung. Die Anlage hat eine thermische Leistung von 30 MW und beinhaltet alle relevanten Komponenten des Oxyfuel-Prozesses zur CO₂-Abscheidung, wie eine kryogene Luftzerlegungsanlage und Abgasverflüssigungsanlage. Nachdem die Machbarkeit des Verfahrens und die Wechselwirkungen zwischen Brennprozess und den chemischen Anlagen erfolgreich geprüft wurden, lag der Fokus in der Folgezeit auf der Optimierung und Identifizierung der kritischen Punkte eines Scale-up's [Str-08].

Das Unternehmen Total berichtet von der Nachrüstung eines 35 MW-Kessels mit Oxyfuel-Technologie in Lacq (Frankreich) [Cie-09]. Im Gegensatz zu dem Projekt in Schwarze Pumpe wird das verdichtete CO₂ allerdings nicht in die Umgebung abgelassen, sondern in einem ehemaligen Erdgasfeld gespeichert und somit der vollständige Weg des CCS beschrritten. Seit Inbetriebnahme der Anlage im Januar 2010 wurden in einem zweijährigem Betrieb 120.000 Tonnen CO₂ abgetrennt und sequestriert [Tot-12].

In Australien wurde ein Kessel des Kraftwerks Callide zur Verbrennung mit reinem Sauerstoff umgerüstet. Vorteilig wirkt sich hier die Nähe zu einem ausgeschöpften Erdgasfeld aus, in welchem das CO₂ gespeichert werden kann [CCS-06]. Im März 2012 erfolgte die Inbetriebnahme [Cal-2012].

Weitere geplante und geförderte Projekte wie Compostilla Phase II⁶ und FutureGen²⁷ sollen die Technologie unter kommerziellen Gesichtspunkten bewerten. Dennoch wurden die Bemühungen um die Weiterführung oder Initiierung von Demonstrationsprojekten insbesondere im europäischen Raum im Jahr 2011 aufgrund der Unsicherheit, verursacht durch verzögerte CO₂-

¹ Natural Ressources Canda, CANMET Energy

² International Flame Research Foundation

³ Cuidad de la energía

⁴ Korean South East Power Corporation

⁵ Board of Public Utilities

⁶ Geplante Hochskalierung der 30-MWe- auf 300-MWe-Anlage durch die staatlich-private Partnerschaft aus CIU-DEN, Foster-Wheeler und Endesa bis Ende 2015

⁷ Nachrüstung eines 200-MWe-Kessels durch die gemeinnützigen FutureGen Alliance, Ameren Energy Resources, Babcock & Wilcox und Air Liquide Process & Construction, Inc.

Speicherprojekte, verringert [Hei-11]. Aus diesem Grund verschob Vattenfall die geplante Demonstrationsanlage in Jänschwalde bis auf unbestimmte Zeit [Vat-11]. Die Frage der kommerziellen Umsetzung wird nicht mehr als ein Problem der technischen Umsetzbarkeit oder der Kosten, sondern der öffentlichen und politischen Akzeptanz der CO₂-Speicherung angesehen [Wal-11].

3.3.2 Entwicklungs- und Erkenntnisstand in der Zementindustrie

Für den Zementherstellungsprozess sind bisher keinerlei technische Umsetzungen der Oxyfuel-Technologie mit Abgasrückführung bekannt. Obwohl die Erkenntnisse aus der Kraftwerksindustrie einen hilfreichen Ausgangspunkt darstellen, ist die Übertragbarkeit auf die Zementklinkerherstellung auf Grund der unterschiedlichen Anforderungen an den Anlagenbetrieb sowie der Tatsache, dass es sich um einen im Gegenstrom funktionierenden Stoffumwandlungsprozess handelt, begrenzt. Deshalb ist davon auszugehen, dass im Klinkerbrennprozess durch die Anwendung der Oxyfuel-Technologie mit Abgasrückführung nicht nur der Anlagenbetrieb, sondern auch die Produktqualität beeinflusst wird.

3.3.2.1 Sauerstoffanreicherung

Insbesondere in den USA hat es in der Zementindustrie bereits Versuche und auch dauerhafte Betriebsumstellungen auf sauerstoffangereicherte Verbrennungsluft gegeben [Wor-04]. Hierbei handelt es sich aber nur um die Erhöhung der O₂-Konzentration in der Verbrennungsluft um wenige Prozent im Gegensatz zum vollständigen Ersatz der Verbrennungsluft durch ein O₂/CO₂-Gemisch bei der Oxyfuel-Technik. Das Ziel dieser Maßnahmen war immer die Steigerung der Produktionsleistung [Mus-02]. Die Erfahrungen wurden meist an langen Nassöfen gemacht, jedoch liegen auch Berichte von dem Betrieb an Anlagen nach dem Trockenverfahren mit Vorcalciniertechnik vor [Cop-74; Got-01; Man-01]. In den vergangenen Jahren wurden ebenfalls erste Versuche in Deutschland mit dem Ziel durchgeführt, den Einsatz von niederkalorischen alternativen Brennstoffen in der Drehofenfeuerung zu optimieren [Mül-10]. Anhand dieser Erfahrungen konnten erste Abschätzungen zum Umgang mit Sauerstoff in der Verbrennung im Drehrohrofen gemacht werden. Üblicherweise wird der Sauerstoff mittels einer Lanze am Brennermund auf der dem Brenngut zugewandten Seite zugeführt [Foa-84] oder auch die Sekundärluft angereichert. Auf Grund der positiven Eigenschaften des Sauerstoffs werden zudem eigene Brennerkonzepte entwickelt. Folgende Punkte wurden bei den Versuchen beobachtet:

- Einfluss auf die Produktionskapazität:

Das Einblasen von Sauerstoff in die Hauptfeuerung führt nach [Leg-01] durch das Absenken des N₂-Anteils der Verbrennungsluft sowie die erhöhte Flammentemperatur zu einem erhöhten Anteil an nutzbarer Energie für die Calcination und die Klinkerphasenbildung verglichen zum reinen Luftbetrieb. Dieser erhöhte Anteil kann zur Steigerung der Ofenleistung genutzt werden, wobei für Öfen, die nach dem Trockenverfahren betrieben werden, eine Produktionssteigerung zwischen 3 und 6 t Klinker pro t Sauerstoff einhergehend mit einer Brennstoffeinsparung von 1,4 bis 1,9 kJ/kg_{Klinker} pro 1 %-Punkt angereichertem Sauerstoff in Langzeittests erreicht werden konnte [Hol-09]. Im Durchschnitt konnten auf diese Weise Produktionserhöhungen zwischen 5 und im kurzzeitigen Maximum 56 % durch eine Erhöhung des O₂-Gehaltes auf 35 % in der Verbrennungsluft erzielt werden [Fra-67].

- Einfluss auf den Einsatz alternativer Brennstoffe:

Das Abbrandverhalten von niederkalorischen Brennstoffen mit erhöhtem Wassergehalt und erhöhtem heizwertspezifischen Abgasvolumenstrom kann durch den Einsatz von Sauerstoff gesteigert werden [Cov-94]. Auf diese Weise wurde abhängig von der Brennertechnologie und den Brennstoffeigenschaften eine Steigerung des Einsatzes alternativer Brennstoffe von 5 bis 10 % berichtet [Lau-11]. Detaillierte wissenschaftliche Erkenntnisse liegen hierzu allerdings bisher nicht vor.

- Einfluss auf die Ofenausmauerung:

Die erhöhte Flammentemperatur führt zu einem Anstieg der thermischen Belastung der Ofenausmauerung und zu einer verstärkten, jedoch stabilen Ansatzbildung im Ofen [Gay-65; Sha-01]. Erhöhte Feuerfestschäden wurden von den Anlagenbetreibern, die die Sauerstoffanreicherung im kontinuierlichen Betrieb einsetzen, jedoch nicht gemeldet. Vielmehr wird von einer lokalen und zeitlichen Stabilisierung des Ofenbetriebs berichtet, die zu einer Verlängerung der Standzeiten der Ausmauerung beitragen kann [Lau-09; McE-73].

- Einfluss auf den Ofenbetrieb:

Die Anreicherung von Sauerstoff in der Verbrennungsluft unterstützt das schnellere Anfahren der Ofenanlage. Ebenso kann Prozessschwankungen mit der Anpassung der Sauerstoffzugabe relativ einfach entgegengewirkt werden und optimale Prozessbedingungen wiederhergestellt werden [Hoy-94]. Eine negative Auswirkung ist eine verminderte Rekuperation im Klinkerkühler bzw. ein Absinken des Kühlerwirkungsgrades, die in der verminderten Sekundärluftmenge (ohne Abgasrezirkulation) begründet liegt. Andererseits werden Abgas- und Strahlungsverluste minimiert [Fra-67].

- Einfluss auf die Emissionen:

Negative Auswirkungen auf die Emissionen des Prozesses, insbesondere NO_x -Emissionen, wurden nur in einem Fall berichtet [May-01]. Dieses Phänomen wurde darauf zurückgeführt, dass bei einer höheren Flammentemperatur die Bildung des thermischen NO_x begünstigt wird, was ggf. durch eine optimierte Sauerstoffeindüsung zu vermeiden sein sollte. Überwiegend wurde jedoch berichtet, dass keinerlei Auswirkung auf die NO_x - und SO_2 -Emissionen festgestellt werden konnten [Leg-01; Mül-10].

Zusammenfassend wird die Sauerstoffanreicherung als eine Methode angesehen, mit geringem finanziellen Aufwand eine Bestandsanlage in verschiedener Hinsicht zu optimieren anstelle der Nachrüstung von Anlagenkomponenten wie einem Calcinator [Amb-07]. CO_2 -Emissionen wurden durch diese Maßnahme bislang nur indirekt gemindert. Während das Ziel des Oxyfuel-Verfahrens eine möglichst hohe Anreicherung von Kohlenstoffdioxid zur einfachen Abtrennung ist, wird bei der moderaten Sauerstoffanreicherung in der Flamme lediglich zusätzlicher Sauerstoff zur Förderung der Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen zugesetzt. Wesentlicher Unterschied der Anwendungen mit moderater Sauerstoffanreicherung und der Oxyfuel-Technologie als Teil des CCS-Verfahrens sind somit die jeweiligen Ofenatmosphären (CO_2/O_2 und N_2/O_2).

3.3.2.2 Oxyfuel-Technologie

Von einem Einsatz der Oxyfuel-Technologie mit Abgasrückführung mit dem Ziel der CO₂-Emissionsminderung wurde über Grundlagenforschung hinaus nicht berichtet. Über folgende Forschungsprojekte wurde berichtet:

- In einer von der International Energy Agency veröffentlichten Studie [IEA-08] wurde die grundsätzliche Anwendung der CCS-Technologien im Zementklinkerbrennprozess behandelt. Ein Konzept für die Anlagenstruktur eines Oxyfuel-Zementwerks wurde entwickelt (siehe Kapitel 3.3.2.3). Gegebenheiten in der Ofenanlage (Auswirkungen auf Brenngutreaktionen und Ofenbetrieb) wurden bei dieser Studie allerdings vernachlässigt.
- Die European Cement Research Academy (ECRA) beschäftigt sich seit 2007 in mehreren Phasen mit der CCS-Technologie. Teile der vorliegenden Arbeit sind in [Ecr-09] und [Ecr-12] eingeflossen.
- F. Zeman [Zem-08; Zem-09] vom Earth Institute der University of Columbia diskutierte ebenfalls erste allgemeine Ansätze für den Entwurf eines “Zero Emission Kiln“ mittels Oxyfuel-Technologie. So wurden Überlegungen zur Anpassung des generellen Aufbaus eines Zementwerks sowie die Einbeziehung der CO₂-Aufbereitung und Sauerstoffherstellung gemacht.
- In [Grö-06] wurde die Sauerstoffeffizienz, die sich aus dem Einsatz von reinem Sauerstoff bezogen auf die Menge an abgetrenntem Kohlendioxid errechnet, von Oxyfuel-Anwendungen in der Zementindustrie bewertet. Es stellte sich heraus, dass diese Effizienz aufgrund der höheren CO₂-Entstehung im Klinkerbrennprozess durch die zusätzlichen materialgebundenen CO₂-Emissionen größer ist als bei der Energieerzeugung.
- Ansätze zur numerischen Simulation eines Zementdrehrohrofens unter Oxyfuel-Bedingungen wurden in [Gra-11] und [Man-09] dargestellt. Generelle Auswirkungen auf die Flammencharakteristik wie z.B. Wärmestrahlung wurden beschrieben. So soll die Flamme kürzer und durch eine höhere Wärmeintensität charakterisiert sein.
- In [Obe-11] wurden verschiedene Anlagenkonzepte im Hinblick auf den Energiebedarf und die Abtrennraten beschrieben. Detaillierte Berechnungen, basierend auf den in vorherigen Studien vorgestellten Konzepten, die Einblicke in den Ofenbetrieb gewähren, wurden hierin nicht vorgestellt.

Diverse Roadmaps und allgemeine Artikel [Uni-10; Mac-10; WBS-09] beschäftigen sich zudem mit technisch-ökonomischen Betrachtungen sowie gesellschaftlichen Standpunkten. In [CSI-09] wurden in Zusammenarbeit mit der ECRA Kosten für die Anwendung der Oxyfuel-Technologie abgeschätzt. Demnach würde eine Neuinstallationen zwischen 330 und 360 und die Nachrüstung 90 bis 100 Mio. Euro kosten.

3.3.2.3 Konzepte für die Einbindung der Oxyfuel-Technologie

Die Oxyfuel-Technologie kann auf verschiedene Arten mit unterschiedlichem Erfolg der CO₂-Abtrennung in den Zementklinkerbrennprozess integriert werden. Hauptsächlich wird unterschieden in die partielle Oxyfuel-Technik und die Einbindung des gesamten Brennprozesses.

In der partiellen Oxyfuel-Technologie werden Chancen für die Nachrüstung bestehender Anlagen durch Anwendung der teilweisen Oxyfuel-Technologie gesehen [IEA-08]. Das Konzept sieht vor, den Calcinator und einen Vorwärmerstrang vom Rest der Anlage zu isolieren, da an dieser Stelle des Prozesses durch die Entsäuerung und Einspeisung von ca. 60 % des Energiebedarfs der größte Anteil an CO₂-Emissionen entsteht. Der Klinkerkühler, der Drehrohrofen sowie ein weiterer Zyklonvorwärmerstrang werden konventionell betrieben (siehe Bild 3–2) und bleiben somit von Modifikationen verschont, welche ansonsten durch den Oxyfuel-Betrieb induziert würden. Die Modifikationen oder der Ersatz des Calcinator und Vorwärmers ist dennoch auch bei diesem Konzept unumgänglich. Betriebstechnische Änderungen sind im konventionellen Teil der Anlage im eingeschränkten Maße zu erwarten. Es ist jedoch zu beachten, dass der Calcinator von der Verschiebung der Entsäuerungsreaktion im Oxyfuel-Betrieb am stärksten beeinträchtigt wird. Die erhöhten Temperaturen können zu Problemen mit der Ausmauerung und Ansatzbildung führen. Dichtungen an den Übergabestellen des Brennguts (Konventioneller Strang zu Calcinator und Calcinatorzyklon zu Ofen) stellen weitere offene Fragen dar. Die energetische Optimierung/Integration gestaltet sich bei der Wahl dieses Anlagenschemas zudem äußerst komplex. Durch die Entkopplung einer Anlagenkomponente 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, der auch mit einer ausgeprägten Wärmerückgewinnungsstrategie das ursprüngliche Energieniveau eines herkömmlichen Ofenabgases nicht erreichen kann. Zudem geht durch die zunehmende Verrohrung und die zusätzlichen Wärmetauscher Energie über die Wandoberflächen an die Umgebung verloren. Zusammengefasst steigt der Energiebedarf um rund 8 % verglichen zum konventionellen Luftbetrieb - hauptsächlich wegen unzureichender Wärmerekopulation aus dem heißen Klinkermassenstrom - und einhergehend damit die Gesamtmenge an CO₂-Emissionen. Insgesamt könnten mit dieser Verfahrensvariante zwischen 55 und 75 % der entstehenden CO₂-Emissionen abgetrennt werden [Ecr-12].

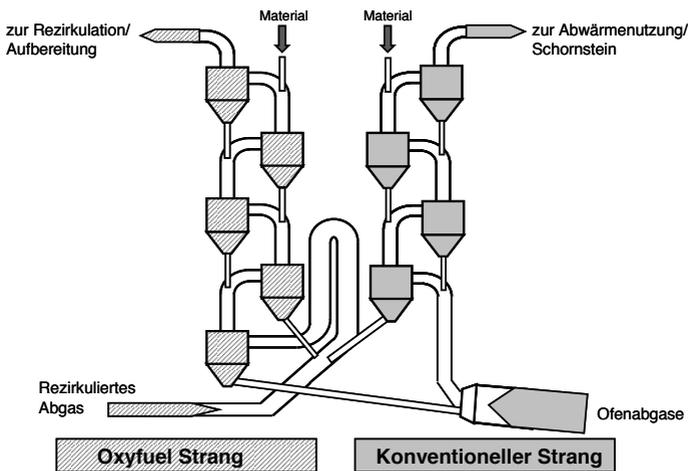


Bild 3–2 Anlagenverknüpfung einer zweisträngigen Zyklonvorwärmer-Ofenanlage im partiellen Oxyfuel-Betrieb nach dem Konzept aus [IEA-2008]

In der Zwischenzeit wurden verschiedene Patente, welche sich auf das Prozessdesign für die Anwendung der teilweisen Oxyfuel-Technik beziehen, angemeldet. Der Zementhersteller Lafarge (WO 2008/059378 A2) und der Gasproduzent AirLiquide (WO 2008/056068 A1) beziehen sich in ihren Patenten in 2008 auf die Isolierung des CO₂-angereicherten Abgases, welches im Calcinator entsteht. In 2010 erweiterte die Firma ThyssenKrupp Resource Technologies (vorm. Polysius) (WO 2010/046345 A1) dieses Design durch einen sauerstoffbetriebenen Wirbelschichtreaktor als Calcinator.

Diese Arbeit bezieht sich im Folgenden auf ein Anlagenkonzept, welches auf der Einbeziehung der gesamten Ofenanlage basiert und ausführlich in Kapitel 5 dargestellt wird.

3.3.2.4 Allgemeine Anlagenkomponenten der Oxyfuel-Technologie

Die Oxyfuel-Technologie gibt an sich bereits bestimmte Anlagenkomponenten vor. So muss der Sauerstoff für die Verbrennung erzeugt und der entstehende Abgasstrom behandelt werden. Unabhängig von der Wahl des Prozesskonzeptes sind diese Komponenten unumgänglich, allerdings mit unterschiedlicher Beladung oder Kapazität.

Der Sauerstoffbedarf berechnet sich für ein mittelgroßes Zementwerk mit einer Produktionskapazität von 3.000 t/d Klinker zu 30 bis 35 t_{O₂}/h (~0,3 t_{O₂}/t_{Klinker}). Diese Sauerstoffmengen müssen durch eine Luftzerlegungsanlage auf dem Werksgelände erzeugt werden. Sauerstoff kann generell mittels verschiedener Methoden erzeugt werden, die sich hauptsächlich in kryogene und adsorptive Verfahren unterteilen. Die Mechanismen basieren auf Unterschieden in Siedepunkten, Molekulargewichten oder anderen Eigenschaften der Gaskomponenten. Der Energiebedarf hängt direkt von der Produktionskapazität, der Sauerstoffreinheit, dem Enddruck und der genutzten Technologie ab. Die Entscheidung für ein adäquates Verfahren ist daher von den spezifischen Bedürfnissen des Zementwerks abhängig. Bild 3–3 zeigt die Einsatzbereiche der verschiedenen Systeme.

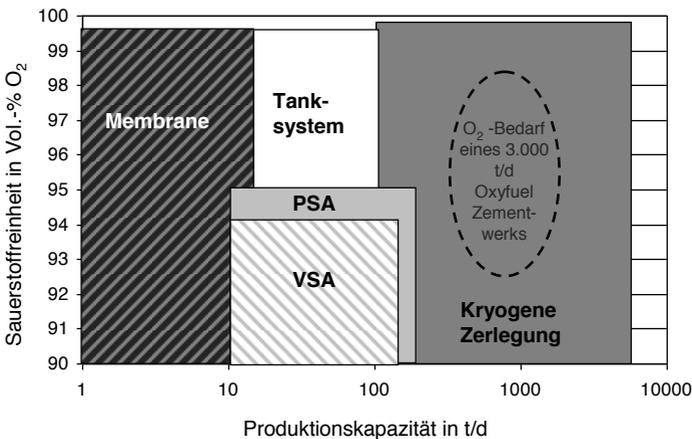


Bild 3–3 Einsatzbereiche der verschiedenen Luftzerlegungstechnologien nach [Lin-00]

Daraus wird deutlich, dass die alternativen Verfahren zur kryogenen Zerlegung derzeit lediglich für kleine Produktionsmengen geeignet sind. Die adsorptiven Verfahren machen Gebrauch von Membranen oder Adsorbentien wie Zeolith-Betten (PSA, VSA). Das zukunftsweisende Membranverfahren befindet sich momentan noch im Entwicklungsstadium und ist für die industrielle Anwendung nicht robust genug. Für den sehr hohen Sauerstoffbedarf, wie es im Zementwerk der Fall ist, bietet sich daher nach heutigem Stand der Technik nur die kryogene Luftzerlegung an. Dieses System beruht auf der destillativen Trennung bei niedrigen Temperaturen. Es ist zudem weit verbreitet und zurzeit mit 220 bis 400 kWh/t_{O2} die energieeffizienteste Lösung. Das wirtschaftliche Optimum dieses Verfahrens liegt bezüglich der Sauerstoffreinheit unter Vermeidung der energetisch aufwendigen Trennung von Sauerstoff und Argon im Bereich zwischen 95 und 97,5 Vol.-% [Sha-02]. Daher wurde bei allen Betrachtungen eine Zusammensetzung des Oxidants wie folgt angenommen: 95 Vol.-% Sauerstoff, 1,5 Vol.-% Stickstoff und 3,5 Vol.-% Argon.

Aufgrund der hohen Konzentration von CO₂ im Abgas sind aufwendige Abtrennungsschritte bei der Oxyfuel-Technologie nicht oder nur eingeschränkt erforderlich. Dennoch reichern sich in geringen Dosen auch Verunreinigungen an, welche entfernt werden müssen, um Beschädigungen am Transportsystem zu vermeiden. Da die Anforderungen der CO₂-Reinheit für die Sequestrierung zur Zeit aus technischer und gesetzgebender Sicht noch diskutiert werden, kann der Aufwand für die Reinigung bisher nur abgeschätzt werden. In der Literatur werden [Kur-12] für den kommerziellen Transport heutzutage Reinheiten von 95 Vol.-% bei Drücken von 110 bar angegeben. Der CO₂-Enddruck (15 bis 200 bar) ist direkt abhängig von der Transportdistanz und schlägt sich dort in den Kosten nieder. Für die Verunreinigungen von NO_x und SO_x wurden Grenzkonzentrationen von < 150 ppm und < 100 ppm als Annahme getroffen. Infolge dieser Konzentrationen können zusätzliche Abgasreinigungsstufen (SNCR/SCR, Entschwefelung) notwendig werden. Folgend sind einige typische Emissionswerte für die Zementindustrie nach dem Stand der Technik aufgeführt [VDZ-12]:

- NO_x < 500 - < 1200 mg/Nm³ (mit SNCR 250 mg/Nm³)
- CO 50 - 1000 mg/Nm³
- SO₂ 20 - 400 mg/Nm³
- Staubgehalt 1 - < 10 mg/Nm³

Je nach Spezifikationen eines Werkes können diese Werte schwanken. Aufbauend auf diesen Werten und Simulationsdaten (aus der vorliegenden Arbeit) mit verschiedenen Parametervariationen wurde in [Ecr-12] eine Studie über den Energieverbrauch und die Technologie einer CO₂-Aufbereitungsanlage (CPU) durchgeführt.

Die physikalische Trennung mittels Kompressionsverflüssigung stellt aus heutiger Sicht die wirtschaftlichste Lösung dar. Dieses System bedarf durchschnittlich einer Energie von 120 bis 135 kWh/t_{CO2} [Ecr-12]. Da dieses System die Gaskomponenten jedoch nicht vollständig trennen kann, entsteht ein CO₂-haltiger Gasstrom an die Umgebung, wodurch die mögliche CO₂-Abtrennrate des gesamten Ofensystems auf bis zu 90 % verringert werden kann. Durch eine weitere Reinigungsstufe (VPSA) in diesem Gasstrom kann die Abtrennrate auf 99 % erhöht werden. Bei sehr hohen Anforderungen an die Reinheit wird eine der Verflüssigung nachfolgende Destillationsstufe notwendig, was einen negativen Einfluss auf den Energieverbrauch und die Systemkosten hat. Einflussfaktoren auf die zu erwartenden Kosten stellen zu gleichen Teilen

der Verunreinigungsgrad des zu behandelnden Abgases sowie die Endreinheit im Transportmedium dar.

Die CO₂-Abtrennung mittels Verflüssigung beruht in der Gleichgewichtsverteilung der Zustände zwischen Gas- und Flüssigphase. Durch Verunreinigungen wird das Gleichgewicht zwischen flüssig und gasförmig beeinflusst. Bei hohen Anteilen der nichtkondensierbaren Verunreinigungen (N₂, Ar, O₂, NO_x, SO_x) müssen höhere Drücke und niedrigere Temperaturen zur Verflüssigung aufgebracht werden, was den Energiebedarf steigen lässt. Basierend auf den Simulationsdaten wurde in [Ecr-12] festgestellt, dass eine Reduzierung des Falschlufteinbruchs von 6 % auf 2 % (angegeben als Falschluftrate bezogen auf die Gesamtmenge Abgas) den Energiebedarf der Anlage um 6,3 % verringert. Verglichen dazu steigt der Energiebedarf bei Steigerung der Endreinheit von 95 auf 99 % bei sonstigen gleichen Voraussetzungen um 7,1 %.

Eine weitergehende Abdichtung des Klinkerbrennprozesses ist jedoch aufgrund der Übergänge von statischen auf bewegte Teile, wie z. B. am Ofenkopf oder Ofeneinlauf, technisch anspruchsvoll. [Ecr-12] zeigt, dass insbesondere Wartungsklappen im Vorwärmerbereich für den Grad an Falschlufteintrag von Bedeutung sind und dass eine weitergehende sowie anspruchsvolle Instandhaltung dieser Klappen eine ausreichende Abdichtung der Ofenanlage bewirken kann.

Eine Aufbereitung des CO₂-haltigen Abgasstroms der Ofenanlage ließe sich gänzlich vermeiden, wenn dieser Gasstrom direkt verwertet werden könnte, wie z.B. bei einer Vergasung mit anschließender Synthese chemischer Verbindungen [Buc-12]. Hierfür wäre eine hohe Reinheit des CO₂ und somit eine CO₂-Aufbereitungsanlage nicht zwingend erforderlich.

4 Einfluss des Oxyfuel-Verfahrens auf die Materialeigenschaften

Folgendes Kapitel beschreibt die Untersuchungen zum Einfluss des Oxyfuel-Verfahrens auf die Produkteigenschaften und die chemisch-mineralogischen Reaktionen. Hierzu wurden Laborversuche an verschiedenen Ausgangsstoffen durchgeführt und unter unterschiedlichen Aspekten ausgewertet.

4.1 Ausgangsstoffe

Die Laboruntersuchungen wurden zum einen an drei Zementrohmehlen unterschiedlicher Herkunft und zum anderen an synthetisch hergestellten Klinkern durchgeführt. Durch die Verwendung realer Zementrohmehle können die Auswirkungen der Gasatmosphäre unter Oxyfuel-Bedingungen auf die Materialeigenschaften quantifiziert werden. Insbesondere können materialcharakteristische Parameter, wie z.B. Zusammensetzung, Struktur des Kalksteins und seine geologische Herkunft sowie die spezifische Oberfläche, berücksichtigt werden. Die Zementrohmehle wurden für die Entsäuerungsversuche herangezogen, da die Kinetik dieses Reaktionsschritts durch die genannten Eigenschaften mit beeinflusst wird. Zudem wurden an diesen Ausgangsstoffen erste Tast- bzw. Vorversuche zur Beurteilung der Klinkerphasenbildung unter Oxyfuel-Bedingungen durchgeführt.

Die synthetische Herstellung von Klinkern birgt den Vorteil, dass die spezifischen Brennbedingungen einer Ofenanlage, wie die Art und Menge von eingesetztem Brennstoff, ausgeglichen werden. Zudem kann eine größere Spannbreite an Zusammensetzungen und Reaktivitäten abgedeckt werden. Die Eigenschaften von Zementen, die aus unter CO₂-Atmosphäre gebrannten Laborklinkern hergestellt wurden, wurden geprüft, um mögliche Auswirkungen der geänderten Prozessbedingungen festzustellen. Im Gegensatz zu den Entsäuerungsversuchen und den Vorversuchen zum Klinkerbrand wurden hierfür keine realen Ofenmehle sondern realistische, aber synthetisch hergestellte Ofenmehle verwendet. Beim Einsatz von realen Ofenmehlen waren aufgrund der fehlenden Brennstoffaschen in den Klinkern und dem damit verbundenen erhöhten Kalkstandard z.T. hohe Freikalkgehalte zu verzeichnen. Mittels der synthetischen Herstellung kann der Einfluss von Brennstoffascheneintrag und sonstigen Brennbedingungen ausgeschlossen werden. Da die mineralogischen Rohstoffeigenschaften, wie z.B. der Verwachsungsgrad der Calcium- und Silizium-Komponenten, nur bei der Calcination von Bedeutung sind, kann der Einfluss unterschiedlicher geologischer Rohstoffvorkommen auf die Klinkerphasenbildung hier vernachlässigt werden.

4.1.1 Analysemethoden

Im Folgenden werden die angewandten Analysemethoden erläutert.

- Spezifische Oberflächenbestimmung nach Blaine

Mittels der Prüfung der Ofenmehle nach Blaine kann die spezifische Oberfläche bestimmt werden, um somit die Feinheit und verbunden damit den Stofftransport bei der Entsäuerung zu beurteilen. Diese Methode beruht auf der Bestimmung der Luftdurchlässigkeit (Permeabilität) einer Probe von bekannter Porosität. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass bei einer bestimmten Porosität die Luftdurchlässigkeit von der Feinheit und damit von der Oberfläche des Materials unter sonst gleichen Bedingungen abhängt. Hierfür wird eine verdichtete Schüttung bestimmter Abmessungen und Porosität hergestellt und anschließend die

Zeit gemessen, die zum Ausgleich einer gegebenen Druckdifferenz an den Enden des Presslings nötig ist.

- Laserbeugungsgranulometrie

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung beruht auf dem Prinzip der Laserbeugung. Dabei wird ein Laserstrahl durch eine Flüssigkeit geleitet, in der die Probenpartikel dispergiert sind. An diesen Feststoffteilchen wird das entsendete Licht gebeugt und erzeugt somit ein von der Korngröße abhängiges Beugungsbild. In der Brennebene kommt es zur Überlagerung dieser Beugungsbilder. Unter Berücksichtigung der Wellenlänge des Lichtes und der Brennweite kann die Partikelgröße aus den Abständen der Beugungsringe abgeleitet werden. Da das Licht an Partikeln unterschiedlicher Größe keine klaren Beugungsringe erzeugt, muss zur Ermittlung einer Korngrößenverteilung die Energieverteilung im Beugungsbild photometrisch ausgemessen werden. Hierfür wurde ein CILAS Granulometer 1064 verwendet.

- Dichtebestimmung

Die Reindichte gemahlener Proben wurde mit einem Pyknometer gemäß DIN EN 196-6 bestimmt.

- Röntgenfluoreszenzanalyse

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung wurden die analysefein gemahlene Ofenmehle/Klinker einer Röntgenfluoreszenzanalyse im wellenlängendispersiven Gerät SRS 3400 der Firma Bruker AXS unterzogen. Hierfür wurden zuvor Schmelztabletten bestehend aus 4 g eines Schmelzmittels (Lithiumtetraborat und Lithiumfluorid) und 0,4 g Probensubstanz hergestellt, um die Proben zu homogenisieren und eine ebene Fläche für die Reflektion zu erhalten. Die Probe wird mit Röntgenstrahlung bestrahlt und dadurch angeregt, d.h. kernnahe Elektronen werden von den inneren Schalen des Atoms auf äußere gehoben. Diese Elektronen können nun von den höheren Energieniveaus zurückfallen und emittieren dabei elementspezifische Fluoreszenzstrahlung, die von einem Strahlungsdetektor verarbeitet wird.

- Röntgenbeugung

Zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung im Klinker und der Kalksteinstruktur des Ofenmehls wurde eine qualitative sowie quantitative Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung angestellt. Darüber hinaus wurden die silicatischen Bestandteile mit Methanol und Salicylsäure herausgelöst (M/S-Aufschluss) und der Rückstand ebenfalls röntgendiffraktometrisch untersucht. Die quantitative Auswertung der Messergebnisse erfolgte durch Rietveld-Verfeinerung, bei der die Reflexlagen und -intensitäten eines theoretisch errechneten Diffraktogramms mit dem tatsächlich gemessenen abgeglichen wurden.

- Klinkermikroskopie

Zur lichtmikroskopischen Beurteilung wurden die Klinkerproben in Epoxidharz eingebettet. Nach dem Aushärten wurden polierte Anschliffe hergestellt, mit 10%iger Kalilauge (KOH) und alkoholischer Dimethylammoniumcitratlösung (DAC) geätzt und lichtmikroskopisch untersucht.

- Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Der frühe Hydratationsverlauf von Proben wurde mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetrie, DSC) qualitativ sowie quantitativ bestimmt, indem die Hydratationsreaktion nach drei Minuten abgestoppt wurde. Anschließend wurden die Proben in einem Differenz-Wärmestrom-Kalorimeter (Mettler-Toledo DSC 821) mit einer Heizrate von 30 K/min aufgeheizt und im Temperaturbereich von 25 bis 600 °C analysiert. Dabei wird der Wärmestrom in bestimmten Temperaturbereichen detektiert und Reaktionen zugewiesen, hier der Entwässerung der Hydratphasen.

- Wärmeflusskalorimetrie

Zur Ermittlung der Hydratationswärmeentwicklung wurden Proben in einem Wärmeflusskalorimeter (Thermometric TAM-Air) mit einem w/z-Wert von 0,40 zur Hydratation gebracht. Die Hydratationszeit betrug bis zu 48 h. Das Wärmeflusskalorimeter verfügt über acht Kanäle, in denen jeweils die Hydratationswärme der reagierenden Probe in Abhängigkeit von der Zeit gegen eine Referenz gemessen wird [Bre-06].

- Festigkeitsmessung

Die 2- und 28-Tage-Druckfestigkeit wurde an 1,5 cm x 1,5 cm x 6 cm großen Mörtelprismen („Miniprismen“) durchgeführt. Die Rezeptur der Mörtel (Sieblinie der Gesteinskörnung, Verhältnis Gesteinskörnung : Zement : Wasser) sowie die Herstellung und Lagerung der Prismen erfolgte dabei gemäß DIN EN 196-1. Im Gegensatz zu den Anforderungen der Norm wurden jedoch ein kleinerer Mörtelmischer, kleinere Formen und eine an die Größe der Prismen angepasste Prüfmaschine für die Bestimmung der Druckfestigkeit eingesetzt. Die Untersuchung der Druckfestigkeit wurde an Miniprismen durchgeführt, da im Rahmen des Versuchsprogramms für die überwiegende Zahl an Laborlinkern keine ausreichenden Mengen für die Prüfung nach Norm hergestellt werden konnten [Boe-10].

4.1.2 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

4.1.2.1 Ofenmehle

Basierend auf den oben erläuterten Analysemethoden wurden die verwendeten realen Ofenmehle wie folgt charakterisiert. Unterschiede in der Kalksteinstruktur und -herkunft, chemischen Zusammensetzung sowie Anzahl und Menge von Korrekturstoffen in den Ofenmehlen zeigen die Tabelle 4–1 bis Tabelle 4–3.

Tabelle 4–1 Charakterisierung der Ofenmehle: Moduli, Kalksteinart

Parameter	Ofenmehl 1	Ofenmehl 2	Ofenmehl 3
Kalkstandard II	103	104	94
Tonerdemodul	2,60	2,10	2,80
Silicatmodul	3,50	2,70	4,40
Calcit (CaCO ₃)-Anteil	85,90	77,5	84,40
Dolomit (CaMg(CO ₃) ₂)-Anteil	0,30	6,70	n.n.
Spezifische Oberfläche nach Blaine [cm ² /g]	4250	5450	5740
Geologische Herkunft der Rohstoffe	Muschelkalk	Muschelkalk	Kreide

Tabelle 4–2 Charakterisierung der Ofenmehle: Chemische Zusammensetzung (glühverlustfrei)

Parameter	Ofenmehl 1 [M.-%]	Ofenmehl 2 [M.-%]	Ofenmehl 3 [M.-%]
Silizium(IV)-oxid	21,57	20,20	23,54
Aluminiumoxid	4,41	5,05	3,92
Titanoxid	0,17	0,25	0,20
Phosphor(V)-oxid	0,05	0,06	0,17
Eisen(III)-oxid	1,73	2,40	1,39
Mangan(III)-oxid	0,03	0,05	0,05
Magnesiumoxid	1,29	3,23	0,62
Calciumoxid	68,83	66,38	67,45
Schwefel als SO ₃	0,17	0,72	0,80
Kaliumoxid	1,51	1,45	0,88
Natriumoxid	0,16	0,09	0,23
Natriumäquivalent	1,15	1,04	0,80
Organischer Kohlenstoff	0,06	0,11	0,23
Glühverlust	36,48	35,88	35,40
Kohlendioxid	35,64	34,62	34,49
Wasser	0,84	1,26	0,91

Tabelle 4–3 Charakterisierung der Ofenmehle: Mehlzusammensetzung, Korrekturstoffe

Einsatzstoffe	Ofenmehl 1 [M.-%]	Ofenmehl 2 [M.-%]	Ofenmehl 3 [M.-%]
Kalkstein/Kreide/Mergel (Ca-Hauptträger)	90,83	90,55	100,00
Sand (Si)	8,86	4,58	---
Ton (Si-Al)	---	4,04	---
Eisenerz (Fe)	0,31	0,83	---

4.1.2.2 Synthetische Klinker

Die Zementklinker im deutschen Raum unterscheiden sich nicht nur nach ihrer geologischen Herkunft, sondern auch in ihrer Zusammensetzung und damit in ihrer Reaktivität. Diese ist nicht nur von der Rohstoffwahl, sondern auch von der Wahl der Brennstoffe und den spezifischen Gegebenheiten der Ofenanlage abhängig. Für die Calcinationsversuche wurden reale Ofenmehle gewählt, die im fertig gebrannten Klinker eine ähnliche Phasenzusammensetzung beinhalten. Hingegen wurden für die Herstellung synthetischer Klinker fünf Zusammensetzungen erzeugt, die eine breite Streuung der unterschiedlichen Moduli aufweisen und somit später verschiedene Klinkerphasenanteile und Reaktivitäten des Produktes abdecken. Die daraus gebrannten Klinker entsprechen in ihrer Zusammensetzung real in Deutschland hergestellten Zementklinkern; sie sind im Anhang in Tabelle A–1 zusammengestellt.

Aus Bild 4–1 werden die Variationsbreiten ersichtlich. So wurden der Kalkstandard (85 bis 101), das Silikatmodul (1,9 bis 4,7), das Tonerdemodul (0,6 bis 3,4) sowie der Sulfatisierungsgrad (45 bis 110 %) variiert. Zudem werden die Gehalte an C₃A von 0,5 bis 9 M.-% glv.-frei und an C₃S von 49 bis 75 M.-% glv.-frei abgedeckt.

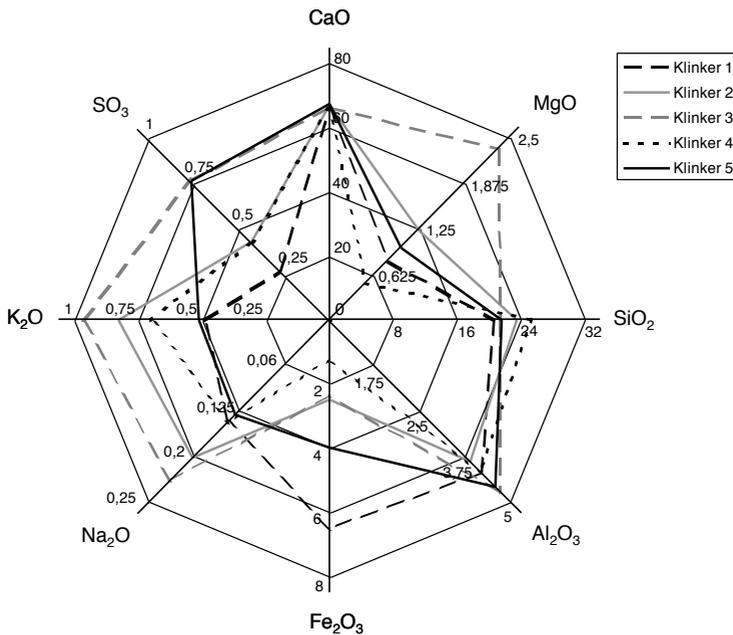


Bild 4-1 Darstellung der synthetischen Klinkerzusammensetzung

4.2 Versuchsprogramm

Im Folgenden wird die Durchführung der jeweiligen Versuchsschritte erläutert. Tabelle 4-4 fasst hierfür die Bezeichnung der Materialien in Verbindung zum Versuchsschritt zusammen.

Tabelle 4-4 Zuweisung der Ausgangsmaterialien zum Versuchsprogramm und Bezeichnung der jeweiligen Materialien zur Auswertung

Untersuchungsgegenstand	Ausgangsmaterial	Bezeichnung des betrachteten Materials
Calcination	Zementrohmehl 1 - 3 ohne Brennstoffasche	Ofenmehl 1- 3
Klinkerphasenbildung - Vorversuche	Ofenmehl 2 und 3	Laborklinker
Klinkerphasenbildung	Synthetische Klinkerrohmehle 1- 5	Klinkerserie 1 - 5
Zementeigenschaften	Klinkerserie 1 - 5	Zemente 1- 5

4.2.1 Entsäuerung des Kalksteins

Die Calcination findet unter den üblichen Randbedingungen des Klinkerbrennprozesses im Wärmetauscher bis in den Drehrohfen bei einer reaktionsbedingten Gleichgewichtstemperatur von etwa 830 °C statt. Durch die angestrebte Erhöhung der CO₂-Konzentration im Prozessgas

wird dieser Reaktion ein erhöhter Widerstand entgegengestellt. Zur Beurteilung dieses Widerstandes wurde die unter Oxyfuel-Bedingungen veränderte Verbrennungsatmosphäre durch eine Messmatrix mit jeweils variierenden Sauerstoff- (0–6 %), Stickstoff- (0–80 %) und Kohlendioxidgehalten (20–97 %) abgebildet. Die Untersuchung des Einflusses eines erhöhten CO₂-Partialdruckes auf die Rohmehlsäuerung war Gegenstand einer früheren Arbeit [Kor-08], in der die detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung nachzulesen ist.

4.2.2 Klinkerphasenbildung

4.2.2.1 Laborklinkerherstellung

Die Untersuchungen zum Einfluss variierender O₂/CO₂-Gasatmosphäre auf den Klinkerbrand wurden an einem Labor-Hochtemperaturofen (LHT 08/17) der Firma Nabetherm durchgeführt. Ausgangsmaterialien für den Klinkerbrand bilden die drei oben beschriebenen realen Ofenmehle und die fünf synthetisch hergestellten Rohmehlzusammensetzungen, die vor dem Brand zu Granalien mit einem Durchmesser von 2 bis ca. 10 mm geformt und bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet wurden. Zudem wurde zum Abgleich des Einflusses der Ofenatmosphäre von jedem Material ein Referenzklinker unter Normalbedingungen gebrannt. Neben dieser Referenz wurden ausgehend von 100%iger CO₂-Atmosphäre weitere Einstellungen mit variierender Ofengaszusammensetzung überprüft. Tabelle 4–5 zeigt die verwendete Messmatrix, die Kombinationen von Kühl- und Brennatmosphären aufzeigt.

Tabelle 4–5 Messmatrix

		Gasatmosphäre beim Klinkerbrand			
		Luft (Referenz)	100 Vol.-% CO ₂	75 Vol.-% CO ₂ / 25 Vol.-% O ₂	70 Vol.-% CO ₂ / 30 Vol.-% O ₂
Gasatmosphäre bei der Klinkerkühlung	Luft (Referenz)	X	X		
	100 Vol.-% CO ₂	X	X		
	75 Vol.-% CO ₂ / 25 Vol.-% O ₂			X	
	70 Vol.-% CO ₂ / 30 Vol.-% O ₂				X

Die Gaszusammensetzung und der Gasvolumenstrom wurden mit Hilfe eines Gasmischers eingestellt und durch Gasanalysatoren der Gerätetypen Uras 26, AO 2020 von ABB (CO₂) und Magnos 206 (O₂) überprüft. Über eine Begasungsstation am Laborofen wurde die gewählte Atmosphäre über den Zeitraum des Klinkerbrandes bei einem Volumenstrom von 120 l/h konstant gehalten.

Die Materialgranalien wurden in Platintiegeln im Laborofen aufgeheizt (Bild 4–2). Aufgrund der begrenzten Anzahl an Tiegeln konnten in einem Brennvorgang maximal 400 g Klinker hergestellt werden. Um eine ausreichende Klinkermenge für die späteren Analysen zu erzeugen, wurde jede Klinkerart in einem separaten Brennversuch gebrannt.

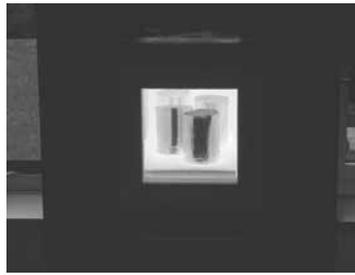


Bild 4–2 Laborofen mit Begasungsstation (links), Platintiegel im Ofenraum bei 1450°C (rechts)

Über eine Temperaturregelung am Laborofen wurde ein spezielles Temperaturprogramm eingestellt, das sich in der Vergangenheit zur Herstellung von Laborklinkern als geeignet erwiesen hat [Bre-06]. Dieses Programm sieht zwei Stufen des Klinkerbrandes vor (Tabelle 4–5). Die erste Stufe deckt das Ende der Calcinationsreaktion bei 1050 °C ab. Um zu gewährleisten, dass es zu keinen Temperaturgradienten in der Probe kommt, wurde eine Haltezeit von 30 Minuten gewählt. In Vorversuchen wurde an dieser Stelle beim Referenzbrand und bei 100%iger CO₂-Atmosphäre eine Zwischenprobe genommen, um den Ausgangspunkt für die Klinkerphasenbildung festzuhalten. Die zweite Stufe sieht den Klinkerbrand bei 1450 °C mit einer Haltezeit von einer Stunde vor. Die Aufheizrate wurde maximal gewählt, um die Gegebenheiten in einer Ofenanlage möglichst realistisch nachzubilden.

Tabelle 4–6 Temperaturprogramm

Temperaturprogramm		Parameter
Stufe 1	Rampe 1 [°C/min]	35
	Temperatur 1 [°C]	1050
	Haltezeit 1 [min]	30
Stufe 2	Rampe 2 [°C/min]	Max. (ca. 40)
	Temperatur 2 [°C]	1450
	Haltezeit 2 [h]	60

Die Kühlung des Klinkers erfolgte nach abgelaufener Haltezeit über einem Siebboden, der von unten mit der gewünschten Atmosphäre durchspült werden konnte (Bild 4–3). Gekühlt wurde insgesamt 30 Minuten bei einem Gasdurchfluss von 200 l/h.



Bild 4–3 Einrichtung zur Klinkerkühlung (links), heißer Klinker auf Siebboden (rechts)

4.2.2.2 Herstellung von Zementen aus Laborklinkern

Zur Beurteilung der Eigenschaften der hergestellten Laborklinker, wurden diese unter definierten Bedingungen aufgemahlen und mit Sulfatträger versetzt. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten und die Effekte von Korngrößenverteilung und Feinheit zu minimieren, wurden die Klinker mittels verschiedener Mahlsysteme auf eine Zielfeinheit von $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine zerkleinert. Zur Grobzerkleinerung der gebrannten Granalien wurde eine Scheibenschwingmühle und zur weiteren Feinmahlung eine Laborkugelmühle der Firma ZOZ (rotierender Zylinder auf Rollenstand) verwendet. Die Dauer der Vorzerkleinerung betrug max. 60 Sekunden. Die Mahlung auf Zielfeinheit in der Kugelmühle dauerte zwischen 2 bis 3 Stunden. Während der Mahldauer wurde mehrfach die spezifische Oberfläche nach Blaine bestimmt. Die für die Bestimmung notwendige Reindichte wurde für jeden Klinkertyp mindestens einmal bestimmt und für die restlichen Versuche angenommen. Zudem wurde am Ende der jeweiligen Mahlungen, das durch den Blaine-Wert festgelegt wird, die Korngrößenverteilung bestimmt und mit den anderen Proben abgeglichen.

4.3 Einfluss auf die Entsäuerungsreaktion

Im Folgenden wird der Einfluss der Oxyfuel-Bedingungen auf die Entsäuerungsreaktion dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse dienen als Grundlage zur Bestimmung von Modellparametern für die spätere Simulationsstudie. Sie wurden in einer vorherigen Arbeit [Kor-08] bereits detailliert beschrieben und werden an dieser Stelle lediglich kurz zusammengefasst.

4.3.1 Ergebnisse und Bewertung

Anhand der folgenden experimentellen Ergebnisse bestätigt sich die Gleichgewichtsverschiebung der Calcinationsreaktion zu höheren Temperaturen aufgrund des erhöhten Reaktionswiderstandes durch den CO_2 -Partialdruck der Umgebung. Dieses liegt in der bekannten Abhängigkeit zwischen Gleichgewichtsdruck der Reaktion, der mit zunehmender Temperatur steigt, und CO_2 -Partialdruck begründet. Für die Auswertung wurden dabei CO_2 -Gehalte zwischen 20 und 97 Vol.-% betrachtet. Dieses kennzeichnet im Minimalfall (0,2 - 0,3 bar) den Luftbetrieb und im Maximalfall den veränderten Oxyfuel-Betrieb (0,8 - 0,97 bar). Die Calcinationsverläufe der unterschiedlichen Materialien sind für die genannten Fälle exemplarisch in Bild 4–4 und Bild 4–5 dargestellt.

Bei der Betrachtung der Dissoziationsreaktion von reinem Calciumcarbonat wird bis zu einem CO_2 -Partialdruck von 0,8 bar bei genügend hoher Zufuhr von Wärme eine vollständige Entsäuerung erreicht (siehe Anhang Bild B–1). Bei einem Partialdruck von 0,97 bar hingegen ist dies bis zu Temperaturen von 1000°C in der Probe nicht möglich. Das CO_2 aus der Probe kann gegen einen solch hohen CO_2 -Umgebungspartialdruck nicht vollständig gelöst werden. Alle realen Ofenmehle weisen im Luftbetrieb nahezu den gleichen Calcinationsverlauf auf. Mit steigendem CO_2 -Partialdruck nimmt die Abweichung zwischen den Ofenmehlen zu. Der Trend der Temperaturverschiebung der Reaktion mit steigender CO_2 -Konzentration ist jedoch bei allen untersuchten Proben zu verzeichnen. Zusammenfassend variiert die quantitative Gleichgewichtsverschiebung je nach Ofenmehl und dessen Eigenschaften zwischen 50 K bis zu 80 K im Maximum. Im Gegensatz zum Calciumcarbonat gelingt es, die Ofenmehle auch bei maximaler CO_2 -Konzentration vollständig zu entsäuern. Dieser Umstand ist den zeitgleich zu der Entstehung des Calciumoxids einsetzenden Folgereaktionen zu den Klinkerphasen (vergl. Tabelle 3–1) geschuldet. Die durch die Klinkerphasenbildung freiwerdende Wärme beschleunigt die stark en-

dotherme Entsäuerung. Einen weiteren Faktor für die unterschiedlichen Verläufe von Ofenmehl und reinem Carbonat bildet der Umstand der geringeren Bindungsstärken des Kalksteins im Ofenmehl aufgrund der gewachsenen Struktur und den darin enthaltenen Fehlstellen.

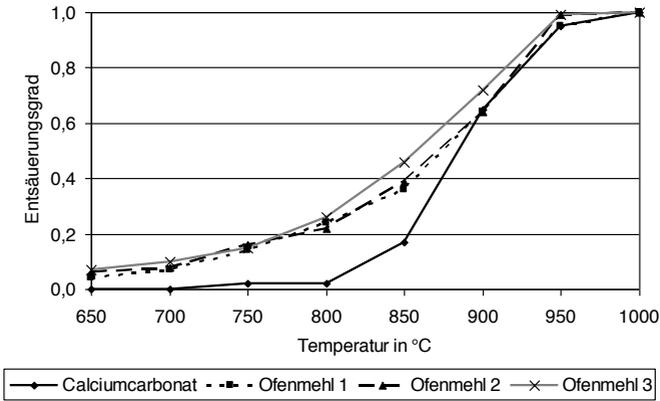


Bild 4-4 Vergleich der Entsäuerungsverläufe der Ofenmehle (charakterisiert in Tabelle 4-1 bis Tabelle 4-3) und reinem Calciumcarbonat bei einem CO₂-Partialdruck von 0,2 bar

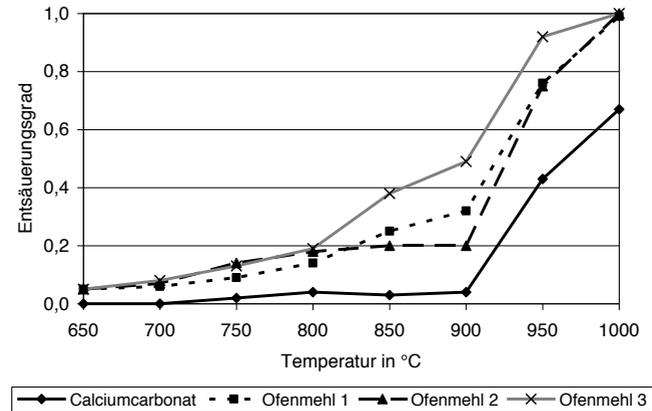


Bild 4-5 Vergleich der Entsäuerungsverläufe der Ofenmehle und reinem Calciumcarbonat bei einem CO₂-Partialdruck von 0,97 bar

Ausschlaggebend für die Sensibilität der Carbonatdissoziation der verschiedenen Ofenmehle auf den CO₂-Partialdruck sind die Materialeigenschaften. Die Quelle der unterschiedlichen Empfindlichkeit der Ofenmehle auf den CO₂-Partialdruck kann dabei weder in der Zusammensetzung (Anteil MgO, C_{organisch}) noch in der Kalksteinart (Anteil Dolomit) gefunden werden. Der Einfluss der mechanischen Eigenschaften (spezifische Oberfläche, Korngrößenverteilung) und die daraus resultierende Beeinflussung des Stoff- sowie Wärmetransports wurden durch

lange Verweilzeiten minimiert. Die Homogenität der Reaktanden der Weiterreaktion zu den Klinkerphasen, im Speziellen die von Calciumoxid- und Siliciumoxid-Partikeln, erwies sich hingen als ein bestimmender Faktor, da deren Bildung in einer Phasengrenzflächenreaktion stattfindet. Der Transport der Reaktanden zu ihrem Reaktionsort ist im Allgemeinen langsamer als die chemischen Reaktionsschritte, wodurch die Reaktion diffusionsgesteuert ist [Gri-85]. Je höher die Homogenität der Quarz- und Kalksteinkomponenten, desto leichter kann die Folgereaktion ablaufen. Wird einem Ofenmehl zur Erhöhung des Silikatmoduls Quarzsand zugemahlen, hängt die Reaktion stark von der Korngröße und der Lage der Körner zueinander ab. Bei einem Kalkmergel, dem natürlichen Gemisch, ist die Reaktion durch den Verwachsungsgrad der Siliciumoxidanteile und der Calciumoxidanteile gesteuert. Der Einfluss des CO_2 -Gehaltes in der Materialumgebung auf die Dissoziationsreaktion nimmt wesentlich mit steigendem Verwachsungsgrad der Kristallite ab.

4.3.2 Ermittlung von Reaktionsparametern zur Modellimplementierung

Aufbauend auf diesen experimentellen Ergebnissen werden im Folgenden die Reaktionsparameter zur Implementierung in das Prozessmodell bestimmt. Im ersten Schritt wurden die Gleichgewichtstemperaturen in Abhängigkeit vom CO_2 -Partialdruck aus den experimentell ermittelten Entsäuerungskurven grafisch ermittelt. Bild 4–6 und Bild 4–7 zeigen diese Methode über Ausgleichsgeraden exemplarisch für das Calciumcarbonat und das Ofenmehl 3.

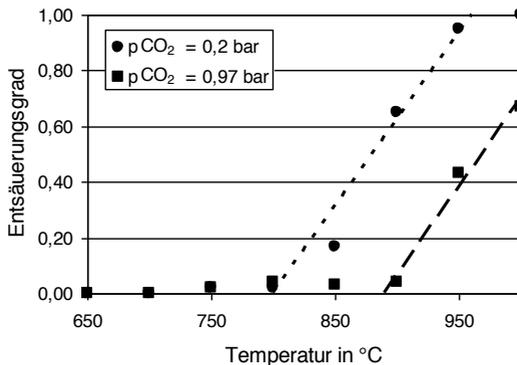


Bild 4–6 Ausgleichsgerade im Entsäuerungsverlauf von Calciumcarbonat

Hierüber können Anfangs- und Endpunkt der Reaktion identifiziert werden. Beim Vergleich der beiden Abbildungen fällt das unterschiedliche Steigungsmaß der Ausgleichsgeraden auf, welches in der Bestimmung der Reaktionsparameter noch von Relevanz sein wird.

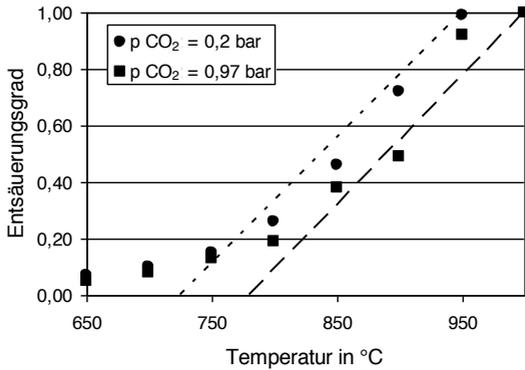


Bild 4-7 Ausgleichsgerade im Entsäuerungsverlauf von Ofenmehl 3

Der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsdruck und -temperatur wird anschließend für jedes getestete Material (siehe Bild 4-8) dargestellt. Infolge der Abhängigkeit der chemischen Gleichgewichtskonstante einzig von der Aktivität des CO₂, auch p_{CO_2}/p_0 , und unter Einbeziehung der van't Hoffschen Regel können aus diesem Diagramm Reaktionsenthalpie sowie -entropie im Gleichgewicht ermittelt werden.

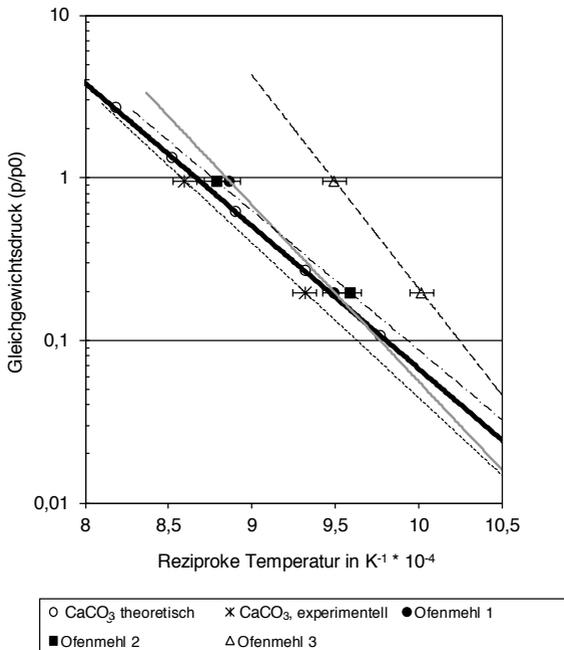


Bild 4-8 Gleichgewichtsdruck als Funktion der Temperatur für die unterschiedlichen Ofenmehltypen

Unter Berücksichtigung folgender Gleichung zur Beschreibung der dargestellten Geraden wird die Grafik ausgewertet (siehe Tabelle 4–7).

$$\frac{P}{P_0} = A \cdot \exp(-B \cdot x) \quad \text{mit} \quad x = \frac{10^{-4}}{T} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

- $\frac{P}{P_0}$ CO₂-Partialdruck im Verhältnis des Umgebungsdruckes
T Temperatur in Kelvin
A Y-Achsenabschnitt aus Diagramm in Bild 4–8
B Steigungsmaß aus Diagramm in Bild 4–8

Tabelle 4–7 Funktionen aus der grafischen Auswertung

	CaCO ₃ , theo.	CaCO ₃ , exp.	OM 1	OM 2	OM 3
A	4*10 ⁷	1*10 ⁸	4*10 ⁹	3*10 ⁷	3*10 ¹²
B	2,0207	2,1893	2,5006	1,9728	3,0170

Aus der Steigung ergibt sich durch Division durch die ideale Gaskonstante R die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und aus Wert A die molare Reaktionsentropie $\Delta_R S$ (Tabelle 4–8) wie folgt:

$$\Delta_R H = B \cdot R \cdot 10^4 \quad \text{Gleichung 4-2}$$

$$\Delta_R S = \ln A \cdot R \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Die ermittelten Reaktionsenthalpien liegen im Bereich der Literaturwerte zwischen 140 und 250 kJ/mol [Kup-85]. Sie unterscheiden sich zwischen den getesteten Materialien, da jedes Klinkerrohmehl aufgrund seiner Eigenschaften (Struktur, Herkunft, Fehlstellen etc.) eine eigene Reaktionsenthalpie sowie eine Gleichgewichtsdruck-Temperatur-Funktion aufweist.

Tabelle 4–8 Reaktionsenthalpie und -entropie der Ofenmehltypen

	CaCO ₃ , theo.	CaCO ₃ , exp.	OM 1	OM 2	OM 3
$\Delta_R H$ in kJ/mol	168,0	182,0 \pm_{-44}^{+10}	207,9 \pm_{-38}^{+52}	164,0 \pm_{-80}^{+24}	250,8 \pm_{-82}^{+52}
$\Delta_R S$ in J/(mol*K)	145,5	153,2 \pm_{-44}^{+22}	183,8 \pm_{-35}^{+55}	143,1 \pm_{-35}^{+22}	238,9 \pm_{-87}^{+58}

Aus der Steigung wird sichtbar, dass Ofenmehl 3 mehr Energie pro mol CaCO₃ zugeführt werden muss, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Es ist dabei darauf hinzuweisen, dass die Abweichung (\pm) bei der Enthalpiebestimmung (aus Fehlerbalken) von Ofenmehl 3 am größten ist. Anhand der Entropie wird deutlich, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass eine Reaktion abläuft. Mit der zugeführten Wärme der einsetzenden Klinkerphasenbildung wird die Entropie erhöht, weshalb mit Ausnahme des Ofenmehls 2 alle Mehle einen höheren Wert annehmen als das Calciumcarbonat.

Die freie Enthalpie $\Delta_R G$ zeigt an, ob die Reaktion spontan abläuft. Sie lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad \text{Gleichung 4-4}$$

Tabelle 4-9 Freie Enthalpie der Ofenmehltypen in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur in °C	Freie Enthalpie in kJ/mol				
	CaCO ₃ , theo.	CaCO ₃ , exp.	OM 1	OM 2	OM 3
750	19,15	25,30	19,87	17,63	6,44
850	4,60	9,98	1,49	3,32	-17,45
950	-9,95	-5,34	-16,89	-10,99	-41,34

Bei hohen Temperaturen wird der Entropieterm bestimmend für das Vorzeichen der freien Enthalpie. Sind die Werte negativ, läuft die Reaktion spontan ab. Tabelle 4-9 zeigt die berechneten Werte für drei Temperaturen auf. Danach läuft die Reaktion bei Ofenmehl 3, wie auch experimentell bestätigt, resultierend aus seinem ausschlaggebenden Entropieterm im relevanten Temperaturbereich der Zersetzung am frühesten ab.

Aus diesen ermittelten Werten lässt sich die mathematische Beschreibung des Umsatzes für die Prozessmodellierung ableiten und somit die Verzögerung der Entsäuerungsreaktion berücksichtigen.

4.4 Einfluss auf die Klinkerphasenbildung

Grundsätzlich ist bekannt, dass sich die Klinkerqualität deutlich durch die Abkühlgeschwindigkeit beeinflussen lässt (vgl. Kapitel 3.2). Da im Normalfall mit Umgebungsluft gekühlt wird, war eine Fragestellung bislang jedoch unerheblich, nämlich, ob durch das Kühlen in CO₂-reicher Atmosphäre Rekarbonatisierung oder Veränderung des Klinkergefüges einsetzen kann.

Frühere Studien zeigten zudem, dass der Klinkerbrand besonders durch eine reduzierende Ofenatmosphäre beeinträchtigt wird. In [Syl-79] wurde gezeigt, dass auch die Zementeigenschaften von Klinkern, die unter CO₂-Atmosphäre hergestellt wurden, von dem Referenzzement abweichen können. Allerdings zeigten sich im Gefüge kaum Unterschiede zwischen luftgebranntem Klinker und neutral (unter CO₂-Atmosphäre) gebranntem Klinker. Hauptaugenmerk von Syllas Studien lag auf dem reduzierenden Brennen und unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten. Die Kühlbedingungen in der vorliegenden Arbeit wurden konstant gehalten. Dieses beinhaltet die Kühldauer, den spezifischen Kühlgasstrom sowie die Kühlfläche. Allerdings wurde die Atmosphärenzusammensetzung im Gegensatz zu den vorherigen Studien variiert.

In Vorversuchen wurden die Auswirkungen des Klinkerbrands sowie die Kühlung unter CO₂-haltiger Atmosphäre mittels der für die Calcinationsversuche genutzten Ofenmehle getestet. Erste Folgerungen dieses Effekts wurden anhand von mikroskopischen und röntgendiffraktometrischen Untersuchungen diskutiert. Um eine qualitative Aussage zu machen, wurden zunächst die Ofenmehle 2 und 3, die in ihren Eigenschaften und auch im Calcinationsverhalten die größten Unterschiede aufwiesen, betrachtet. Der Laborreferenzklinker (unter Luftatmosphäre

gebrannt und gekühlt) wurde mit Laborbränden und -kühlungen unter 100%iger CO₂-Atmosphäre verglichen. Um mögliche Unterschiede in den Zwischenphasen zu erfassen, wurden ebenfalls teilgebrannte Proben bei 1050 °C bei den jeweiligen Atmosphären entnommen. Zudem war es möglich, den hergestellten Laborklinker aus Ofenmehl 2 mit dem entsprechenden Werksklinker zu vergleichen, um somit den Bezug zum realen Brand herzustellen und die Güte der Laborklinker zu beurteilen. Infolge der fehlenden Brennstoffaschen eignen sich diese Klinker allerdings nicht, um die Zementeigenschaften zu bewerten.

Aufbauend auf den beschriebenen Vorversuchen wurden weitere Laboruntersuchungen an den in Kapitel 4.1.2.2 charakterisierten fünf synthetischen Klinkerserien durchgeführt, um aus Sicht aller möglichen Einflussfaktoren (z.B. unterschiedliche Phasenzusammensetzungen) die Produktqualität unter Oxyfuel-Bedingungen umfassend zu untersuchen. Die Serien umfassen jeweils die oben in der Messmatrix beschriebenen Kombinationen von Brenn- und Kühlatmosphären. Hierfür wurden im ersten Schritt wie bei den Vorversuchen chemisch-mineralogische Untersuchungen an den gebrannten Klinkern durchgeführt. Die aus diesen Klinkern hergestellten Zemente wurden anschließend hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie dem Erstarrungsverhalten, der Reaktivität sowie der Festigkeitsentwicklung untersucht.

4.4.1 Chemische Zusammensetzung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse der erzeugten Klinker zeigte sowohl bei den Vorversuchen an den realen Ofenmehlen als auch bei den Versuchen mit synthetischer Rohmischung eine ausgezeichnete Übereinstimmung der jeweiligen chemischen Zusammensetzungen innerhalb einer Materialgruppe (vgl. Tabelle A–2). Hierdurch konnte eine gute Homogenität der Rohmaterialmischung und der Granalien bewiesen werden. Chemisch bedingte Verfälschungen der Beobachtungen insbesondere im Hinblick auf die Veränderung der Klinkerphasenzusammensetzung im Vergleich der Laborklinker untereinander wurden somit ausgeschlossen.

Zudem wurde keine Divergenz der Moduli zwischen den hergestellten Klinkern und den berechneten Zusammensetzungen festgestellt (Tabelle A–3). Eine leichte Abweichung bei den Alkaligehalten von den berechneten Werten war aufgrund von Verdampfung im Laborofen zu beobachten. Dieser Sachverhalt zeigt allerdings keinen systematischen Zusammenhang mit den Brenn- oder Kühlbedingungen.

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse zeigen, dass sich die bei 1450 °C unter verschiedenen Atmosphären gebrannten Proben aus den Ofenmehlen sowie die synthetischen Klinker innerhalb ihrer Materialgruppe praktisch nicht voneinander unterscheiden. Calcit wurde nicht identifiziert, so dass dies den Schluss zulässt, dass die Kühlung mit CO₂ keine Rekarbonatisierung des Freikalks bewirkt.

4.4.2 Mineralogische Zusammensetzung

Die Untersuchung der Klinkerphasenzusammensetzung innerhalb der Vorversuche wurden in zwei Brandstufen bis 1050 °C und bis 1450 °C durchgeführt. Um Unterschiede im Reaktionsverlauf, die durch die CO₂-haltige Brenn-atmosphäre induziert werden könnten, sichtbar zu machen, wurde zunächst Stufe 1 (bis 1050 °C) betrachtet.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bei unter 1050 °C gebrannten Proben wurden deutliche Unterschiede im Brenngrad der dafür verwendeten Ofenmehle festgestellt (siehe Anhang: Tabelle A–4). Die Entsäuerung des Calcits sowie die Reaktion des Freikalks mit Quarz zu Belit ist in den Proben aus dem Ofenmehl 3 deutlich weiter fortgeschritten als in den Proben aus dem Ofenmehl 2. Dieser Sachverhalt zeigte sich schon in den Calcinationsversuchen aufgrund des Verwachsungsgrades. Die Unterschiede zwischen den Bränden an Luft und bei 100 % CO₂ sind dagegen sehr gering. In allen bei 1050 °C gebrannten Laborklinkern wurden Übergangsphasen identifiziert, die in den vollständig gebrannten Klinkern nicht enthalten sind (Mayenit, Gehlenit, Wollastonit). Calcium-Spurrit (2(2CaO·SiO₂)·CaCO₃) konnte in keiner Probe nachgewiesen werden. Dieses bildet sich bekanntermaßen unter hohem CO₂-Partialdruck aus C₃S bei Temperaturen um 900 °C und ist in Ansatzringen im Drehrohrofen zu finden [Loc-00]. Ofenmehl 3 weist im Brand bis zur Stufe 1 (1050 °C) zudem einen höheren Wert am kubischen als orthorhombischem Tricalciumaluminat auf. Diese Änderung der Symmetrie von kubisch zu orthorhombisch kann im Einbau von Alkalien in das Kristallgitter des C₃A begründet liegen. In kubischer Form kann das Kristallgitter mehr Fremdionen (Fe²⁺, Mg²⁺, Si⁴⁺, etc.) aufnehmen. Das Verhältnis der C₃A-Formen kippt allerdings beim fertigen Brand in Stufe 2 zu Gunsten des orthorhombischen. Da dieses sowohl beim Standardbrand als auch beim Brand unter 100%iger CO₂-Atmosphäre sichtbar ist, besteht kaum Einfluss der Atmosphäre auf das Einbindeverhalten von Alkalien. Die in Stufe 2 bei 1450 °C unter verschiedenen Bedingungen gesinterten Ofenmehle unterscheiden sich in ihrer mineralogischen Zusammensetzung nur unwesentlich (Tabelle A–5). Aus den Vorversuchen konnte daher geschlossen werden, dass die mineralogische Zusammensetzung und auch der Verlauf der Klinkerphasenbildung nicht signifikant durch die CO₂-haltige Atmosphäre beeinflussen lässt. Aus oben genannten Gründen wurden weitere Untersuchungen an synthetischen Klinkern durchgeführt, die im Folgenden näher beschrieben sind.

Bild 4–9 und Bild 4–10 zeigen jeweils das Röntgenbeugungsdiffraktogramm der synthetisch hergestellten Klinkerserien 1 und 4 (übrige Ergebnisse im Anhang: Bild B–3 bis Bild B–5). Hieraus wird ersichtlich, dass die detektierten Phasen unabhängig von den Herstellungsbedingungen deckungsgleich sind. Die quantitative Auswertung (siehe Anhang Tabelle A–6) bestätigt diese Aussage, da der Unterschied zwischen den Phasenverteilungen der unterschiedlich hergestellten Klinker unter 1 M.-% beträgt. Das Verhältnis von Alit zu Belit war insbesondere bei Klinker 2 und 4 beim Oxyfuel-Brand leicht zu Gunsten des Alits verschoben. Die übrigen Klinkerserien weisen keine solche Verschiebung auf. Daher konnte darauf geschlossen werden, dass anders als beim reduzierenden Brennen der Alit unter CO₂-Atmosphäre aufgrund eines Einbaus von Fe²⁺-Ionen in das Kristallgitter nicht zerfällt. Zudem liegen keine signifikanten Verschiebungen zwischen C₄AF und C₃A vor.

Durch die Auswahl der unterschiedlichen synthetischen Klinkerzusammensetzungen unterscheiden sich die Anteile der jeweiligen Phasen zwischen den Klinkerserien. Die C₃A- und C₃S-Phasen und die unterschiedlich hohen Anteile dieser Phasen in den einzelnen Klinkerserien geben dabei Auskunft über die Reaktivität und die Zementeigenschaften.

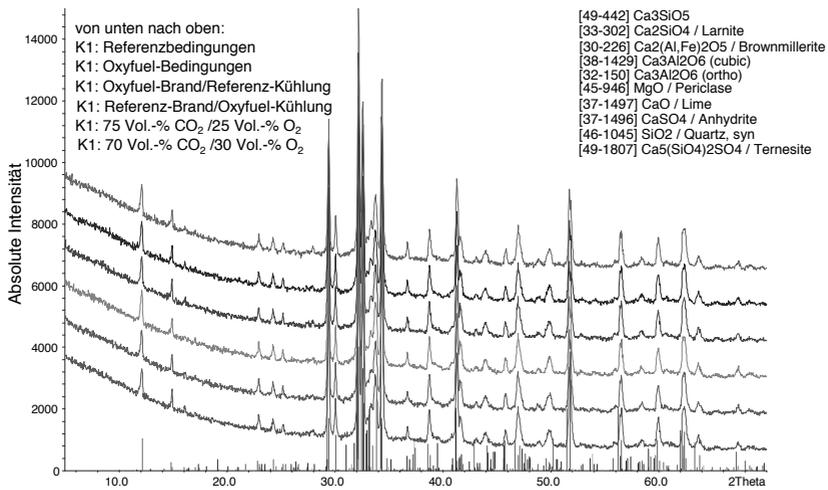


Bild 4-9 Röntgenbeugungsdiffraktometrie der Klinkerserie 1

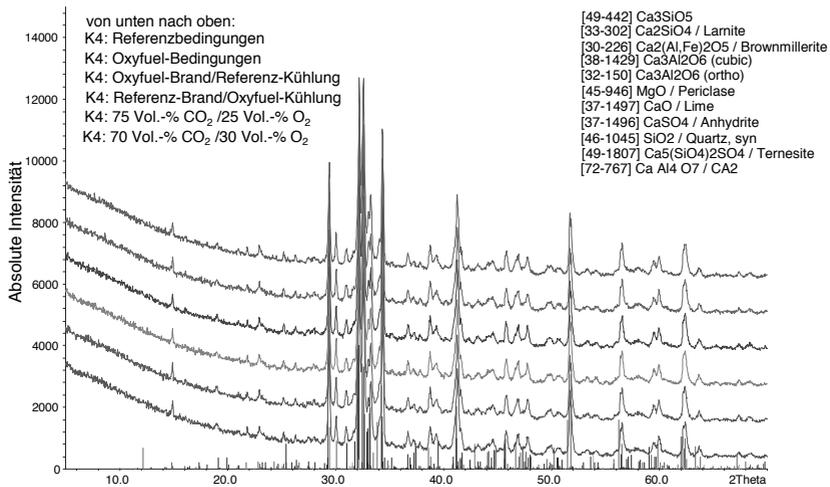


Bild 4-10 Röntgenbeugungsdiffraktometrie der Klinkerserie 4

4.4.3 Mikroskopische Gefügezusammensetzung

Mittels der mikroskopischen Gefügebetrachtung können Rückschlüsse auf die Bedingungen, unter denen die Klinkerphasen sich gebildet haben, gezogen werden. Besonders die Ausbildung und Verteilung der Klinkerverbindungen und ihrer Verwachsungen – insgesamt das Gefüge – gibt Aufschluss über die Bedingungen beim Brennen und Köhlen des Klinkers.

Basierend auf den vorherigen Analysen wurden daher ausgewählte Proben der synthetischen Klinker mikroskopisch untersucht. Beispielhaft für die Klinkerserien (Aufnahmen im Anhang: Bild B-10 bis Bild B-17) wurden die Gefügeaufnahmen des Klinkers 2 unter Referenz- (Bild 4-11) und Oxyfuel-Bedingungen (Bild 4-12) näher betrachtet.

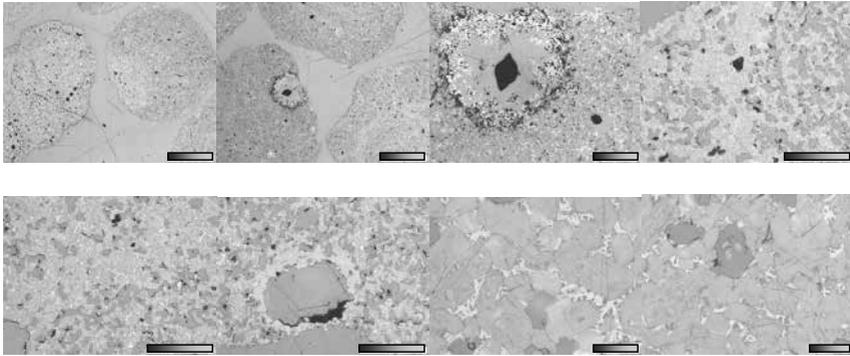


Bild 4-11 Gefügeaufnahmen des Referenzklinkers 2 (obere Reihe links zwei Bilder Maßstab: 1 mm, übrige Bilder im Maßstab 0,02 mm)

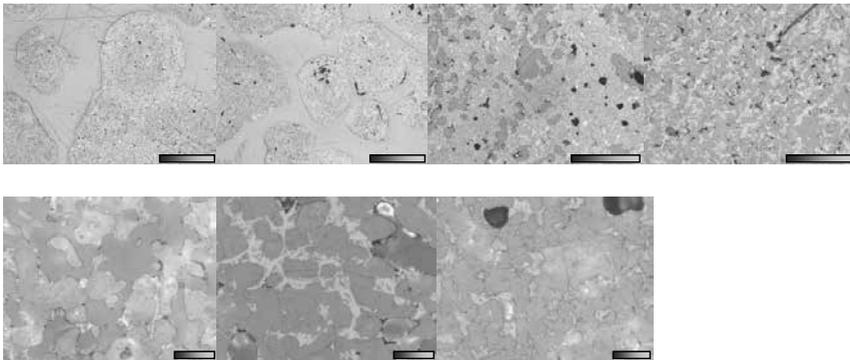


Bild 4-12 Gefügeaufnahmen der Oxyfuel-Klinkers 2 (obere Reihe links zwei Bilder Maßstab: 1 mm, übrige Bilder im Maßstab 0,02 mm)

Makroskopisch waren im Anschliff kugelige Granalien mit in der Regel durchgängigem (harzgefülltem), feinporigem Porenraum und einer homogenen Erscheinung zu sehen. Es existieren nur wenige dichter gebrannte Bereiche mit offenen Poren. In dem Alit-reichen Klinker liegt der Alit zumeist idiomorph und sehr scharfkantig vor, der lediglich im Kontakt zum Aluminat Korrosionsmarken aufweist. Belit ist gleichmäßig verteilt oder als Relikt im Alit vorhanden und selten in Begleitung von Freikalk vorzufinden. Der Grundmassegehalt ist niedrig und enthält mehr C_4AF als C_3A . Das Aluminat ist leistenförmig ausgebildet (orthorhombisch). Zudem wurde eine leichte lokale Ferritanreicherung ausgemacht. Beide Klinker – sowohl aus Referenz wie auch

aus Oxyfuel-Herstellung – zeigen sehr ähnliche Gefüge. Dennoch erscheint die Differenzierung der Grundmasse des Oxyfuel-Klinkers tendenziell etwas geringer auszufallen [Pie-11]. Dieses spräche für ein effektiveres Kühlen unter Oxyfuel-Bedingungen. Obwohl die Kühlbedingungen konstant gehalten wurden, kann dieser Effekt aufgrund der veränderten Stoffwerte des Gases auftreten.

Bezogen auf alle Klinkerserien gleichen die Granalien der präparierten Proben sich im Wesentlichen in Gefüge und Phasenzusammensetzung unabhängig von der Atmosphäre, unter der die Klinker hergestellt wurden. Daraus konnte auf konstante Granulier- und Brennbedingungen bei der Laborklinkerherstellung geschlossen werden. Insbesondere bei den Klinkerserien 1 und 4 wurden keine Unterschiede zwischen den beiden Kühl- und Brennbedingungen festgestellt.

4.4.4 Eigenschaften des Laborklinkers im Vergleich zum technischen Klinker

Beim direkten Vergleich der unter Referenzbedingungen aus dem Ofenmehl 2 gebrannten Laborklinkerprobe und dem technischen Klinker aus dem entsprechenden Zementwerk wurden deutliche Unterschiede in der Phasenzusammensetzung festgestellt.

Tabelle 4-10 Vergleich der Klinkerphasenzusammensetzung von Laborklinker und Werksklinker aus demselben Ofenmehl

Parameter	Laborklinker aus Ofenmehl 2	Klinker aus Werk 2
Alit, Ca_3SiO_5	64,3	68,9
Belit, Ca_2SiO_4	10,2	10,3
C3A (kub), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	3,1	6,3
C3A (orh), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	7,1	5,2
Brownmillerit, $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$	7,1	6,0
Freikalk, CaO	5,3	0,5
Periklas, MgO	2,1	2,4
Arcanit, K_2SO_4	0,8	Spuren
Rückstand nach M/S-Aufschluss	18,8	20,1

Dies ist zum einen auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung (im Labor kein Einbringen von Brennstoffaschen) und zum anderen auf die unterschiedlichen Brennbedingungen im Labor und im Drehofen (statische Bedingungen vs. dynamische Durchmischung; unterschiedliche Gastemperaturen etc.) zurückzuführen. Der Werksklinker zeigt einen deutlich höheren Alitgehalt und einem niedrigeren Freikalkgehalt als der Laborklinker. Verursacht wird der Unterschied des Freikalkgehaltes dadurch, dass der Werksklinker durch den Eintrag an Brennstoffaschen ärmer an Calcium und reicher an Silizium ist. Auch makroskopisch weist der Werksklinker gegenüber dem Laborklinker ein unterschiedliches Aussehen auf, bedingt durch die Herstellungsmethode (Laborklinker aus Granalien) und wie in Bild 4–13 dargestellt. Das mikroskopische Gefüge des technischen Klinkers (Fraktion 2 – 4 mm) zeigt zudem im Mittel ein deutlich homogeneres Gefüge als der Laborklinker. Die Grundmasse des Werksklinkers ähnelt teilweise der des Laborklinkers, dagegen schwanken Porosität und Anteile an Belit- und Freikalknestern.



Bild 4–13 Makroskopisches Aussehen von Werksklinker (links) und Standard-Laborklinker (rechts)

Für die durchgeführten Untersuchungen sind die hergestellten Laborklinker bestens geeignet. Die chemisch-mineralogischen Untersuchungsergebnisse bewiesen eine gute Homogenität der Proben und somit die Herstellung einer auswertbaren Klinkerserie. Nichtsdestotrotz können die Laborklinker allerdings aufgrund der technischen Gegebenheiten dem technischen Klinker nicht im vollen Umfang entsprechen. Für die folgenden Betrachtungen der Zementeigenschaften wurden aufgrund dieser Unterschiede synthetische Klinkerzusammensetzungen verwendet.

4.4.5 Erstarrungsverhalten

Aufgrund der hohen Übereinstimmung der Proben lassen sich von den chemisch-mineralogischen Untersuchungen an den Laborklinkern – wenn überhaupt – nur geringfügige Auswirkungen auf die Zementeigenschaften ableiten. Daher wurden im Folgenden weitere Untersuchungen zu den Zementeigenschaften durchgeführt.

Das Erstarren des Zementleims beruht auf der Bildung wasserhaltiger Verbindungen infolge der Reaktionen (auch Hydratation) zwischen den Zementbestandteilen und dem Anmachwasser [Loc-00]. Aus den verschiedenen Hydratationsprodukten, die die wassergefüllten Hohlräume zwischen den festen Partikeln in unterschiedlicher räumlicher Anordnung ausfüllen, entwickelt sich das Gefüge des Zementsteins und somit dessen Festigkeit. Mittels der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) kann die Entwässerungsreaktion dieser Hydratationsprodukte in den jeweiligen Temperaturbereichen detektiert werden. Die aufgenommenen Ausschläge der Messung erlauben Rückschlüsse auf die Art und Quantität der Produkte. Um einen Eindruck der frühen Reaktion hinsichtlich des Erstarrungsverhaltens zu erhalten, wurde die Hydratation der mit Sulfatträger versetzten Laborklinker (w/z-Wert 0,4) nach drei Stunden abgestoppt. Bild 4–14 und Bild 4–15 zeigen repräsentativ für die Versuchsreihe die DSC-Messung für eine Hydratation von Zementen hergestellt unter Referenz- sowie Oxyfuel Bedingungen. Die Messungen der übrigen Proben sind im Anhang unter Bild B–6 bis Bild B–9 abgebildet. Die Zementserienbezeichnung erfolgt dabei analog den Klinkerserienbezeichnungen.

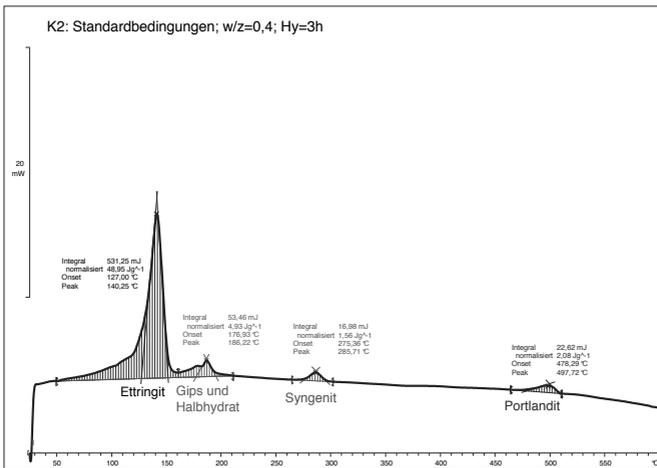


Bild 4–14 DSC-Messung des hydratisierten Zements aus Klinker 2, gebrannt und gekühlt unter Referenzbedingungen

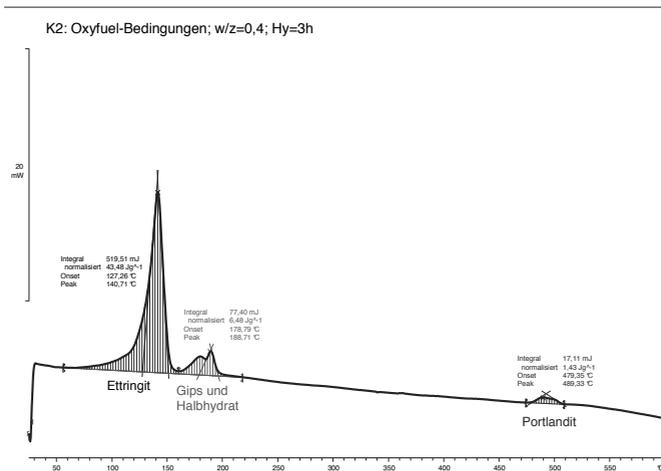


Bild 4–15 DSC-Messung des hydratisierten Zements aus Klinker 2, gebrannt und gekühlt unter Oxyfuel-Bedingungen

Innerhalb der jeweiligen Zementserie (hier am Beispiel der Serie 2) zeigen die in Diagrammen aufgezeichneten Messungen in den gleichen Temperaturbereichen vergleichbare Ausschläge (Peaks), die sich geringfügig in ihrer Höhe unterscheiden. Im Temperaturbereich zwischen 125 und 145 °C wurde ein Ausschlag für eine endotherme Reaktion aufgenommen, der als Nachweis für Ettringit zu deuten ist. Ettringit bildet eine lange nadelförmige Struktur aus und trägt damit zur frühen Erstarrung bei. Die quantitative Auswertung der Messung des Ettringit-Gehaltes in den hydratisierten Zementserien ist in Tabelle 4–11 dargestellt. Mit Ausnahme von Zementleim 3 sind die Ettringit-Gehalte bei Verwendung der unter Oxyfuel-Bedingungen hergestellten Zemente geringer als die der Referenzherstellung. Da die Röntgenbeugung niedrigere Ettringit-Gehalte nicht untermauert und keine eindeutige Tendenz erkennbar wird, kann dieser Umstand

im Bereich der Messungenauigkeit begründet liegen. Bei reduzierend gebranntem Klinker wurde bisher eine schnellere Erstarrung durch höhere Ettringit-Gehalte beobachtet. Diese Versuchsreihe mit Klinkern aus CO₂-haltiger Atmosphäre bestätigt ein solches Verhalten nicht.

Tabelle 4–11 Ettringit-Gehalte von hydratisierten Zementen aus unter Referenz- und Oxyfuel-Bedingungen hergestellten Laborklinkern

Zement-bezeichnung	Ettringit-Gehalt in M.-%		delta
	Standard-Bedingungen	Oxyfuel-Bedingungen	
1	8,4	7,8	-0,6
2	7,2	6,4	-0,8
3	8,6	8,8	+0,2
4	10,9	9,8	-1,1
5	7,2	6,9	-0,3

Der Ausschlag im Temperaturbereich 170 bis 190 °C kennzeichnet die Entwässerung von sekundärem Gips und Halbhydrat, welches während der frühen Hydratation bei einem Überangebot an leicht löslichem Sulfat entsteht. Der Bedarf an gelöstem Sulfat kann auf den Gehalt und die Reaktivität des C₃A zurückgeführt werden. Da der Sulfatträger (Mischung aus Anhydrit und Halbhydrat) konstant mit 3 % dem Klinkermehl hinzugefügt und nicht abgestimmt auf die jeweilige Klinkerzusammensetzung optimiert wurde, ist der Ausschlag zwischen den Klinkermehlen unterschiedlich deutlich ausgeprägt.

Calciumhydroxid wird im Bereich zwischen 480 und 520 °C nachgewiesen. Eine Abhängigkeit des Gehaltes von der Brennatmosfera bei der Herstellung der Klinker wurde nicht festgestellt.

Das Thermogramm zeigt bei einigen Proben zudem eine weitere Phase, Syngenit, im Temperaturbereich von 280 bis 290 °C. Syngenit (K₂Ca(SO₄)₂ • H₂O) entsteht im Regelfall bei der Hydratation von alkalireichen Zementen. Aufgrund der langen leistenförmigen Struktur erstarrt der Zementleim scheinbar schneller, wodurch die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt wird. Insbesondere die hydratisierten Zementproben 1 und 2 weisen Syngenit auf, obwohl Zementleim 1 sehr arm an Kalium ist. Die weiteren Proben beinhalten kleinere Gehalte unter 0,5 M.-%. Von größerer Bedeutung ist die Tatsache, dass sich dieses Hydratationsprodukt lediglich oder vermehrt in den Proben aus Referenzherstellung formiert. Als Nachweis dieser These wurde die Phasenzusammensetzung des hydratisierten Systems nochmals mittels Röntgenbeugung analysiert (Bild 4–16). Mit Ausnahme von Freikalk, Periklas und Arcanit wurden alle ursprünglichen Phasen wiederentdeckt. Das Auftreten von Syngenit konnte zudem in der Standardprobe bestätigt werden (insbesondere bei 9,3, 28,2 und 31,3 °2 theta).

Eine mögliche Erklärung für das alleinige Auftreten des Syngenits in Referenzproben kann die Bindung des Kaliums sein. Es wurde angenommen, dass das Kalium mit dem Kohlendioxid aus der stark angereicherten Atmosphäre bei Oxyfuel-Bedingungen zu Karbonaten reagiert und somit dem Sulfat nicht länger als Reaktionspartner zur Verfügung steht. Ein dezidiertes Beweis für diese Annahme, nämlich das Kaliumkarbonat, konnte aufgrund der geringen Mengen im Röntgendiffraktogramm nicht ausfindig gemacht werden, da der Peak vor dem Hintergrundrauschen nicht zu identifizieren ist. Zugunsten dieser These sprechen die marginal erhöhten CO₂-Gehalte in den Oxyfuel-Proben im Vergleich zu den Referenzproben.

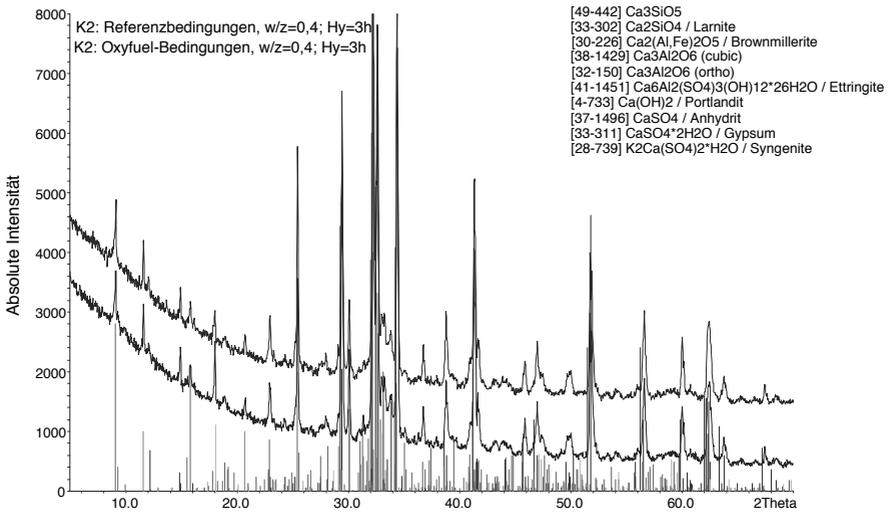


Bild 4–16 Röntgenbeugungsdiffraktometrie des hydratisierten Systems (Klinkermehl 2)

Aus den aufgezeigten minimalen Unterschieden nach 3h Hydratation lässt sich bestenfalls eine leichte Verzögerung der Erstarrung bei Proben, die unter Oxyfuel-Bedingungen hergestellt wurden, ableiten. Diese Feststellung widerspricht jedoch den Aussagen von [Syl-79], wobei dieser in seiner Studie lediglich Luft für die Klinkerkühlung benutzte. Es ist daher anzunehmen, dass die abweichenden Ergebnisse hauptsächlich aus der Kühlung mittels CO₂-angereicherter Atmosphäre resultieren.

Zudem können Aussagen über die Reaktivität und damit verbunden über die Festigkeitsentwicklung des Zements anhand der Messung der frei werdenden Wärme durch die exotherme Hydratationsreaktion getroffen werden. Als Zusammenhang lässt sich daher Folgendes darstellen: Je mehr Hydratationswärme in einem Zeitintervall freigesetzt wird, umso mehr Hydratationsprodukte entwickeln sich und eine Erhärtung setzt ein.

In Bild 4–17 sind die Messungen der Hydratationswärme innerhalb von 48 Stunden für jede Zementleimsorte unter Referenz-, Oxyfuel- und gemischten Bedingungen (Kühlung und Brand) aufgezeigt. Die Fehlerbalken in den Diagrammen zeigen dabei die Abweichungen der Wiederholungstests an.

Generell befinden sich alle getesteten Materialien unter allen Brenn- und Kühlbedingungen im Rahmen der normalen Hydratationswärmeentwicklung und somit ebenfalls der Frühfestigkeitsentwicklung. Im Einklang mit den jeweiligen Klinkerzusammensetzungen, speziell des C₃S- und C₃A-Gehaltes, fallen die Messwerte für die verschiedenen Zemente unterschiedlich hoch aus. Insbesondere Zement 4 weist einen geringen Alitgehalt auf, weshalb die Reaktivität geringer ist.

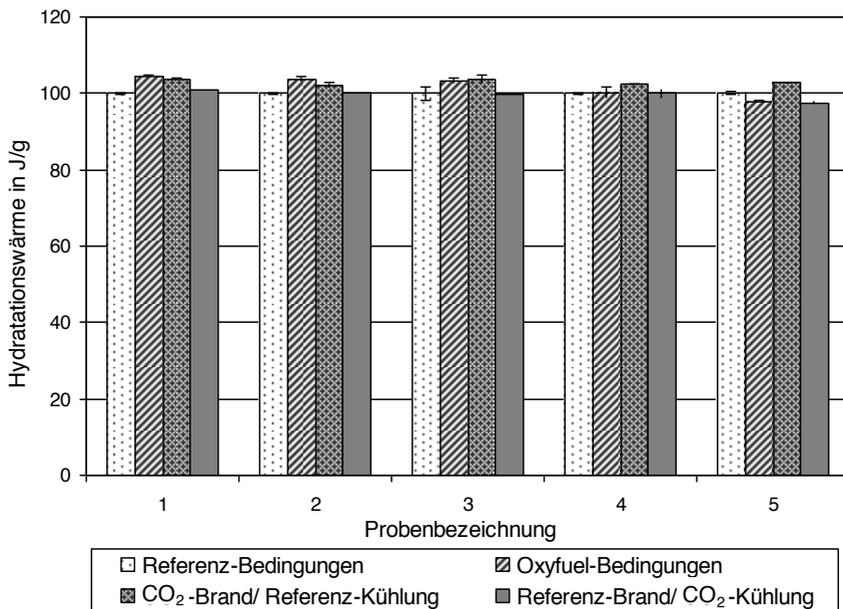


Bild 4-17 Messung der Hydratationswärme nach 48 Stunden

Die Messungen an den Zementproben 1 bis 3 ergaben vergleichbare Abweichungen zwischen den Referenz- und Oxyfuel-Bedingungen. Proben 4 und 5 weisen keinen systematischen Einfluss auf; wobei Zement 4 sogar besonders wenig durch die Atmosphäre bei der Herstellung beeinflusst zu sein scheint. Der Zement 1 zeigt die geringsten Abweichungen der Wiederholungsbestimmungen (Fehlerbalken) und somit den signifikantesten Ausschlag.

Das Bild 4-18 beinhaltet alle Messungen mit dem jeweiligen Referenzwert als 100%-Basis. Gemittelt über alle Zemente weisen die Proben aus der gesamten Oxyfuel-Herstellung sowie aus dem Oxyfuel-Brand höhere Werte in der Hydratationswärme auf als die Referenzprobe. Die Kühlung unter CO₂-Bedingungen mit einer vorherigen thermischen Behandlung unter Referenz-Bedingungen zeigt keine signifikante Auswirkung und unter Einbeziehung der Abweichung ähnliche Eigenschaften wie der Referenzzement. Den entscheidenden Einfluss lässt somit der Klinkerbrand unter CO₂-Atmosphäre erkennen. Insbesondere Zement 1 als eisenreichster reagiert am deutlichsten und Zement 4 mit einer eisenarmen Zusammensetzung (vergleiche Bild 4-1) signalisiert die geringsten Auswirkungen. In Anlehnung an das Verhalten unter reduzierendem Brennen kann ein Grund für die schnellere Erhärtung ein höherer C₃A-Gehalt sein. Dieser Umstand liegt in der Bindungsform des Eisens begründet. Steht dieses nur bivalent zur Verfügung, bildet sich weniger C₄AF und folglich mehr C₃A. Die Röntgenbeugung liefert hierfür allerdings keine eindeutigen Hinweise in der Klinkerphasenverteilung (ebenfalls bezüglich orthorhombischen und kubischen C₃A). Zudem müsste in der Brennatmosfera zum Teil CO enthalten sein, um das Eisen zu reduzieren. Unter bestimmten Bedingungen ist dieses durch das Boudouard-Gleichgewicht zwischen CO₂ und CO durchaus möglich. Ein Zusammenhang ist dementsprechend möglich, allerdings zu gering, um eindeutig nachgewiesen zu werden.

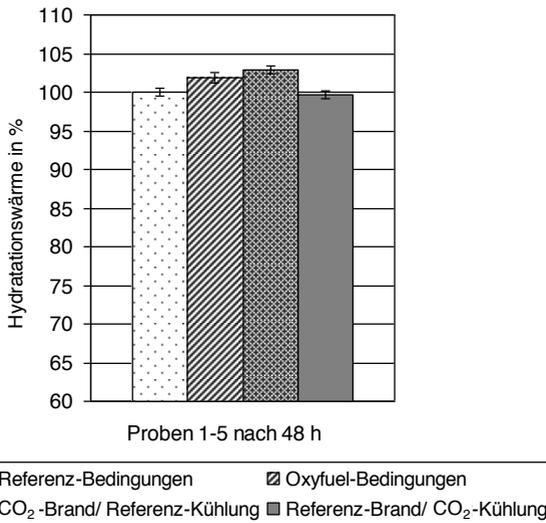


Bild 4-18 Normierte Auswertung der Hydrationswärme nach 48 Stunden bezogen auf den Referenzwert als 100 %

4.4.6 Druckfestigkeitsentwicklung

Des Weiteren wurde die Druckfestigkeit anhand von Miniprismen, die unter definierten Bedingungen 2 und 28 Tage gelagert wurden, bestimmt. Eine visuelle Prüfung der Prismen ergab keine Farbunterschiede, die durch bivalentes Eisen verursacht sein könnten (Bild 4-19).



Bild 4-19 Miniprismen für die Festigkeitsuntersuchungen

Bild 4-20 zeigt die grafische Auswertung der Druckfestigkeitsmessung. Es konnten bei der 2-Tage-Frühfestigkeit von allen Zementserien mit Ausnahme von Zementprobe 2 (Referenz-

bedingungen) ähnliche Tendenzen der Herstellungsarten dokumentiert werden. In den überwiegenden Fällen ist die Referenzprobe weniger belastbar als die unter CO₂-Bedingungen gebrannten Proben. Die Kühlung hat keinen merklichen Einfluss auf die Frühfestigkeit. Dieser Sachverhalt bestätigt die Aussagen der Hydratationswärmemessung nach 48 h. Die Unterschiede zwischen den Proben verschiedener Herstellungsarten sind dort zwar geringer ausgeprägt, allerdings sind die Abweichungen der Wiederholungstests (Fehlerbalken) bei den Festigkeitsuntersuchungen ebenfalls größer.

Bei der Messung der 28-Tage-Festigkeit wird bei keiner Probenserie ein übereinstimmender Trend mit einer anderen Probenart erkennbar. Einzig auffällig sind die erhöhten Festigkeiten bei Zementen, deren Klinker unter CO₂-Atmosphäre gekühlt wurden.

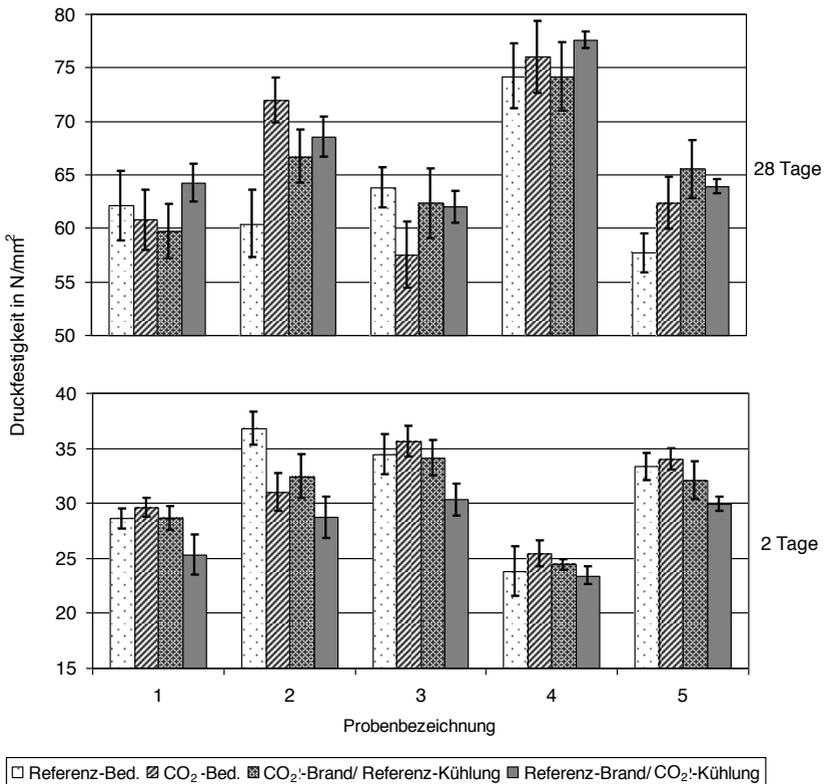


Bild 4-20 Bestimmung der 2- und 28-Tage-Festigkeit

Im Hinblick auf die Röntgenbeugungsanalyse wird bei einigen Proben (besonders Probenserie 2) eine leichte Verschiebung des Alit/Belit-Verhältnisses sichtbar. Durch den Oxyfuel-Brand weisen die Proben marginal mehr C₃S auf. Das Verhältnis kippt bei Proben mit Oxyfuel-Kühlung ein wenig mehr zu Gunsten des Belits. Dies bestätigt die normierte Auswertung über alle Proben (Bild 4-21). Die Proben aus CO₂-Kühlung entwickeln zwar geringere Frühfestigkeit

ten, aber höhere Endfestigkeiten. Die Streuung der Mehrfachbestimmungen weist jedoch eine hohe Spreizung auf, so dass bei der 28-Tage-Festigkeit kein systematischer Trend erkennbar ist.

Geschlussfolgert aus den höheren Gehalten an C_3S , wird dieses scheinbar geringfügig durch die Oxyfuel-Bedingungen mit den hohen CO_2 -Gehalten während des Klinkerbrandes stabilisiert. Im Umkehrschluss wird zum Zerfall, der durch Fe^{2+} -Ionen begünstigt wird, somit nicht beigetragen.

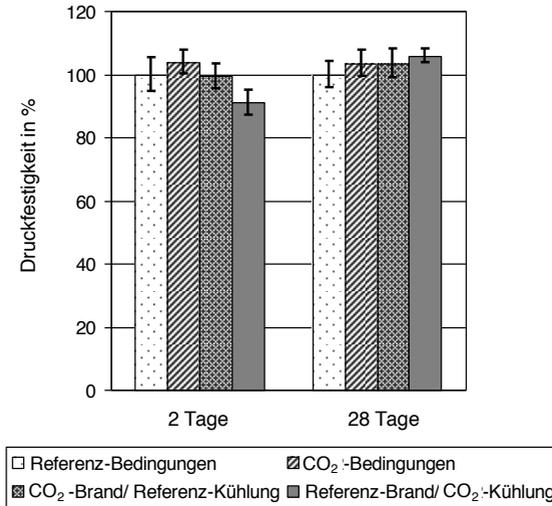


Bild 4-21 Normierte Auswertung der 2- und 28-Tage-Festigkeit bezogen auf den Referenzwert als 100 %

4.4.7 Schlussfolgerung

Insgesamt ist bei den durchgeführten Analysen, weder röntgendiffraktometrisch noch mikroskopisch, ein auf den CO_2 -Gehalt in der Brenn-/Kühlatmosphäre zurückzuführender Trend erkennbar. Vielmehr werden kaum nennswerte Unterschiede erkennbar, die in den verwendeten Rohstoffen selbst oder im Versuchsaufbau verursacht liegen. Beispielsweise stellen sich die aus der chemischen Analyse berechneten Phasenzusammensetzungen nach Bogue in der Praxis meist nicht ein, da das thermodynamische Gleichgewicht (von Sinterung und Kristallisation) unter realen Bedingungen in einer Ofenanlage nicht erreicht wird. So können Verunreinigungen, Nester oder auch Unterschiede in der Feinheit zu abweichenden Phasenzusammensetzungen führen. Geringe Abweichungen im Ablauf der Kühlung können zur Stabilisierung oder zum Zerfall der Alitphase führen. Mikroskopisch konnten keine zerfallenden Alitkörner ausgemacht werden, die auf ein reduzierendes Brennen hinweisen würden. Auch wurde unter dem Mikroskop kein Calcit auffindig gemacht, das auf eine Rekarbonatisierung des Freikalks während der Kühlung hinweisen würde. Aus der röntgendiffraktometrischen Untersuchung wurden somit keine signifikanten Unterschiede in den Klinkerphasenzusammensetzungen ausgemacht, die die Klinkerqualität beeinträchtigen könnten.

Zusammenfassend wurden ebenfalls keine signifikant negativen Einflüsse auf die Zementeigenschaften, die die Qualität beeinträchtigen könnten, ermittelt. Frühere Studien zeigten bei ausreichend guter Kühlung bereits wenig Unterschiede [Syl-95]. Aufgrund der geringfügig verbesserten Kühlung des Klinkers durch CO₂ (durch dessen erhöhte spezifische Wärmekapazität im Vergleich zu N₂) sind mögliche Auswirkungen auf die Phasenbildung noch unerheblicher. Speziell der eisenärmste Klinker weist die geringsten Auswirkungen auf die Zementeigenschaften auf, was auf eine geringfügige Beeinflussung der Bindungsform des Eisens und seiner Wirkung auf die Klinkerphasenzusammensetzung hinweist. Mögliche betriebstechnische Auswirkungen durch eine verlängerte Vorkühlzone können in den Laboruntersuchungen nicht beurteilt werden. Dieser Sachverhalt findet allerdings in den nachfolgenden Prozesssimulationen Beachtung.

5 Grundkonzept und energetische Aspekte der Oxyfuel-Anlagenschaltung

Die Ausstattung eines Zementklinkerbrennprozesses mit der Oxyfuel-Technik birgt viele zusätzliche Freiheitsgrade in der Wahl der Komponenten und der Anlagenschaltungen. Andererseits können die konventionellen Schaltungen, insbesondere im Hinblick auf den Verbundbetrieb mit der Rohmühle, nicht ohne Modifikationen übernommen werden. Bei der Entwicklung einer geeigneten Anlagenschaltung wurde bei den hier beschriebenen Untersuchungen von der etablierten Technologie nach dem heutigen Stand der Technik ausgegangen, d.h. Drehrohfen, Rostkühler, Calcinator mit Tertiärluftleitung und Zyklonvorwärmer. Zusätzlich müssen für die Zementindustrie fremde Aggregate, wie die Luftzerlegungsanlage (LZA) und die CO₂-Aufbereitungsanlage (CPU), auf dem Werksgelände Platz finden.

5.1 Anlagenkonzept eines Zementwerkes im Oxyfuel-Betrieb

Zur Anwendung der Oxyfuel-Technologie auf den Zementklinkerbrennprozess wurden verschiedene Konzepte in Betracht gezogen. Ausschlaggebend für die Festlegung auf ein adäquates Konzept waren Gesichtspunkte wie eine hohe Abtrennrate und die möglichst effiziente Nutzung von Abwärme als Prozesswärme oder zur Verstromung.

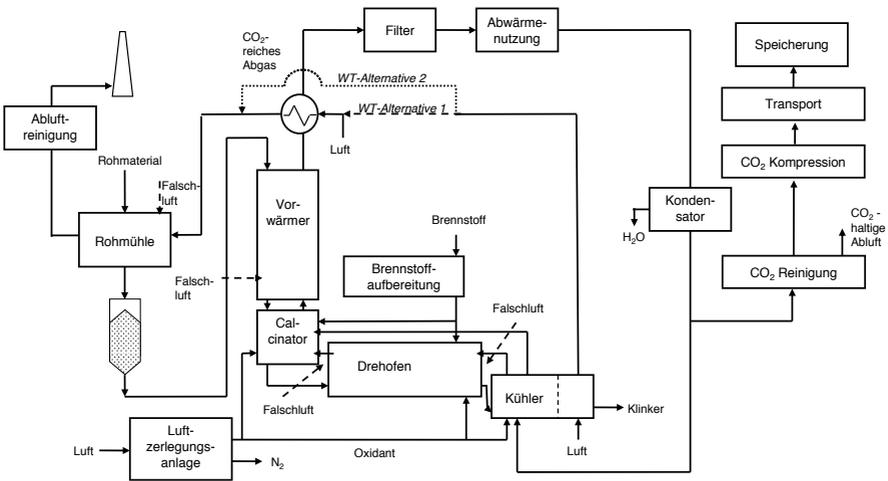


Bild 5-1 Blockfließbild eines Oxyfuel-Zementwerkes erweitert nach [ECR-12]

Die Anwendung der Oxyfuel-Technik auf die gesamte Ofenanlage hat zur Folge, dass das CO₂ fast komplett im Kreislauf aufgefangen werden kann und somit die Abtrennrate überwiegend nur noch von der Leistungsfähigkeit der CO₂-Aufbereitungsanlage begrenzt wird. Bild 5-1 zeigt dieses Schema in einem Blockfließbild auf. Das CO₂-reiche Abgas der Drehofenanlage, vormalig Rohgas genannt, wird teils im Kreislauf dem Kühler als Prozessgas wieder zugeführt und andererseits 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 exter-

ner Wärmetauscher wird benötigt, um die Abwärmenutzung zu optimieren (Erläuterungen zur Strömungsführung in Alternative 1 und 2 finden sich in Kapitel 5.2.1). Der notwendige Verbrennungssauerstoff wird von einer Luftzerlegungsanlage in Form eines sauerstoffreichen Oxidants bezogen.

Folgende Punkte unterscheiden das Konzept maßgeblich von der herkömmlichen Anlagenschaltung:

- **Luftzerlegungsanlage (LZA):** Anstelle von Umgebungsluft wird ein hochangereichertes Sauerstoffgemisch aus der Luftzerlegungsanlage (im Weiteren Oxidant genannt) zu den zwei Brennstellen der Calcinator- und Hauptfeuerung als sogenannte Primärluft (Brennerluft) und zur Erzeugung eines Gasgemisches aus Sauerstoff und rezirkuliertem Abgas zum Klinkerkühler gefördert.
- **Abgasrezirkulation:** Zur notwendigen Aufkonzentrierung des CO₂ wird das Abgas rück- und somit im Kreis geführt. Das den Vorwärmer verlassende Abgas durchläuft dabei verschiedene Behandlungsschritte. Abwärme wird zur Steigerung der Energieeffizienz je nach den spezifischen Anforderungen der Ofenanlage durch unterschiedliche Aggregate wie einem Wärmetauscher (Alternative 1 oder 2) oder einem Abhitzekessel zurückgewonnen. In weiteren Schritten wird das Abgas entstaubt (< 10 mg/Nm³) und entfeuchtet. Anschließend wird dieses gekühlte und aufbereitete Gas dem Prozess durch den Kühler wieder zugegeben.
- **Zweistufiger Klinkerkühler:** Im Kühler wird ein Teil der Wärme vom heißen Klinker durch ein Gasgemisch (im Normalfall Luft) rekuperiert und als Oxidationsmittel dem Ofen (Sekundärluft) und dem Calcinator (Tertiärluft) zugeführt. Ein herkömmlicher Kühler ist für die Anforderung der Kühlung mit rezirkuliertem Abgas nicht gänzlich geeignet. Zum einen darf keine CO₂-haltige Abluft entstehen und zum anderen wäre der Klinker durch die bloße Rekuperationsluft nicht ausreichend gekühlt. Ein luftbetriebener Kühler mit anschließender Wärmerückgewinnung des Kühlerabluftstroms durch das zurückgeführte Abgas wäre denkbar. Die Energieeffizienz wäre hiervon zwangsweise negativ beeinflusst, da sich zu dem Klinkerkühlerwirkungsgrad noch der Wirkungsgrad des Wärmetauschers addieren würde. Als am energetisch sinnvollsten wurde daher die Teilung des Kühlers angesehen. Die erste Stufe wird mit genau der für den Prozess als Sekundär- und Tertiärluft benötigten Gasmenge aus einer Mischung von rezirkuliertem Abgas und mit Sauerstoff von der LZA bedient. Die zweite Stufe, in die im Idealfall kein CO₂ eindringen darf, wird mit Umgebungsluft betrieben. Grundsätzlich werden Varianten von zweistufigen Rostkühlern für verschiedene Anwendungen in Zementwerken bereits genutzt. In [Ecr-12] wurde aufgezeigt, dass verschiedene Kühlerarten für die speziellen Anforderungen der Dichtigkeit im Oxyfuel-Betrieb geeignet sind. Eine vielversprechende Lösung des Dichtungsproblems erwies die Einbringung von Hitzeschildern. Ein Gasaustausch zwischen den Stufen kann infolge der Druckunterschiede lediglich von der CO₂-haltigen ersten Stufe durch das Klinkerbett in die zweite erfolgen, so dass die Kühlerabluft maximal 0,5 Vol.-% CO₂ aufweist. Dieses Maß an Leckage wurde auch bei den Modellrechnungen verwendet.
- **CO₂-Aufbereitungsanlage:** Abhängig von der Auslegung der Anlage wird ein Teil des Abgasvolumenstroms nicht rückgeführt, sondern zur Speicherung abgetrennt. Falschluff-

einbrüche in die Anlage sowie die Verbrennung der übrigen Brennstoffbestandteile neben Kohlenstoff bewirken, dass das entstehende Abgas nicht ausschließlich aus CO_2 , O_2 und H_2O besteht, sondern ebenfalls gewisse Anteile an Verunreinigungen wie N_2 , SO_2 , Ar etc. enthält. In einer Aufbereitungsanlage wird das Abgas daher von den Verunreinigungen bis zu einem gewissen Grad befreit und für den Transport komprimiert (Funktionsweise siehe Kapitel 3.3.2.4). CO_2 wird in dieser Anlage durch Temperatur- und Druckänderungen verflüssigt, während die restlichen Gasbestandteile an die Umgebung abgegeben werden. Dieser Abluftstrom enthält gewisse Anteile an CO_2 , da die Trennung nicht vollständig vollzogen werden kann.

Unabhängig davon, wie viel Abgas von der gesamt anfallenden Menge rezirkuliert wird, stellt sich das Gleichgewicht zwischen Abgasgeneration (durch zugeführte Primärluft, Falschluff, Verbrennungsgas und CO_2 aus der Entsäuerung) und abgeführtem Gasstrom ähnlich ein. Die zu behandelnde Abgasmenge und damit verbunden der Energiebedarf der CO_2 -Aufbereitungsanlage wird somit von der Ofenanlagenkapazität bestimmt.

- **Rohmaterialtrocknung:** Im Regelfall wird die im Rohgas und in der Kühlerabluft enthaltene Abwärme zur Trocknung von Rohmaterialien und ggf. Kohle verwendet. Die Integration dieser Trocknung in den Oxyfuel-Betrieb wirft aufgrund der geforderten Dichtigkeit des Prozesses ein Problem auf. Die direkte Nutzung von CO_2 -haltigem Rohgas zur Mahltrocknung würde eine weitgehende Reduzierung des Falschluffeinbruchs in der Rohmühle erforderlich machen, was technisch kaum machbar ist. In der vorgeschlagenen Anlagenschaltung werden daher zwei Wärmequellen für die Rohmaterialtrocknung verwendet: die praktisch CO_2 -freie Abluft aus der zweiten Klinkerkühlerstufe sowie die Enthalpie des CO_2 -reichen Abgases, die mittels eines externen Gas-Gas-Wärmetauscher oberhalb des Vorwärmers gewonnen werden muss. Um den Wärmeaustausch des externen Wärmetauschers zu erhöhen, werden im folgenden Kapitel zwei Alternativen vorgestellt.

Eine weitere Anlagenvariante, bei der nur Teile der Anlagenaggregate im Oxyfuel-Verfahren betrieben werden (im Detail in Kapitel 3.3.2.3) und daher auch „partielle“ Oxyfuel-Technik genannt wird, wurde zudem kurz analysiert. Aufgrund des erhöhten Energiebedarfs, der geringen Abtrennrates und der dennoch nötigen signifikanten Modifikationen an Vorwärmer und Calcinator beim Einsatz des partiellen Konzeptes wurde das oben erläuterte Konzept als erfolgversprechender angesehen. Die partielle Oxyfuel-Technik wurde daher in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

5.2 Energetische Aspekte

Im Hinblick auf die Maximierung der Energieeffizienz nimmt die Komplexität bei einer Oxyfuel-Ofenanlage im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren der Zementklinkerherstellung aufgrund verschiedener Faktoren zu. Zum einen sollte ein CO_2 -angereicherter Gasstrom nicht durch Gasströme anderer Zusammensetzung verdünnt werden. Daher sind die Abwärmequellen von Rohgas und Kühlerabluft separat zu behandeln und über Wärmeverschiebeanlagen aufeinander abzustimmen. Zum anderen wird die Anlage um energieintensive Aggregate wie die Luftzerlegung und die CO_2 -Aufbereitung erweitert. Um den negativen Einfluss auf den elektrischen Energiebedarf abzumildern, sollten diese Aggregate in ein energetisches Konzept miteinbezogen werden.

Aufbauend auf dem oben gezeigten Konzept sollen im Folgenden die verschiedenen Möglichkeiten sowie Grenzen der Abwärmenutzung dargestellt werden. Grundsätzlich gehen zwei Möglichkeiten, Abwärme sinnvoll zu nutzen, in die Überlegung ein: die Rohmaterialtrocknung sowie die Stromerzeugung in einem Abhitzeessel. Prinzipiell bietet der Oxyfuel-Betrieb große Freiheitsgrade, die Abwärmenutzung durch geeignete Wahl der Parameter wie z.B. der Rezirkulationsrate zu beeinflussen. Im Laufe der nachfolgenden Simulationsstudie in Kapitel 6 wurden die genannten Parameter so angepasst, dass jeweils das Optimum für die Energieeffizienz erzielt werden kann. Dieses kann auch dazu führen, dass keine Wärmeverschiebeanlage benötigt wird.

5.2.1 Rohmaterialtrocknung

Die vollständige Abdichtung der Rohmühle gegen Falschlufteinbruch lässt sich wie oben beschrieben durch den Einsatz der Kühlerabluft aus der zweiten Kühlerstufe als Trockenmedium vermeiden. Allerdings reicht in der gewählten Anlagenschaltung deren Energieinhalt nicht allein zur Trocknung der Einsatzstoffe aus. Bild 5-2 zeigt den spezifischen Energiebedarf in $\text{kJ/kg}_{\text{Klinker}}$ für die Mahltrocknung der Rohmaterialien in Abhängigkeit von Rohmaterialfeuchte.

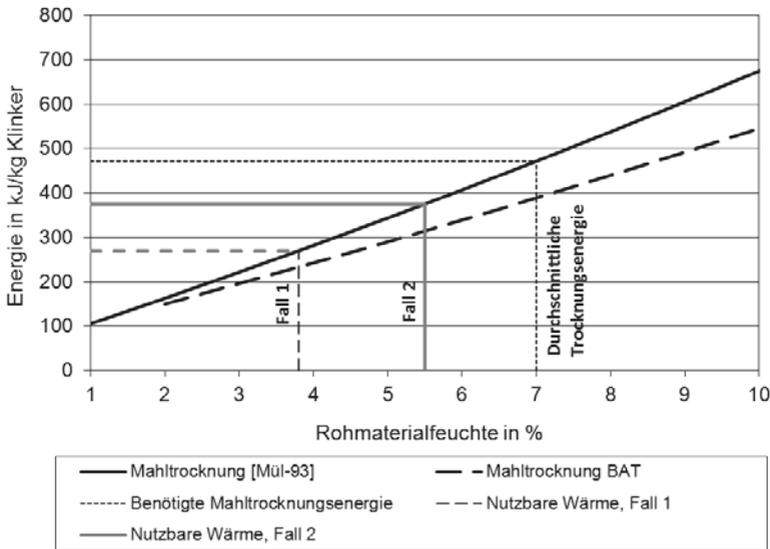


Bild 5-2 Benötigte Trocknungsenergie in Abhängigkeit der Rohmaterialfeuchte

Die Verdampfungsenthalpie von Wasser beträgt $2257 \text{ kJ/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ an einer offenen Oberfläche. In einem Partikelsystem wird allerdings noch zusätzlich Energie zur Trocknung von beispielsweise Zwickel- oder Kapillarwasser benötigt. Zuzüglich fallen für die Trocknung des Materials die Energien zum Aufheizen des Rohmaterials und des Wasserdampfs sowie Verluste durch das Abgas und Strahlung an. Aufgrund der abweichenden Zahlen abhängig vom genutzten Mahlsystem und dessen Effizienz wird ein Bereich zwischen Literaturwerten [Mül-93] und theoretischen

schen Werten [Kle-06] des BREF-Dokuments^o herangezogen. Beide Fälle sind in Bild 5–2 abgebildet und setzen eine Restfeuchte von 1 % voraus.

Hieraus lässt sich ablesen, dass bei einer durchschnittlichen Rohmaterialfeuchte von 8 % und einer Klinkerproduktion von 3.000 t/d die benötigte Wärmeenergie zur Mahltrocknung 390- 470 kJ/kg_{Klinker} bezogen auf eine Restfeuchte von 1 % beträgt. Als Rechenbeispiel markieren die vertikalen/horizontalen Linien die nutzbare Gasenthalpie zur Trocknung oberhalb der Gastemperaturen von 120 °C für verschiedene Fälle (als Basis dient [Mül-93]). In Fall 1 wird diese nutzbare Energie durch die Kühlerabluft (1,04 Nm³_{tr}/kg_{Klinker}) bereitgestellt. Diese wird durch den heißen Klinker auf ca. 280 °C aufgeheizt und beinhaltet somit eine Enthalpie von 270 kJ/kg_{Klinker}. Diese Energie würde gerade den Energiebedarf zur Trocknung von Rohmaterialfeuchten unter 5 % abdecken. Das CO₂-reiche Prozessabgas verlässt den Vorwärmer hingegen bei einem fünfstufigen Zyklonvorwärmer mit Temperaturen um ca. 350 °C (640 kJ/kg_{Klinker}). Durch Hinzufügen eines externen Gas-Gas-Wärmetauschers oberhalb des Vorwärmers wird es möglich, die Kühlerabluft mittels Abgas auf bis zu 320 °C zu erwärmen. Diese zusätzliche Erwärmung ist in Fall 2 berücksichtigt. Die nutzbare Energie steigt somit auf 375 kJ/kg_{Klinker} und weist damit ein Trocknungspotential von maximal 6,5 % Feuchte auf.

Basierend auf diesen Rechenbeispielen wird der externe Wärmetauscher im Folgenden weiter optimiert. Es werden zwei Alternativen nach der Darstellungsart in Bild 5–1 analysiert. Zur Steigerung der rekuperierten Wärme vom CO₂-haltigen Abgasstrom kann der Kühlerabluft vor dem Eintritt in den externen Wärmetauscher Umgebungsluft zugefügt werden (Alternative 1). Der erhöhte Volumenstrom würde zudem aus Gründen des Materialtransports in der Mühle die Mahlung begünstigen. Eine zweite Alternative ist der Betrieb des externen Wärmetauschers nur mit Umgebungsluft auf der kalten Seite, um die Kapazitätsunterschiede zwischen den Medien zu vergrößern. Die Kühlerabluft umgeht dabei den Wärmetauscher und wird anschließend der erwärmten Umgebungsluft zugemischt.

Die Charakteristik beider Optionen in Bezug auf den spezifischen Trocknungsluftstrom (als zugeführte Umgebungsluft) ist in Bild 5–3 dargestellt. Die vollen Linien beziehen sich auf die nutzbare Wärme für die Rohmaterialtrocknung (linke Achse) und die gestrichelten Linien auf die verbleibende Abgasenthalpie (rechte Achse).

Da die Wärmeübergangskoeffizienten durch die Gase festgelegt sind, kann der Wärmeaustausch durch ein höheres Temperaturgefälle ($\Delta T_1 = 120 \text{ K}$ und $\Delta T_2 = 335 \text{ K}$) erhöht werden. Alternative 2 eröffnet bei höherer Zufuhr von Umgebungsluft ab 1,7 Nm³/kg_{Klinker} höhere Rekuperations- und somit Trocknungsleistungen aufgrund der höheren Temperaturdifferenz der Gasströme. Bei den Simulationsberechnungen wird daher auf diese Alternative zurückgegriffen. Das energetische Maximum liegt somit über der herkömmlich genutzten spezifischen Luftmenge zur Mahltrocknung von 1,5 Nm³/kg_{Klinker}.

Trotz dieser Optimierung ist die Wärmeübertragung in Gas-Gas-Wärmetauschern angesichts der geringen Wärmeübergangskoeffizienten (5-35 W/(m²*K)) limitiert. Als Fazit wird daher eine externe Wärmeverschiebeanlage mit einem Thermoöl mit einem höheren Koeffizienten von 75 W/(m²*K) bevorzugt.

⁸ Best Available Techniques Reference

Zudem zeigt Bild 5–3 auf der rechten Achse, dass das CO₂-reiche Abgas unter den gewählten Annahmen noch genügend Energie enthält, um einen Abhitzeessel zur Stromerzeugung kontinuierlich zu betreiben. Dennoch sollte vorzugweise die Abgasenthalpie der Rohmaterialtrocknung zur Verfügung stehen, sollten keine äußeren Gegebenheiten zu einer vermehrten Stromerzeugung drängen. In alle Berechnungen wurden dabei typische Verschmutzungen der Wärmeaustauschflächen durch Staub einbezogen.

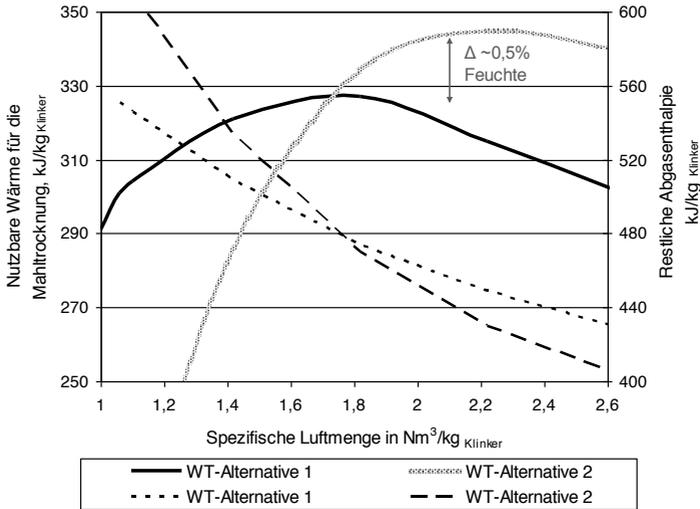


Bild 5–3 Wärmetauschercharakteristik

Zusammenfassend können mithilfe der Optimierung des externen Wärmetauschers durch die reine Prozesswärme ohne Zufueuerung Rohmaterialfeuchten von bis zu 8 % getrocknet werden. Abhängig vom Standort wäre dies für viele, aber nicht für alle Zementwerke ausreichend. Die notwendige zusätzliche Energie zur Trocknung von höheren Rohmaterialfeuchten müsste somit auf eine andere Art aufgebracht werden. Theoretisch berechnet, wird für die Erhöhung der Trocknungsleistung um 2 Prozentpunkte Feuchte im Schnitt 200 kJ/kg Klinker zusätzliche Energie benötigt (berücksichtigt wird die hiervon nutzbare Energie). Für die technische Umsetzung dieser Energieerzeugung wäre ein erdgasbefuerter Heißgaserzeuger denkbar, der allerdings zu zusätzlichen Kosten führen würde. Um die genannte Wärmemenge zu erzeugen, wird eine Menge von ca. 1200 m³/h eines durchschnittlichen Erdgases mit 85 Vol.-% Methan und einem Heizwert von 30 kJ/t erforderlich. Bild 5–4 zeigt zwei Optionen für die Position des Heißgaserzeugers (Brennkammer) auf.

In Option 1 wird das heiße Gas außerhalb des Abtrennungskreislaufes direkt vor der Rohmühle eingespeist. Diese Maßnahme führt allerdings zu direkten unvermeidenden CO₂-Emissionen. Im Verbundbetrieb entstehen somit zwischen 0,007 und 0,01 kg CO₂/kg Klinker zusätzliche Emissionen, die zu einer Reduzierung der absoluten Abtrennrates von 1 % führen würden. Mit der zweiten Methode (Option 2) würde das heiße Gas im Abgaskreislauf entstehen und somit mit zur CO₂-Abscheidung überführt werden. Um eine unterstöchiometrische Verbrennung und die Bildung von Kohlenmonoxid zu vermeiden, muss das Abgas zusätzlich zu dem Sauerstoffüber-

schuss mit Oxidant angereichert werden. Zur Vermeidung von Verunreinigungen mit Stickstoff sind dafür $1,8$ bis $1,9 \text{ m}^3 \text{ O}_2/\text{m}^3 \text{ Brennstoff}$ Oxidant von der Luftzerlegung notwendig. Bedingt durch den Wärmetauscherwirkungsgrad von 75 bis 80% ist jedoch mehr Energie notwendig, um die gleiche Menge an Trocknungsenergie an ihren Bestimmungsort, die Mühle, zu überführen.

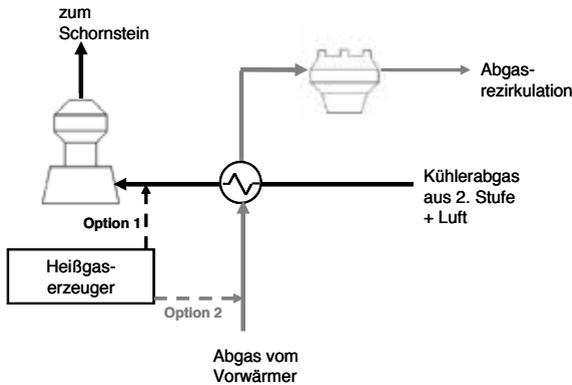


Bild 5–4 Integration eines Heißgas-erzeugers/zusätzliche Brennkammer

Einen weiteren Ansatz bieten konstruktive Maßnahmen wie z.B. die Reduzierung der Zyklonstufen, um so auf Kosten der Anlagenenergieeffizienz die Abgastemperatur zu steigern, wie es bei hohen Rohmaterialfeuchten in Zementwerken bereits üblich ist. Da die zusätzliche Verbrennung von Brennstoffen so in den Ofen verschoben wird, werden die entstehenden CO_2 -Emissionen ebenfalls abgetrennt.

5.2.2 Stromerzeugung mit Abwärme

Zur Deckung des erhöhten elektrischen Energiebedarfs eines Oxyfuel-Zementwerkes kann ein Abhitzeessel zur Stromerzeugung aus Abwärme hinzugefügt werden. Stromerzeugungsprozesse durch Nutzung der Abwärme sind besonders in Asien verbreitet. Die Effizienz eines Abhitzeessels ist durch die Abgastemperaturen begrenzt. Durch Nutzung eines Organic Rankine Cycle (ORC)- oder KALINA-Prozesses können durchschnittlich $12 \text{ kWh}/t_{\text{Klinker}}$ erzeugt werden [CSI-09]. Beide Prozesse bestehen aus Abhitzeessel und Turbinensystem. Im ORC-Prozess wird eine organische Substanz und beim Einsatz des KALINA-Prozesses Ammoniak als Medium im Kreislauf geführt, in beiden Fällen Stoffe, die auch im niedrigen Temperaturbereich verdampfen. Dennoch ist die Effizienz der Umwandlung von thermischer in elektrische Energie auch bei diesen Prozessen auf max. 18 bis 25% begrenzt [Kir-11]. Infolge der Anforderung an einen kontinuierlichen Prozess und damit einen kontinuierlich hohen Enthalpiestrom des Abgases, ist der Einsatz dieser Prozesse nur unter gewissen Bedingungen, die in Kapitel 6.2.1 näher betrachtet werden, einsetzbar.

5.2.3 Generelle Energiebilanz

Eine generelle Energiebilanz für eine Drehofenanlage mit Oxyfuel-Technik nach dem obigen Konzept, die alle relevanten Energieströme umfasst, ist in Bild 5–5 visualisiert. Der Hauptanteil an der Energiezufuhr des Klinkerbrennprozesses wird durch den Brennstoff gedeckt. Daraus entfallen 26% der austretenden Energie aus dem Klinkerbrennprozess auf das zu rezirkulieren-

de Abgas. Diese Energie wird während der Abgasrückführung durch den externen Wärmetaucher, Abhitzekeessel und den Kondensator für den Prozess rückgewonnen oder wird für den Gesamtprozess unwirksam. Auf diese Weise wird das rezirkulierte Abgas auf einem relativ geringen Energielevel dem Brennprozess wieder zugeführt. Gleichermaßen ist der Energiestrom zur CO₂-Aufbereitungsanlage gering, was dem Aggregat unterstützend zugutekommt, da das CO₂ im Gas ohnehin ausgefroren wird. Die Kühlerabluft nimmt bei einer Rezirkulationsrate von 0,56 ca. 10 % des Energieeinsatzes ein. Im anschließenden Wärmetaucher wird dieses Energieniveau durch das rezirkulierte Gas angehoben. Energie kann so innerhalb des Bilanzraumes aus der Abwärme des Klinkerbrennprozesses in dem rezirkulierten Abgas und Kühlerabluft durch die Rohmaterialtrocknung zurückgewonnen werden. Energieverluste entstehen explizit durch die ungenutzte Enthalpie des zur CPU abgetrennten Abgases und durch ungenutzte Energie aus der Rohmaterialtrocknung. Weniger als 10 % des Brennstoffenergieeinsatzes gehen an Wandwärmeverlusten verloren. Die Enthalpie des Prozesswassers aus dem Kondensator und die erzeugte elektrische Energie kann anderweitig innerhalb oder außerhalb des Prozesses genutzt werden.

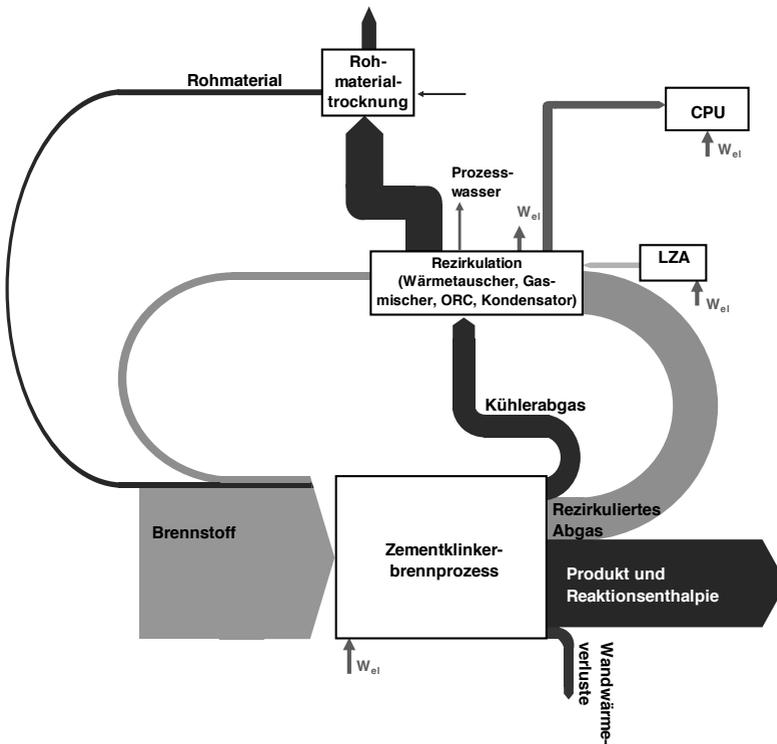


Bild 5-5 Energiebilanz des Klinkerbrennprozesses mit Oxyfuel-Technologie für energetisch relevante Prozessströme (Rezirkulationsrate 0,56)

6 Einfluss des Oxyfuel-Verfahrens auf den Betrieb einer Drehofenanlage

Die Oxyfuel-Technologie hat Veränderungen der Betriebseigenschaften einer Drehrohrofenanlage wie der Gaszusammensetzung der Brennatmosphäre zur Folge. Im Folgenden wird 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 Oxyfuel-Technologie erweitert.

6.1 Methode

Die Prozesssimulation ist eine geeignete Methode, verlässliche Aussagen zur Evaluierung der Auswirkungen einer Zukunftstechnologie wie der Oxyfuel-Technik zu erzeugen. Der Simulation sind zudem kaum Grenzen bei der Wahl von Betriebseinstellungen gesetzt, so dass der sich vom Referenzfall deutlich unterscheidende Oxyfuel-Betrieb mit vertretbarem Aufwand abzubilden ist. Weiterhin können Prozessparameter einsehbar gemacht werden, die durch Messungen nicht erfasst werden könnten.

6.1.1 Mathematisches Modell des Zementklinkerbrennprozesses

Am Forschungsinstitut der Zementindustrie wurde in den vergangenen Jahren ein praxisorientiertes Computermodell des Zementklinkerbrennprozesses entwickelt, mit dem der beschriebene Anlagenbetrieb realistisch nachgebildet werden kann [Loc-02]. Im Kern beschreibt das Modell den Prozess von der Ofenmehlaufgabe bis zum Austritt des Klinkers aus dem Kühler und besteht aus Teilmodellen für die Anlagenkomponenten Vorwärmer, Calcinator, Bypass, Drehrohrofen und Rostkühler. Weiterhin können auch die Anlagenteile des äußeren Kreislaufs, d. h. Verdampfungskühler, Rohmahlanlage und Staubabscheider, einbezogen werden. Alle Einzelmodelle können rechnerisch miteinander verbunden werden (Bild 6–1) und erlauben es, einen stationären Zustand für die gesamte Drehofenanlage zu beschreiben. Aufgrund des modularen Aufbaus können unterschiedliche Anlagenschaltungen vergleichsweise leicht und flexibel rechnerisch nachgebildet werden [Kle-06].

Ebenso können die einzelnen Anlagenteile geometrisch definiert werden, so dass unterschiedliche Anlagengrößen abgebildet werden können. Weitere Vorgaben betreffen die Zusammensetzung und die Massenströme von Roh- und Brennstoffen sowie die Volumenströme der Kühlerzuluft, der Sekundärluft und ggf. der Tertiärluft. Auch der Gasabzug am Ofeneinlauf zur Untersuchung eines Bypasseinflusses kann vorgegeben werden. Die Berechnungen selbst umfassen die Energie- und Stoffbilanzen für die Brenngut-, Staub- und Gasflüsse. Dabei werden neben der Verbrennungsrechnung der Brennstoffe und der Wärmeübertragung auch die relevanten chemisch-mineralogischen Feststoffreaktionen und die Gasphasenreaktionen sowie Gas-Feststoff-Reaktionen berücksichtigt. Als Ergebnis liefern die Berechnungen umfangreiche Prozessgrößen wie Massen- und Volumenströme sowie deren Zusammensetzungen einschließlich der Klinkerzusammensetzung, Gas- und Feststofftemperaturen und Wärmeverluste sowie den spezifischen Energiebedarf zum Brennen des Klinkers. Dabei werden die Einflüsse der Anlagengröße und der Stufenzahl des Wärmetauschers ebenso automatisch berücksichtigt wie der Betrieb eines Bypasses oder veränderte Eigenschaften der Roh- und Brennstoffe [Kle-04]. Eine detaillierte Beschreibung der Modellgrundlagen ist in [Loc-02] und von Modellierungsergebnissen in [Kle-06] wiedergegeben. Im Folgenden werden daher nur die wesentlichsten Modellgrundlagen auf Basis der angegebenen Literatur zitiert.

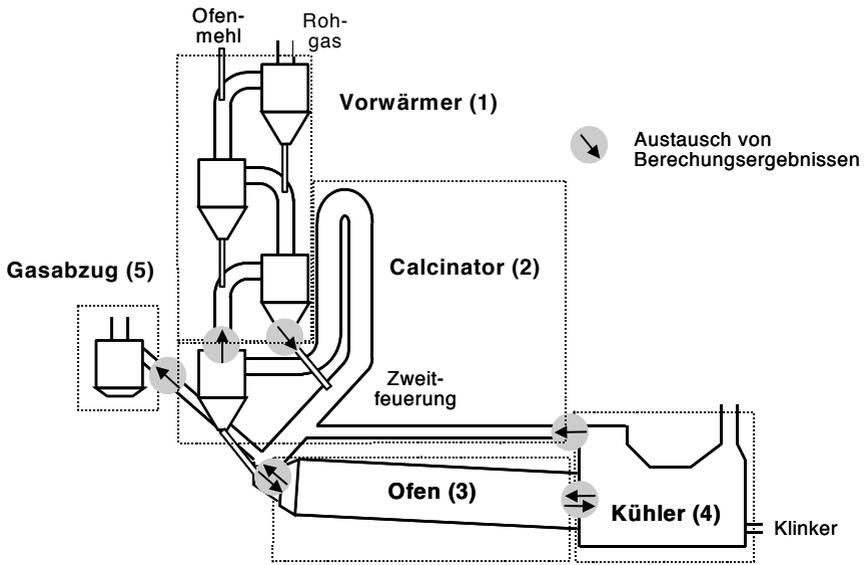


Bild 6-1 Modularer Aufbau des verfahrenstechnischen Prozessmodells in Bilanzräume und Berechnungsreihenfolge [Loc-02]

Im Modell werden die wichtigsten Reaktionen bei der Aufheizung des Rohmehls und der Bildung der Klinkerphasen modelliert.

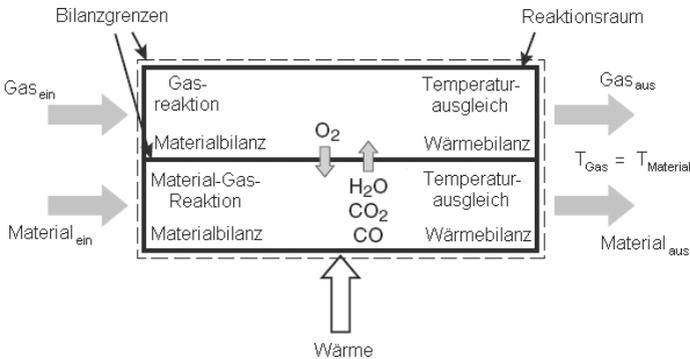


Bild 6-2 Grundoperation Dispergieren von Feststoff im Gas (FG) [Loc-02]

Im Simulationsprogramm werden weiterhin eine Reihe von Grundoperationen wie z.B. Dispergieren von Feststoff im Prozessgas (FG), Aufheizen/Abkühlen eines Feststoffstroms (AF), Mischen zweier Feststoffströme (FF), Aufheizen/Abkühlen eines Gasstroms (AG), Mischen zweier Gasströme (GG) und Verfeuerung von Brennstoffen (V) definiert, die an verschiedenen Stellen der Ofenanlage verfahrenstechnisch ähnlich sind bzw. sich im Vorwärmer, Calcinator, Bypass und Drehofen mehrfach wiederholen. Bild 6-2 zeigt beispielhaft die Grundoperation Dispergieren von Feststoff im Gas.

Für die Berechnungen wird die gesamte Ofenanlage in ca. 1000 Bereiche unterteilt. Der Vorwärmer wird bei den Berechnungen in einzelne Zyklonstufen unterteilt und in jeder Stufe die Vermischung von Gas und Brenngut in verschiedenen Grundoperationen bestimmt. Der Drehofen wird axial in 20 bis 50 Segmente unterteilt, für die jeweils Stoff- und Wärmebilanzen gelöst werden. In jedem Segment treten entsprechend der jeweiligen Fließrichtung Gas, Staub und Brenngut der benachbarten Segmente ein und reagieren miteinander. Dabei kommt es zum Austausch von Energie (z. B. durch Strahlung und Konvektion) und Masse (z. B. durch Entsäuerung), wobei auch die Verfeuerung der Brennstoffe und die Wärmeverluste infolge Wärmeleitung durch Ansatz, Ausmauerung und Stahlmantel berücksichtigt werden. Aufwirbelung von Brenngut durch das Ofengas sowie die Abscheidung von Staub aus dem Ofengas in das Brenngutbett führen zur teilweisen Vermischung beider Stoffströme, die ggf. auch mit Reaktionen verbunden ist. Flammenform und Ausbrandverhalten sind je nach Brennstoff unterschiedlich und beeinflussen das Temperatur- und Konzentrationsprofil der Verbrennungsgase entlang der Ofenachse. Im Modell wird dies mit Hilfe einer rechnerischen Aufteilung der Brennstoffgesamtmenge auf die betroffenen Segmente berücksichtigt. Verbrennungsgase und -wärme werden demnach segmentweise entlang der Ofenachse freigesetzt. So lässt sich der Einsatz von Brennstoffen mit verschiedenem Ausbrandverhalten und unterschiedlicher Zusammensetzung in erster Näherung untersuchen. Die Wärmeübertragung durch Strahlung, Konvektion und Wärmeleitung wird mit den in der Wärmetechnik üblichen, rechnerischen Ansätzen berechnet. Innerhalb eines Segments tauschen Brenngut und Gas Wärme sowohl direkt als auch indirekt aus (siehe Bild 6–3).

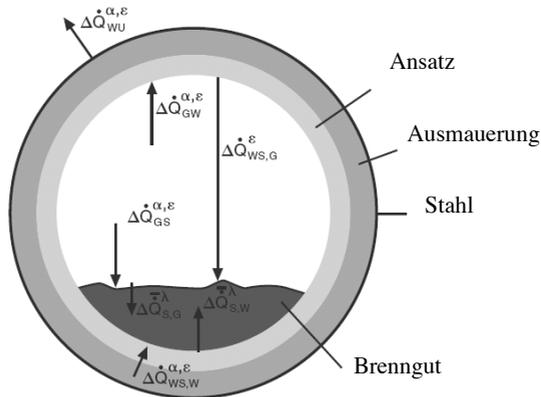


Bild 6–3 Berechnete Wärmeeflüsse innerhalb eines Segments [Loc-02]

Der direkte Austausch an der Oberfläche des Brennguts setzt sich aus einem Konvektions- und einem Strahlungsanteil zusammen. Am indirekten Wärmeaustausch ist die Wand beteiligt. Auch sie wird von den Verbrennungsgasen durch Konvektion und Strahlung erwärmt und gibt einen Teil dieser Wärme an das Brenngut weiter. Hieran ist sowohl die Brenngutoberseite als auch dessen Unterseite beteiligt. Innerhalb eines Segments kann es durch Reaktionen zu einem Massenaustausch zwischen den Stoffflüssen kommen. Hierzu gehört insbesondere die Entsäuerung des Kalksteins, bei der das im CaCO_3 enthaltene CO_2 in das Ofengas übertritt. Darüber hinaus werden im Modell auch Staubflüsse berücksichtigt, denn mit der Sekundärluft wird Staub aus dem Kühler in den Ofen getragen. Er vermischt sich mit der Brennstoffasche und wird je nach

Gasgeschwindigkeit durch den gesamten Ofen in den Vorwärmer bzw. Calcinator transportiert oder aber lagert sich auf dem Brenngut ab. Weiterhin kann durch die Ofengase auch Brenngut aus dem Materialbett verschleppt werden, wenn es durch die Drehbewegung des Ofens aufgewirbelt wird und sich mit dem Staub im Ofengas vermischt.

Für die Berechnung des Klinkerkühlers wird das Klinkerbett des Rostkühlers der Länge und Höhe nach in einzelne Bilanzsegmente unterteilt, die jeweils die gesamte Kühlerbreite abdecken. In der derzeitigen Fassung des Programms wird der Klinkerkühler in 45 Längen- und 6 Höhensegmente aufgeteilt, so dass die Abmessungen eines Segments in Länge, Höhe und Breite ca. $0,5\text{ m} * 0,1\text{ m} * 3,0\text{ m}$ betragen. Jedes Bilanzsegment wird horizontal von Klinker und vertikal von Kühlluft durchströmt (siehe Bild 6-4).

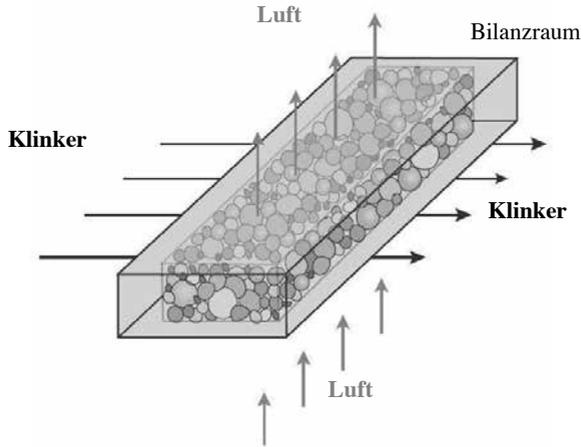


Bild 6-4 Einteilung des Klinkerbetts auf dem Rostkühler in Segmente [Loc-02]

Die Bilanzsegmente sind mit kugelförmigem Klinker unterschiedlicher Korngröße gefüllt, für die eine Kornverteilung vorgegeben wird. Sie ist in der Praxis sowohl von stofflichen als auch von verfahrenstechnischen Bedingungen abhängig, die im Rahmen des Modells jedoch nicht erfasst werden. Im Modell wird zwischen feinem, mittlerem und grobem Klinker unterschieden. Die Bilanz des vollständigen Kühlers beruht auf einer Berechnung sämtlicher Bilanzsegmente, mit der am Kühlereintritt begonnen wird. Für diese Stelle wird angenommen, dass der Zustand des Klinkers über seiner gesamten Schichthöhe dem beim Austritt aus dem Drehrohröfen entspricht. Wärme- und Stoffbilanz des untersten Bilanzsegments können somit berechnet werden, da der Zustand der eintretenden Luft an dieser Stelle dem der Kühlluft entspricht. Mit dem Ergebnis lässt sich auch die Bilanz des nächsten und aller folgenden, untersten Segmente in Fließrichtung des Klinkers berechnen. Der Zustand des eintretenden Klinkers ergibt sich dabei jeweils aus der Berechnung des vorherigen Segments. Die Bilanz des vollständigen Kühlers beruht auf einer Berechnung sämtlicher Bilanzsegmente. [Kle-06; Loc-02]

6.1.2 Modellerweiterung um die Oxyfuel-Komponenten

Aufbauend auf der oben beschriebenen Modellierungsmethode wurde das Modell um diverse Module zur Abbildung des Oxyfuel-Prozesses erweitert. Im Folgenden werden die notwendigen Implementierungen näher beschrieben.

6.1.2.1 Erweiterung der Gaszusammensetzung

Zumeist wird ein Sauerstoffgemisch mit etwa 95 Vol.-% O_2 hergestellt, da eine weitergehende Trennung der Luftbestandteile äußerst energieintensiv ist (siehe Kapitel 3.3.2.4). Während der Luftzerlegung wird aufgrund der ähnlichen Siedepunkte von Argon und Sauerstoff im Oxidant bis zu 3,5 Vol.-% Argon (Vergleich Luft: 0,9 Vol.-%) angereichert. Durch den Sauerstoffbedarf von ca. 0,3- 0,4 $t_{O_2}/t_{Klinker}$ werden somit außergewöhnliche Mengen an Argon in den Prozess eingetragen, so dass das Abgas bis zu 1,5 Vol.-% beinhaltet. Daher wurde Argon als weiteres Element in das Modell implementiert. Dieses geht auf Basis der inerten Eigenschaften zwar keine chemischen Verbindungen ein, es wird jedoch möglich, den Aufwand der Abgasaufbereitung vor der CO_2 -Verdichtung genauer abzuschätzen.

Die Gaseigenschaften wie Dichte, spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Emissionsgrad und kinematische Viskosität von Argon wurden aus [VDI-94] entnommen und dem Quelltext zugefügt. Abhängig von dem Gehalt verändern sich so die Eigenschaften der Gasmischung.

Bild 6–5 und Bild 6–6 zeigen exemplarisch die Abhängigkeit der Stoffwerte (c_p und λ) von der Temperatur für Stickstoff, Argon und Kohlendioxid. Anhand der Wärmekapazität wird der signifikante Unterschied zwischen den Stoffwerten von N_2 und CO_2 deutlich. Dieser Umstand verursacht vornehmlich die Änderungen des Prozesses bei Oxyfuel-Betrieb. Die Stoffwerte des Argons weisen leichte Abweichungen vom Stickstoff auf. Diese führen allerdings nur zu geringfügigen wärmetechnischen Auswirkungen.

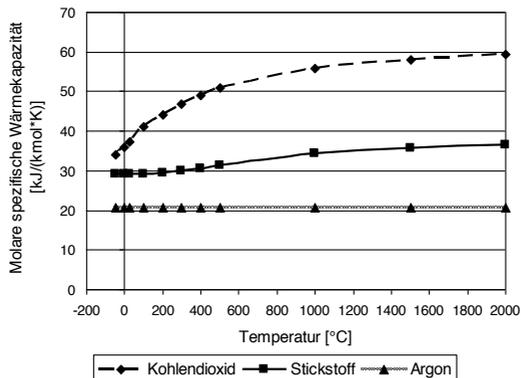


Bild 6–5 Molare spezifische Wärmekapazität (c_p) von CO_2 , N_2 und Ar

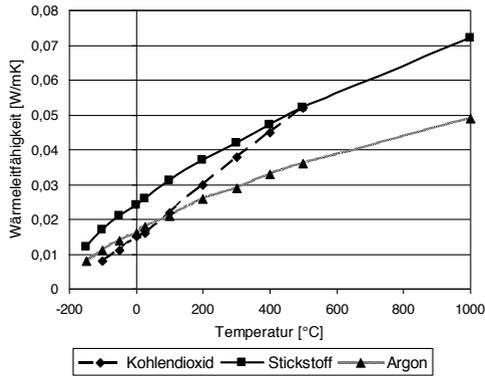


Bild 6-6 Wärmeleitfähigkeit (λ) von CO_2 , N_2 und Ar

6.1.2.2 Abgasrückführung

Der innere Bilanzraum des Prozessmodells bildete bisher den Prozess gaseitig von der Aufgabe der Kühlluft bis zum Rohgas ab. Ein wesentlicher Bestandteil der Oxyfuel-Technik ist die Rückführung der Abgase. Diese Abgasführung sieht wie in Kapitel 5.1 beschrieben gewisse Aggregate zur Nutzung der Abwärme und Reinigung vor. Bild 6-7 illustriert die allgemeine Modellstruktur zuzüglich der neu erstellten Module.

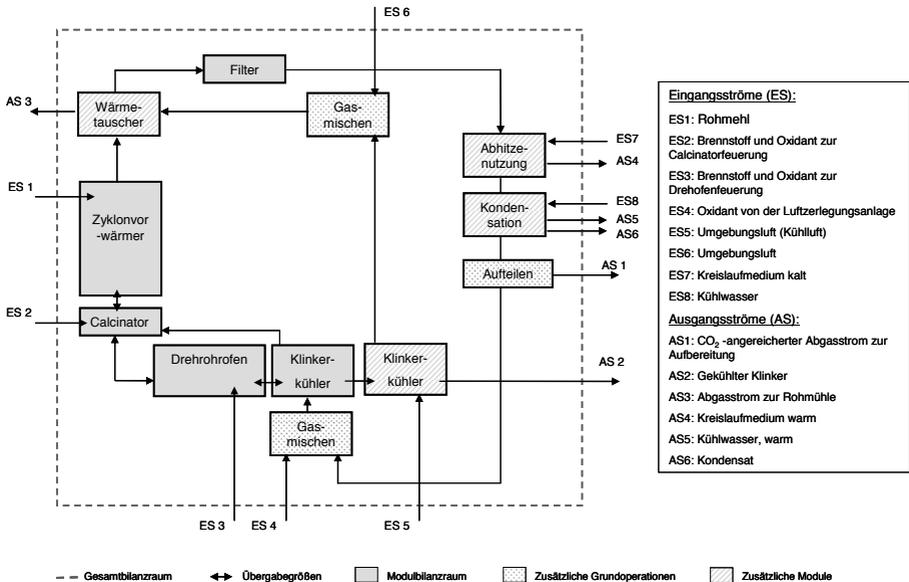


Bild 6-7 Modifikation des Prozessmodells durch ergänzende Module

Insgesamt wurden drei verschiedene Module (Wärmetauscher, Abhitzeessel, Kondensator), die einen Wärmeaustausch zwischen zwei Medien beinhalten, integriert. Diese Module können je nach optimaler Abwärmenutzung oder Fragestellung zu- und abgeschaltet werden. Ein weiteres Modul wurde aufbauend auf der normalen Kühlermodellstruktur als zweite Klinkerkühlerstufe angelegt.

Zudem wurden Grundoperationen, wie sie in Bild 6–2 dargestellt sind, an den bestehenden Modulen festgemacht. Zur Unterstützung der Rohmaterialtrocknung soll der Kühlerabluft über die zusätzliche Grundoperation „Mischen zweier Gasströme“ erwärmte Umgebungsluft zugeführt werden. Des Weiteren wird die gesamte rückgeführte Gasmenge in den ausgeschleusten und den zum Kühler geführten Anteil aufgeteilt. Der letztere Gasanteil wird vor dem Kühler mit dem Oxidanten versetzt. Die hierfür nötige Grundoperation wurde in das Modul des Kühlers integriert.

Die Luftzerlegungsanlage sowie die CO₂-Aufbereitung sind nicht Bestandteil der Modellentwicklung. Der Oxidant wird als Eingangsstrom (ES4) von konstanter Zusammensetzung über die Bilanzgrenze angesehen. Das Abgas zur Aufbereitung und nachfolgendem Transport und Speicherung verlässt den Bilanzraum als Ausgangsstrom (AS1).

Aufgrund der Abgasrückführung wird ein anfänglicher Startwert, der Zustand der Kühlerzuluft, solange verändert, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist und keine Änderung des entstehenden Abgases mehr eintritt.

6.1.2.3 Kühlermodifikation

Die Kühlfläche ist bei der zweistufigen Kühlertechnologie in der realen Umsetzung durch Anwendung verschiedener Mechanismen, wie durch Nutzung eines Zwischenbrechers oder Hitzeschildes, unterteilt und die Stufen gegeneinander abgedichtet. Im Modell setzt sich dieser aus zwei separaten Klinkerrostkühlern zusammen (Bild 6–8). Das Dichtungs- oder Separationsagregat ist dabei unerheblich. Das jeweilige Abmaß der Kühlfläche der Stufen bzw. die Dichtungsposition hängt dabei von der Rekuperationsgasmenge ab.

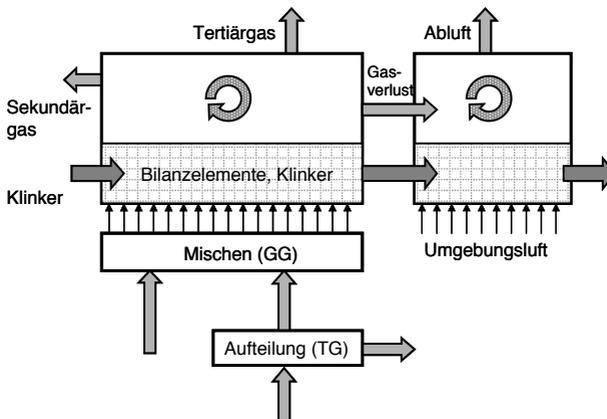


Bild 6–8 Modellstruktur des zweistufigen Klinkerkühlers

Grundsätzlich basiert der Aufbau auf der in Kapitel 6.1.1 vorgestellten Modellstruktur. Das Klinkerbett ist somit in verschiedene Bilanzelemente unterteilt, die nacheinander durchströmt werden. Anders als bei der ursprünglichen Programmierung wird die Kühlluft nicht statisch vorgegeben, sondern es wird ein veränderlicher Strom nach jedem durchlaufenen Iterationsschritt der Berechnung zur Verfügung gestellt. Dieser gilt gaseitig als Startwert, was für die ersten Iterationsschritte einen geeigneten Schätzwert erfordert. Nachdem dieser eingelesen wurde, wird ihm der Oxidant zugemischt. Die Summe dieser beiden Ströme ergibt den gesamten Rekuperationsgasstrom. Nach dem Wärmeaustausch mit dem Klinkerbett wird dieses als Sekundär- und Tertiärgas dem Prozess zugegeben. Eine Abluft entsteht in dieser Stufe nicht.

Wie in [Ecr-12] dargestellt, wird eine absolute Dichtung der beiden Stufen nicht möglich sein. So wird ein kleiner Gasstrom berücksichtigt, der eine einseitige Vermischung von CO₂-haltiger Atmosphäre in die zweite Kühlerstufe zulässt. Diese zweite Stufe ist nach dem ursprünglichen Prinzip modelliert und rechnerisch über den Klinker und den Gasverlust mit der ersten Stufe verbunden. Hier entsteht ausschließlich Abluft.

6.1.2.4 Wärmeverschiebungsanlage

Grundlage für die eingesetzten Wärmetauscher, Kondensatoren und Abhitzekegel zur Effizienzsteigerung bildet die Modellstruktur einer Wärmeverschiebeanlage. Im Folgenden wird das System anhand des Wärmetauschers zwischen den beiden Gasströmen, dem CO₂-reichen Abgasstrom und dem Gasstrom zur Rohmaterialtrocknung, erläutert (siehe Bild 6–9).

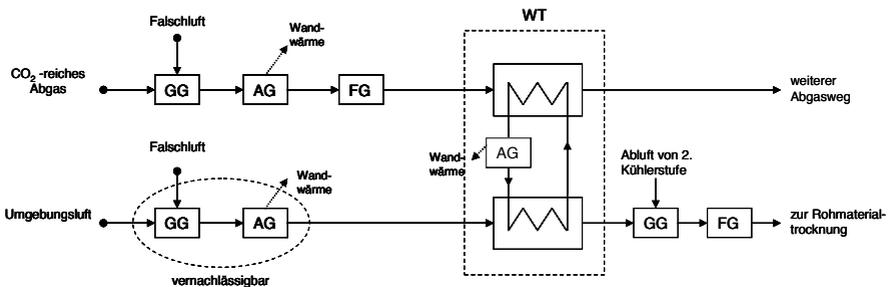


Bild 6–9 Berechnung der Wärmeverschiebeanlage in Grundoperationen

Grundsätzlich beruht die Berechnung wie bei allen Modulen auf der Lösung der Energie- und Massenbilanzen. Die gesamte Berechnung besteht aus zwei Hauptmethoden. Zum einen werden die Grundoperationen der Modellstruktur genutzt und zum anderen kommt das NTU-Verfahren, das die Anzahl der Übertragungseinheiten angibt (Number of Transfer Units), zur Anwendung. Im ersten Schritt werden die jeweilig eintretenden Ströme mit einer definierten Menge an Falschluff in einer Grundoperation (GG) gemischt. Abhängig von der Geometrie bzw. der Oberfläche des Aggregates wird anhand der Temperaturen der Medien eine Verlustwärme an die Umgebung berechnet (AG). Um die bis dahin für die Berechnungen ausschlaggebende Gastemperatur und -eigenschaften und den Staub wieder anzugleichen, wird dieser mittels eines weiteren Operators dispergiert (FG). Für die zugegebene Umgebungsluft können diese Grundoperationen vernachlässigt werden.

Es hat sich gezeigt, dass ein Wärmeträgermedium einen besseren Wärmeübergang ermöglicht als ein Gas-Gas-Wärmetauscher (vgl. Kapitel 5.2). Daher muss die Routine zweimal, d.h. für die Wärmeaufnahme am heißen Medium (hier Abgas) und für die Wärmeabgabe an das kalte Medium (hier Luft), gelöst werden. Für die Überführung des Wärmeträgeröls fällt zudem ein Wandwärmeverlustterm an. Die Spezifikationen des Wärmeträgeröls werden in Form der Stoffwerte Dichte und spezifische Wärmekapazität in der Steuerdatei des Modells angegeben. Ein Thermoöl mit 750 kg/m^3 und $2,5 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ wurde eingesetzt [Wag-77].

Für die stationären Betrachtungen des Prozessmodells eignet sich die Berechnungsmethode der „Anzahl der Übertragungseinheiten“ (Übertragungszahl) zur Beschreibung des Wärmeübergangs am besten [Web-04]. Ausgegangen wird von einer idealen Betrachtung der Energiebilanz eines Wärmetauschers, in der die Wärmeabfuhr des heißen Mediums gleich der Wärmezufuhr des kälteren Mediums ist. Es ist somit folgendes anzunehmen:

$$\dot{Q} = \dot{m}_1 \cdot c_{p1} \cdot (T_{1,e} - T_{1,a}) = \dot{m}_2 \cdot c_{p2} \cdot (T_{2,a} - T_{2,e}) \quad \text{Gleichung 6-1}$$

\dot{Q} : Wärmestrom in kJ/s

\dot{m} : Massenstrom in kg/s

T: Temperatur in K

Der ausgetauschte Wärmestrom \dot{Q} wird dementsprechend als die Differenz der Wärmeströme zwischen Ein- und Austritt definiert, unabhängig davon, welcher Gasstrom betrachtet wird. Eine Wärmeabfuhr nach außen ist somit nicht vorgesehen. Eine grobe Skizze illustriert dies in Bild 6-10.

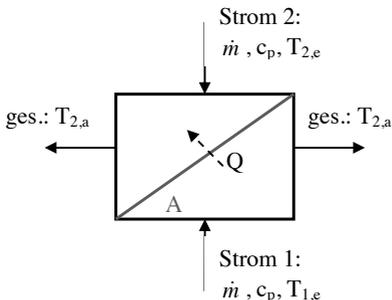


Bild 6-10 Vereinfachte Bilanz eines Wärmetauschers

Die Methode ist unabhängig von der speziellen Bauform des Wärmetauschers. Es wird lediglich zwischen der Führung im Gegen-, Gleich- oder Kreuzstrom unterschieden. Die jeweiligen Eingangsströme sind genau definiert. Als Vorgabe wird weiterhin eine Wärmeübertragungsfläche A und ein Wärmedurchgangskoeffizient k_0 benötigt, die in der Steuerdatei der Berechnung zur Verfügung stehen. Der Wärmedurchgangskoeffizient ist abhängig von den Eigenschaften der Medien sowie dem Material der Wärmeübergangsflächen und dessen Deckschicht. Der Wärmedurchgang und somit das Betriebsverhalten des Wärmetauschers wird mit zunehmender Verschmutzung beeinträchtigt. Dies ist insbesondere bei dem gewählten Beispiel von Bedeutung, da dieser Wärmetauscher sich vor einem Filter befindet und somit eine Deckschicht an Staub zu erwarten ist. Anhand eines Berichtigungsfaktors ϕ kann dieser Sachverhalt wie folgt in die Be-

rechnung des Wärmetransfers einfließen. Dieser Faktor stellt die Abhängigkeit zur isolierenden Schicht über die Schichtdicke s und die Wärmeleitfähigkeit λ her.

$$k = \varphi \cdot k_0 \quad \text{mit} \quad \varphi = \frac{1}{1 + k_0 \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{s_i}{\lambda} \right)} \quad \text{Gleichung 6-2}$$

- k : Wärmedurchgangskoeffizient in $W/(m^2 \cdot K)$
- φ : Berichtigungsfaktor (ohne Einheit)
- s : Schichtdicke in m
- λ : Wärmeleitfähigkeit in $W/(m \cdot K)$

Vereinfacht wird angenommen, dass sich die Anzahl der Wärmeübertragungseinheiten (NTU) auf den geringeren Wärmekapazitätsstrom (C_{\min}), der sich aus dem Produkt von Massenstrom und der Wärmekapazität zusammensetzt, beziehen [Dub-01]. Dieses Vorgehen berücksichtigt, dass kleine Kapazitätsströme einer stärkeren Temperaturänderung unterliegen. Es folgt:

$$NTU = \frac{k \cdot A}{C_{\min}} \quad \text{Gleichung 6-3}$$

- NTU : Wärmeübertragungseinheiten (ohne Einheit)
- A : Wärmeübertragungsfläche in m^2
- C : Wärmekapazitätsstrom in $kJ/(s \cdot K)$

Die Betriebscharakteristik des Wärmetauschers kann daraus abhängig von der Stromführung der austauschenden Medien als Funktion ϵ aus NTU , C_{\min} und C_{\max} bestimmt werden. Aus dem maximal erreichbaren Wärmeaustausch (basierend auf der maximalen Temperaturdifferenz $T_{2,ein} - T_{1,ein}$) und ϵ (z.B. für den Gleichstrom max. 0,5) errechnet sich die übertragene Wärme Q [Web-04; Dub-01]. Alle Wärmetauscher wurden in der Gegenstromführung ausgelegt.

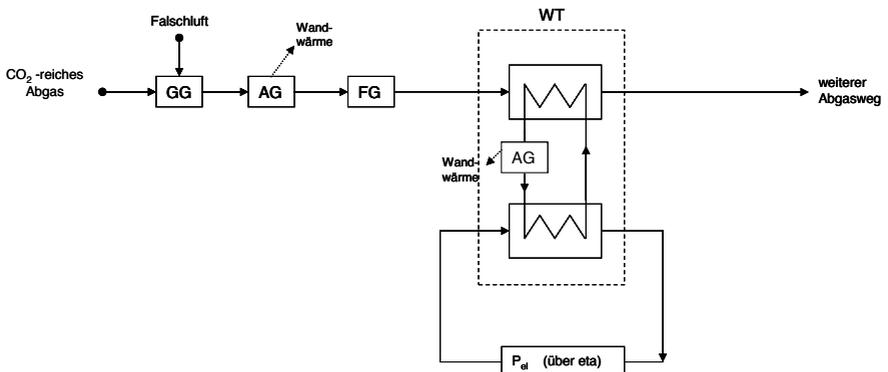


Bild 6-11 Berechnung des Abhitzeessels aufbauend auf der Grundoperationsstruktur des Wärmetauschers

Bei Aggregaten wie dem Kondensator zur Trocknung des Abgases und dem Abhitzeessel wird nicht ein anderer Gasstrom, sondern ein Kühlmedium (Wasser oder Pentan) durch das heiße Abgas erhitzt. Diese Kühlmedien verlassen die gesetzten Bilanzgrenzen (vergleiche Bild 6–7), so dass das Modell die weitere Nutzung nicht abbildet. Die Bauteile innerhalb des Abhitzeessels zur Energieumwandlung werden somit nicht explizit modelliert. Die Differenz der aufgenommenen und der Eingangsenergie des Kreislaufmediums gibt über einen vorzugebenden Wirkungsgrad den Transfer in die andere Energieform vor (Bild 6–11). Der Wirkungsgrad in diesem Temperaturbereich wurde für den ORC Prozess bei 20 % zu Grunde gelegt. Für das Kühlwasser des Kondensators wurde eine Umgebungstemperatur von 15 °C angenommen.

6.1.3 Referenzanlage

Um die Effekte des veränderten Betriebs im Oxyfuel-Verfahren zu quantifizieren, wurde ein Referenzzustand festgelegt. Dieser Zustand spiegelt einen stabilen und ausgewogenen Ofenbetrieb wider. Hieran soll sich in den verschiedenen Szenarien der Simulation wieder angenähert werden. Ausgangspunkt der Betrachtungen bildet eine am Forschungsinstitut der Zementindustrie bereits früher als Referenzanlage verwendete [Kle-06] sogenannte BAT (Best Available Techniques) -Ofenanlage mit einer mittleren Produktionskapazität von 3.000 t/d. Die Anlagenschaltung sieht einen fünfstufigen Vorwärmer, Calcinator mit Tertiärluftleitung, Drehrohrofen und Rostkühler vor.

Als Referenzbrennstoff wird Steinkohlenstaub genutzt. Die Temperaturverschiebung der Calcinationsreaktion in CO₂-haltigen Atmosphären, die in Laboruntersuchungen nachgewiesen wurde, gestaltet den Einsatz von niederkalorischen alternativen Brennstoffen im Calcinator schwieriger. Daher wurde in den ersten Simulationen nur ein Primärbrennstoff eingesetzt. Die in der Simulation hinterlegte Zusammensetzung des Brennstoffs wurde aus unterschiedlichen Analyseergebnissen von Steinkohle berechnet, so dass eine mittlere virtuelle Zusammensetzung erzeugt wurde. In Tabelle 6–1 sind die mittlere chemische Zusammensetzung und weitere Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 6–1 Zusammensetzung der Steinkohle [Kle-06]

Parameter	Wert
Spezifische Wärmekapazität	2,50 kJ/(kg*K)
Heizwert	27.000 kJ/kg
Zusammensetzung	M.-%
C	69,00
H	4,00
O	9,00
N	0,48
S	0,50
Cl	0,02
Feuchte	0,50
Asche	16,5

Die Zusammensetzung des Brenngutes ist in Tabelle 6–2 aufgezeigt. Es handelt sich dabei ebenfalls um eine aus mehreren Analysen gemittelte Zusammensetzung.

Tabelle 6–2 Zusammensetzung des Ofenmehls [Kle-06]

Element	Massenanteil
SiO ₂	13,80
Al ₂ O ₃	3,25
TiO ₂	0,06
P ₂ O ₅	0,04
Fe ₂ O ₃	1,96
Mn ₂ O ₃	0,05
CaO	43,22
MgO	0,71
CO ₂	34,74
SO ₃	0,34
Sulfid	0,05
K ₂ O	0,55
Na ₂ O	0,12
Chlorid	0,01
TOC	0,10
Feuchte	1,00
Glühverlust	35,74

Prinzipiell sind zwei Betriebszustände mit unterschiedlichen Voraussetzungen zu ermitteln. Zum einen soll geprüft werden, inwieweit Bestandsanlagen nachgerüstet werden können und somit die Anlagengeometrie weitestgehend unverändert bleibt. Die berechneten Simulationsszenarien 1 - 3 (siehe 6.1.4) berücksichtigen diesen Fall und wurden daher an einer Ofenanlage mit vermindertem Wirkungsgrad, aber einer für den heutigen Standard dennoch effizienten Anlage durchgeführt. Die weiterführenden Szenarien 4 und 5 sehen eine Modifikation der Anlagengeometrie vor und sind somit zur Anwendung der Oxyfuel-Technologie auf Neuinstallationen geeignet. Auf Basis eines Neubaus wurde von einer hoch effizienten Anlage nach dem Stand der Technik, wie es die oben beschriebene BAT-Anlage ist, ausgegangen. Grundlage für diese Betrachtungen bilden somit zwei Referenzzustände:

1. Neuinstallation: BAT-Referenzanlage mit einem spezifischen Energiebedarf von ca. 3.000 kJ/kg_{Klinker}
2. Bestandsanlage: Anlagenstruktur nach BAT-Standard mit einem spezifischen Energiebedarf von 3.160 kJ/kg_{Klinker}

Die BAT-Referenzanlage in Zustand 1 bildet einen Idealfall ab, der bislang in Leistungstests bei Neuanlagen erreicht werden konnte. Der jährliche Durchschnitt des Energiebedarfs einer Bestandsanlage kann durch An- und Abfahrvorgänge sowie Prozessstörungen um 160 bis 320 kJ/kg_{Klinker} [Kle-06] erhöht sein. Dieses ist in Referenzzustand 2 berücksichtigt.

In Tabelle 6–3 ist die gesamte Energiebilanz der Referenzzustände mit einer Klinkerproduktionskapazität von 3.000 t/d dargestellt. Die hier und im Folgenden dargestellten Energiebilanzierungen beziehen sich auf die Temperaturbasis von 0 °C. Der Brennstoffenergiebedarf, der in der Simulationsstudie zur Betrachtung herangezogen wurde, setzt sich jeweils aus der Reaktionsenthalpie der Brennstoffe sowie deren sensiblen Wärmehalt zusammen.

Tabelle 6-3 Energiebilanz der Referenzanlage mit Klinkerproduktionskapazität 3.000 t/d

Enthalpie in kJ/kg _{Klinker}	Referenzzustand 1	Referenzzustand 2
Einnahmen		
Aufgabe Ofenmehl	86,0	86,0
Brennstoff (Drehofenfeuerung)	6,3	6,7
Brennerluft (Drehofenfeuerung)	1,4	1,5
Brennstoff (Calcinatorfeuerung)	10,0	10,7
Brennerluft (Calcinatorfeuerung)	0,3	0,3
Kühlerzuluft	36,0	38,0
Falschluff (Vorwärmer)	0,9	0,9
Falschluff (Calcinator)	0,2	0,2
Falschluff (Ofeneinlauf)	0,2	0,2
Falschluff (Ofenkopf)	0,1	0,1
Reaktionsenthalpie der Brennstoffe	3009,0	3143,0
<i>Summe Einnahmen</i>	3151,0	3287,6
Ausgaben		
Rohgas	637,0	675,0
Rohgasstaub	23,0	23,0
Klinker inkl. Kühlerabluftstaub	96,0	139,0
Kühlerabluft	393,0	443,0
Wandwärme (Vorwärmer)	19,0	19,0
Wandwärme (Calcinator + Tertiärluft)	95,0	95,0
Wandwärme (Drehofen)	180,0	182,0
Wandwärme (Kühler)	11,0	12,0
Reaktionsenthalpie des Brennguts	1696,0	1699,6
Unvollständige Verbrennung	0,0	0,0
<i>Summe Ausgaben</i>	3151,0	3287,6
Einnahmen - Ausgaben	0,0	0,0

Für Zustand 1 ergibt sich ein klinkerspezifischer Brennstoffenergiebedarf von 3.026 kJ/kg_{Klinker}. Energieverluste entstehen durch die Wandwärme mit 306 kJ/kg_{Klinker} und den gekühlten Klinker in der Höhe von 96 kJ/kg_{Klinker}. Die Enthalpie von Kühlerabluft und Rohgas wird auf der Ausgabenseite nicht direkt als Verlust gezählt, sondern kann einer weiteren Nutzung zur Verfügung stehen. Eine detaillierte Beschreibung dieses Zustands ist in [Kle-06] zusammenfassend dargestellt. In Zustand 2 resultiert aus Veränderungen der Betriebsparameter, insbesondere von Vorwärmer und Kühler, die den Wärmeaustausch beeinträchtigen, ein spezifischer Energiebedarf von 3.160 kJ/kg_{Klinker}. Auf der Ausgabenseite nimmt die Prozessabwärme durch Rohgas, Kühlerabluft und Kaltklinker auf diese Weise im Vergleich zu Zustand 1 zu.

6.1.4 Simulationsstudie und Annahmen

Auf Grundlage der Referenzzustände und des Fortschritts der Modellstruktur wurden verschiedene Szenarien simuliert. Innerhalb der Simulationsstudie war es das Ziel, die Anlagen möglichst effizient auszulegen und die unterschiedlichen Einflussfaktoren zu identifizieren. Folgende Parameter wurden variiert:

- Sauerstoffgehalt bzw. Rezirkulationsrate:

Die Rezirkulationsrate wird als der Anteil des gesamten Abgasstromes definiert, der dem Prozess als Rezirkulationsgas wieder zugeführt wird. In dem vorgestellten Anlagenschema

ist dieses der Gasstrom, der dem Kühler nach vorheriger Behandlung, wie Kühlung und Trocknung, bereitgestellt wird.

$$R = \frac{\dot{V}_{\text{Re zirkuliert}}}{\dot{V}_{\text{Abgas ,gesamt}}}$$

Gleichung 6-4

R : Rezirkulationsrate (ohne Einheit)

\dot{V} : Volumenstrom in Nm^3/h

Da die benötigte Sauerstoffmenge durch die Verbrennung vorgegeben ist, wurde diese konstant gehalten. Mit sinkender Rezirkulationsrate steigt somit der Sauerstoffgehalt in dem gemischten Sekundär- sowie Tertiärgas.

- Feuchte/trockene Abgasrückführung:

Mittels eines Kondensators in der Prozessführung der Abgasrezirkulation kann der Feuchtegehalt des rezirkulierten Abgases eingestellt werden. Neben dem Hinzufügen/Entfernen des Aggregates, kann der Grad der Entfeuchtung abhängig vom Gasvolumenstrom durch die Kühlwassermenge und den aufgebrauchten Druck gesteuert werden.

- Anlagengeometrien und Anlagenmodifikationen:

Einige Modifikationen an der Geometrie oder den Anlagenkomponenten sind durch die Wahl der Betriebsparameter bedingt. Zudem wurde aus Gründen der energetischen Optimierung u.a. die Anzahl der Zyklonstufen verringert. Weiterhin wurde die BAT-Anlage zusätzlich modifiziert, um die Einflüsse auf ein häufig vertretenes Ofensystem ohne Vorcalcineranlage abzubilden.

- Rohmaterialfeuchte:

Die Rohmaterialfeuchte, die maximal getrocknet werden kann, ergibt sich aus der dafür nutzbaren Wärme (über $100\text{ }^\circ\text{C}$) der Abluft von der zweiten Kühlerstufe. Variieren lässt sich diese durch eine Wärmerückgewinnung vom Ofenabgas mittels einer externen Wärmeverschiebeanlage oberhalb des Zyklonvorwärmers.

- Falschlufteintrag:

Der Falschlufteintrag wird in Prozent des Abgases angegeben. Im Referenzfall beträgt dieser 6 % (nach [Ecr-12] mit leicht erhöhtem Instandhaltungsaufwand erreichbar). Etwa 80 % der gesamten Falschlufmenge fallen im Bereich des Vorwärmers und des Calcinator an.

- Energetische Integration der verschiedenen Anlagenkomponenten:

Die energetische Abstimmung der Anlagenkomponenten erfolgte über die Abwärmernutzung in Form von Prozesswärme oder Verstromung. Je nachdem, welche Anforderungen im Vordergrund stehen, kann die Energieeffizienz über das gesamte Werk maximiert werden.

- Alternative Brennstoffe:

Der Einsatz alternativer Brennstoffe ist aus ökologischen sowie ökonomischen Gesichtspunkten ein zu untersuchender Faktor, da diese den Ofenbetrieb sowie den Wärmehaushalt der Gesamtanlage beeinflussen.

Um sowohl der Forderung der Nachrüstbarkeit als auch eines minimalen Energiebedarfs nachzukommen, sind zwei Ansätze, Szenario 1-3 und Szenario 4-5, gewählt worden. Die ersten drei Szenarien sehen dabei keine Modifikation der Anlage vor, während die folgenden Szenarien freie Wahl in den Variablen aufweisen. Vor diesem Hintergrund wird für Szenarien 1 - 3 Referenzzustand 2 als Bezug gewählt und für Szenarien 4 - 5 Referenzzustand 1. Folgende Szenarien werden simuliert:

- Szenario 1: Oxyfuel-Bedingungen mit 21 Vol.-% Sauerstoff in dem Rekuperationsgas des Kühlers
- Szenario 2: Optimierung der Oxyfuel-Bedingungen
 - 2.1: Durch Brennstoffanpassung
 - 2.2: Durch Variation der Rezirkulationsrate (Erhöhung des Sauerstoffgehalts)
 - 2.3: Sauerstoffanreicherung
- Szenario 3: Energetische Optimierung der Abwärmenutzung
 - Variation der oben genannten Parameter an Szenario 3
- Szenario 4: Minimierung des Energiebedarfs durch Reduzierung der Rezirkulationsrate
- Szenario 5: Optimierung der Abwärmenutzung
 - Variation der oben genannten Parameter an Szenario 5

Bedingt durch die Modellstruktur und zur Eingrenzung des erheblichen Simulationsaufwandes mussten folgende Annahmen getroffen werden:

- Vernachlässigung der Modifizierung der Flammenstrahlung, da die Partikel im Gasstrom den ausschlaggebenden Strahlungsanteil beitragen.
- Die Anpassung der Flammenlänge erfolgte nach der Studie [Ecr-12]. Diese hat u.a. gezeigt, dass durch eine geeignete Parameterauswahl ähnliche Flammencharakteristiken wie im Referenzfall erzielt werden können. Ein Abgleich der Resultate des dort verwendeten CFD-Modells und des in der vorliegenden Studie verwendeten Prozessmodells ergab eine gute Übereinstimmung.
- Die Oxidant-Zusammensetzung wurde aufgrund des wirtschaftlichen und energetischen Optimums der Luftzerlegungsanlage auf 95 Vol.-% Sauerstoff, 3,5 Vol.-% Argon und 1,5 Vol.-% Stickstoff festgelegt.
- Die Zusammensetzung und der Volumenstrom der Primärluft setzen sich rechnerisch aus der Transport-, Drall- und Axialluft zusammen. Aus Gründen der Sicherheit (Brandschutz, vgl. 7.2) besteht die Transportluft aus CO₂. Drall- und Axialluft setzen sich aus 75 % Oxidant und 25 % CO₂ zusammen.

Um einen stabilen und ausgeglichenen Prozess während der Parametervariation zu gewährleisten, sind Zielgrößen für die Simulation festgelegt worden. Zum einen sollte die Materialtemperatur in der Sinterzone 1450°C nicht übersteigen, um ein Überbrennen des Klinkers zu verhindern. Zudem sollten sehr hohe thermische Belastungen durch das Verbrennungsgas in der Sin-

terzone zum Schutz der Ausmauerung vermieden werden. Ebenfalls sollte der Prozess so durch den Brennstoffeinsatz und dessen Aufteilung angepasst werden, dass zu hohe Temperaturen im Ofeneinlaufbereich aufgrund erhöhter Ansatzneigungen nicht auftreten können. Das Material im Ofeneinlauf sollte eine Temperatur um ca. 860 °C und damit einhergehend einen Entsäuerungsgrad von 90 - 95 % (abhängig vom CO₂-Gehalt der Atmosphäre) aufweisen. Durch Veränderung der Brennstoffaufteilung wird in Übereinstimmung mit dem benötigten Verbrennungssauerstoff die Aufteilung zwischen Sekundär- und Tertiärgas angeglichen. Die Sauerstoffkonzentration sollte im Szenario 3 im Ofeneinlaufbereich zwischen 1,0 und 1,5 Vol.-% und im Abgas über dem Calcinator zwischen 2,0 und 2,5 Vol.-% variieren. Durch Einhaltung dieser Werte weist die Anlage einen Sauerstoffüberschuss von ca. 3 Vol.-% auf. Der gültige Betriebspunkt für die Gasgeschwindigkeit in den Steigschächten der Zykclone liegt zwischen 15 bis 20 m/s.

Im Rahmen der Optimierungsmöglichkeiten kann es dennoch zu Abweichungen vom Idealzustand wie der beschriebenen Referenz kommen und zwar aufgrund der geänderten Gaseigenschaften (Dichte, spezifische Wärmekapazität) und der damit verbundenen Wärmeübertragung. Die Klinkerphasen, deren Bildung durch das Temperaturprofil stark beeinflusst ist, können daher zwischen den Szenarien innerhalb von gesetzten Qualitätsgrenzen (z.B. beim Freikalkgehalt) variieren. Aufgrund der Brennstoffanpassungen zur Korrektur der Energieverschiebung in den verschiedenen Szenarien ist der Ascheintrag zudem lokal und mengenmäßig verändert. Bei konstanter Ofenmehlzusammensetzung beeinflusst dies die späteren Klinkerphasen.

Als Bewertungsgrößen wurden das Kapazitätsstromverhältnis des Kühlers ψ_K sowie das des Vorwärmers ψ_{zy} herangezogen. Diese sind nach [Wol-06] wie folgt definiert:

$$\Psi_K = \frac{(\dot{V} \cdot c_{p,\Delta T})_{\text{Rekuperationsgas}}}{(\dot{m} \cdot c_{p,\Delta T})_{\text{Klinker}}} \quad \text{Gleichung 6-5}$$

$$\Psi_{Zy} = \frac{(\dot{m} \cdot c_{p,\Delta T})_{\text{Rohmehl}}}{(\dot{V} \cdot c_{p,\Delta T})_{\text{Rohgas / Abgas}}} \quad \text{Gleichung 6-6}$$

- ψ : Kapazitätsstromverhältnis (ohne Einheit)
- \dot{V} : Volumenstrom in Nm³/h
- \dot{m} : Massenstrom in kg/h
- c_p : Spezifische Wärmekapazität in kJ/(kg*K)

Während das Kühler-Kapazitätsstromverhältnis Aufschluss darüber gibt, wie viel Wärme des Heißklinkers durch die Tertiär- bzw. Sekundärluft für den Prozess zurückgewonnen werden kann, wird das Kapazitätsstromverhältnis des Vorwärmers als das Verhältnis des tatsächlichen Abgasenthalpiestroms des Vorwärmers zu dem für die Aufwärmung des Brennguts auf die Calcinationstemperatur erforderlichen Energiestroms interpretiert.

6.2 Ergebnisse der Simulationsstudie

Auf Basis der formulierten Annahmen und festgelegten Szenarien werden im Folgenden die Ergebnisse der Simulationsstudie dargestellt. Hierbei wird zwischen betriebstechnischen Anpassungen und der Zuhilfenahme von anlagentechnischen Auslegungen unterschieden.

6.2.1 Betriebstechnische Anpassungen bei Bestandsanlagen (Szenario 1-3)

Grundvoraussetzung für die Anwendung der Oxyfuel-Technologie bei Bestandsanlagen ist, den Modifikationsaufwand der Anlage so klein wie möglich zu halten. Als Basis dient eine notwendige Anpassung des Kühlers, des Brenners und eine ausreichende Wartung bezüglich der Dichtungen.

6.2.1.1 Auslegung einer Ofenanlage nach BAT-Standard

Ausgangspunkt der Betrachtung bildete der Umschaltmodus von Luft- auf Oxyfuel-Betrieb bei gleichen Massen- und Gasströmen sowie konstantem Sauerstoffniveau von 21 Vol.-% (Szenario 1). Hieran lässt sich der erhebliche Einfluss der unterschiedlichen Gaseigenschaften verdeutlichen.

Die Betrachtung der Temperatur- und Wärmeübertragungsprofile über die Ofenlänge lässt umfassende Rückschlüsse auf die Klinkerphasenbildung sowie den Betriebszustand und seine Anfälligkeit auf Störungen zu. Bild 6–12 zeigt daher das Gastemperaturprofil über die Ofenlänge auf. Das erste Drittel von rechts wird als Sinterzone abhängig von der Flammenlänge festgelegt. Dementsprechend ist der Ofeneinlauf auf der linken Seite des Diagramms dargestellt.

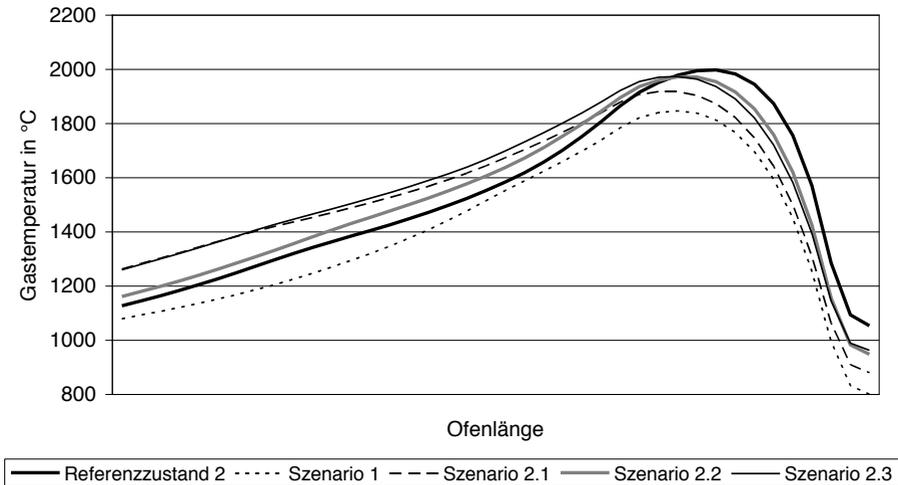


Bild 6–12 Temperaturprofil des Verbrennungsgases über die Ofenlänge für Bestandsanlagen für verschiedene Betriebszustände

Im Szenario 1 wird zur Einstellung ähnlicher Betriebsbedingungen wie des Referenzzustandes eine Rezirkulationsrate von 0,56 eingestellt. Aufgrund der höheren spezifischen Wärmekapazität des Gases CO₂ (vergleiche Bild 6–5) benötigt es mehr Energie zur Erwärmung um ein Grad Celsius. Dadurch fallen die Gastemperaturen in der Sinterzone bei Substitution des Stickstoffs durch CO₂ ab (1360 °C). Die veränderte Gaszusammensetzung beeinflusst zudem die Wärmeübertragungsmechanismen. Aus diesen beiden Faktoren resultiert eine Energieverschleppung in der Ofenanlage, die Prozessstörungen durch Ansätze verursachen kann.

Der Kühler- und der Vorwärmerwirkungsgrad verschieben sich proportional gegenläufig zueinander. Das Kapazitätsstromverhältnis im Kühler steigt von 1 auf 1,2, während das Verhältnis im Vorwärmer von 0,65 auf 0,55 fällt. Die höhere Fähigkeit des CO₂-haltigen Gases zur Wärmerückgewinnung im Kühler sowie die höheren Abgasverluste aus dem Vorwärmer sind der höheren spezifischen Wärmekapazität geschuldet. Zudem bewirken die höheren Gastemperaturen und deren verursachte Volumenausdehnung des Abgases eine Zunahme der Gaseschwindigkeiten in den Steigschächten der oberen Zykline und einhergehend eine Minderung des Wärmeaustauschs zwischen Gas und Material. Aufgrund der höheren Dichte des CO₂-haltigen Gases bei ähnlichen Volumenströmen wird die Masse des Abgases überdies erhöht. So steigen die gesamten Abgasverluste um 2,5 % an.

Obwohl die Calcinatortemperaturen durch Zugabe der kälteren Tertiärluft ebenfalls niedriger sind als im Referenzzustand, liegt die Gastemperatur im Ofeneinlauf mit 1060 °C im normalen Bereich. Zudem können die geringen Temperaturen des Rekuperationsgases (Tertiär- und Sekundärgas aus der Rekuperationszone des Kühlers) insbesondere im Calcinator Probleme mit der Zündung der Brennstoffe erzeugen. Tendenziell wird die Wärme im Ofen in Richtung des Ofeneinlaufs verschleppt und größere Energieverluste entstehen durch das „Rohgas“ (vgl. Tabelle 6–5).

Das Wärmeübertragungsverhalten im Ofen ist insbesondere durch den höheren Strahlungsanteil aufgrund des zunehmenden Emissionsgrades in der CO₂-reichen Brennmatmosphäre vom Referenzzustand abweichend. Da die Wärmeleitfähigkeit der Gase zudem verschieden temperaturabhängig ist (vergleiche Bild 6–6), ist der Wärmeaustausch in den verschiedenen Temperaturzonen des Ofens unterschiedlich dominant. Im niedrigen Temperaturbereich bleibt der konvektive Anteil am Wärmeaustausch unverändert, während er im höheren Temperaturbereich geringfügig zugunsten der CO₂-haltigen Atmosphäre ansteigt. Die Klinkerphasenbildung bleibt von der Änderung der Temperaturführung und des Wärmeübertragungsverhaltens nicht unbeeinflusst. Daher steigt der Freikalkgehalt auf 1,2 M.-% und die Umsetzung zu Alit ist gehemmt. Diese Auswirkungen der Gaseigenschaften mit steigendem CO₂-Gehalt in der Brennmatmosphäre sind im Detail in [Kor-08] dargestellt.

Ausgehend von diesem Szenario wurde mittels verschiedener Hebelparameter wie der Brennstoff- oder Sauerstoffmenge der Prozess optimiert und dem Luftbetrieb wieder angeglichen, um die oben erwähnten negativen Auswirkungen des CO₂ zu kompensieren und die Produktqualität zu erhalten (Szenario 2). Zum einen kann das Temperaturprofil durch die Anpassung des Brennstoffbedarfs sowie der -aufteilung optimiert werden, um der Wärmeverschleppung entgegenzuwirken (Szenario 2.1). Der Brennstoffenergiebedarf steigt dadurch um 3,5 %. Zudem wird die Brennstoffaufteilung zur Hauptfeuerung verschoben (Brenner: 43 %/Calcinator: 57 %), um so die niedrigeren Sinterzonentemperaturen zu kompensieren. Der Sekundärgasstrom wurde

dementsprechend prozentual zum Rekuperationsgasstrom angehoben. Obwohl diese Maßnahme die Bedingungen in der Sinterzone wieder anpasst, kann sie nicht der Wärmeverschleppung entgegenwirken, so dass die Ofeneinlauftemperaturen signifikant ansteigen und somit eine Ansatzbildung begünstigen. Infolge des hohen Entsäuerungsgrades im Ofeneinlauf sowie des erhöhten Temperaturprofils in der Übergangszone des Ofens ist die Klinkerphasenbildung an dieser Stelle sogar weiter fortgeschritten als im Referenzfall (höherer Alitgehalt, geringerer Freikalkgehalt). Die Abgasverluste steigen zugleich um weitere 1,5 % verglichen zu Szenario 1 an. Das Problem der sehr niedrigen Tertiärgasttemperaturen wird durch den erhöhten Brennstoffeinsatz am Brenner und die damit höheren Klinkertemperaturen dennoch nur geringfügig kompensiert. Zusammenfassend betrachtet ist die getroffene Maßnahme der Anpassung des Brennstoffenergiebedarfs nur beschränkt geeignet und zudem wirtschaftlich ungünstig, um der Energieverschiebung infolge der CO₂-haltigen Atmosphäre entgegenzuwirken.

Andererseits kann die Rezirkulationsrate und verbunden damit das Sauerstoffniveau in einem gewissen Rahmen (Szenario 2.2) angepasst werden. Mit dieser Anpassung wurde ebenfalls die Frage beantwortet, bis zu welcher Rezirkulationsrate noch ein störungsfreier Betrieb gewährleistet ist. So sollen Betriebsstörungen wie zu hohe Peaktemperaturen, begünstigte Ansatzbildung durch unpassende Temperaturprofile oder schlechte Strömungsführung im Vorwärmer durch diese Maßnahme vermieden werden. Limitierungen bezüglich der Rezirkulationsrate entstehen insbesondere durch die Funktionsweise des Zyklonvorwärmers. Die Fähigkeit, das Material im Vorwärmer zu heben und somit einen ausreichenden Wärmeaustausch zu gewährleisten, ist abhängig von dem entgegenwirkenden Gasstrom. Die Größe des Volumenstroms beeinflusst zudem die Staubabscheidung, wodurch eine zusätzliche Wärmeverschleppung folgen kann. Weiterhin ist die thermische Sinterzonenbelastung durch zu hohe Sauerstoffgehalte ein limitierender Faktor, welcher bei einer Überschreitung eines kritischen Wertes Schäden an der Ausmauerung und ein Überbrennen des Klinkers nach sich ziehen kann.

Mit Rücksicht auf diese Faktoren wurde ein optimaler Sauerstoffgehalt von 23 Vol.-% bei einer Rezirkulationsrate 0,53 für die zugrundeliegende Referenzanlage identifiziert. Auf diese Weise wird das Kapazitätsstromverhältnis des Kühlers von ursprünglich 1,0 auf 1,1 gesteigert, trotz sinkender Gasmenge von 0,84 auf 0,76 Nm³/kg_{Klinker}. Andererseits nähert sich das Vorwärmerkapazitätsstromverhältnis mit 0,58 dem Referenzzustand wieder an. Die höhere Wärmekapazität des Gases wird durch die verminderte Gasmenge kompensiert. Die Abgasverluste über den Vorwärmer sinken verglichen mit Szenario 1.

Um das Temperaturprofil insbesondere im Ofeneinlauf anzugleichen, wurden Optimierungspotentiale wie die Verlagerung der Calcinationsreaktion in den Ofeneinlauf genutzt. So wurde der Vorentsäuerungsgrad von ursprünglich 95 % auf 90 % gesenkt. In Verbindung mit einer marginalen Brennstoffanpassung (Brenner: 41 %/Calcinator: 59 %) konnte das für die Klinkerphasenbildung optimale Temperaturprofil eingestellt werden. Bestätigt wurde dieses anhand eines Vergleiches der Materialumwandlungsverläufe im Ofen in Bild 6–13 (Referenz) und Bild 6–14 (Szenario 2.2).

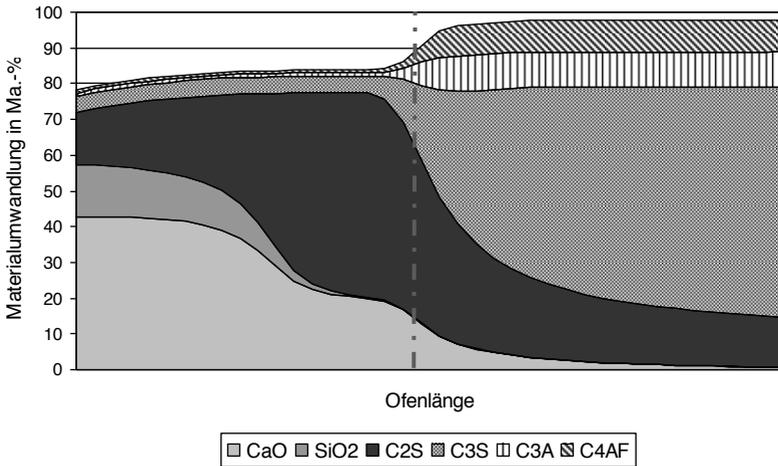


Bild 6-13 Materialumwandlung der Hauptkomponenten im Ofen, Referenzzustand

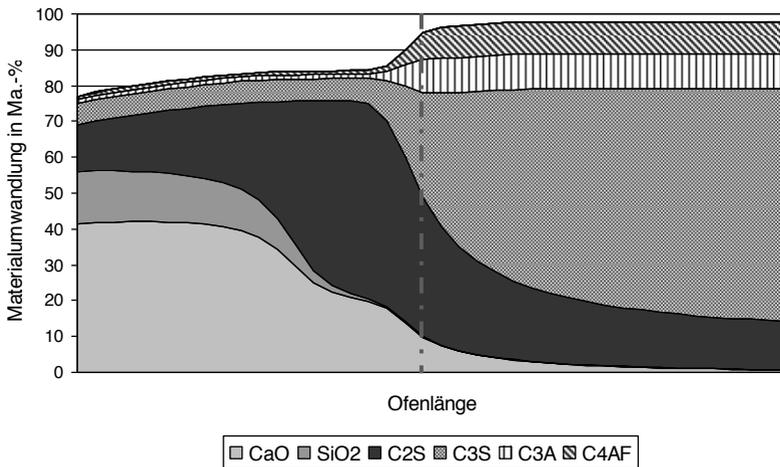


Bild 6-14 Materialumwandlung der Hauptkomponenten im Ofen, Szenario 2.2

Das abgebildete Material ist am Ofeneinlauf bereits größtenteils entsäuertes Brenngut, das ebenfalls intermediäre Phasenbildung bei 1050 °C erfahren hat. Das Material beinhaltet somit reaktionsfähiges Calciumoxid (im Oxyfuel-Betrieb etwas weniger) und bereits Anteile an den Phasen Belit und Alit. Die aus Übersichtsgründen nicht eingetragenen Übergangphasen C_2F und CA sowie Bestandteile wie Eisen, Aluminium und Alkalisalze nehmen die restlichen Anteile bis 100 M.-% ein. Die Zusammensetzung des Brennguts am Ofeneinlauf sowie am Ofenkopf ist nahezu identisch. Bei Betrachtung der gestrichelten Linie in der Ofenmitte wird jedoch eine

leichte Verschiebung der Klinkerphasenbildung deutlich. Im Oxyfuel-Betrieb setzt diese örtlich unmaßgeblich früher ein. Trotz lediglich geringer Abweichungen des Gastemperaturprofils ist die Materialumwandlung leicht durch die veränderte Wärmeübertragung verschoben.

Ein weiteres Reduzierungspotential in Bezug auf die Rezirkulationsrate ist zwar gegeben (Sauerstoffgehalt bis zu 25 Vol.-%), dies würde jedoch die Gasgeschwindigkeiten insbesondere in den unteren Zyklonstufen drastisch verringern. Geschwindigkeiten von unter 14 m/s werden erreicht und sind damit nahe an der Grenze zur Funktionstüchtigkeit des Vorwärmers. Ferner ist die Spanne für Prozessschwankungen in Form von zulässigen Volumenstromschwankungen eng, was mit einem hohen Risiko des Ofenstopps durch die oben aufgeführten Störungen verbunden wäre.

Bei Bestandsanlagen ist der Freiheitsgrad der Rezirkulationsrate abhängig von der ursprünglichen Anlagenauslegung, insbesondere der Zyklonsteigschächte. Der Variationsbereich der Rezirkulationsrate kann höher ausfallen oder auch beschränkter sein, beispielsweise wenn der Zyklonvorwärmer ohnehin schon hohe oder niedrige Gasgeschwindigkeiten aufweist.

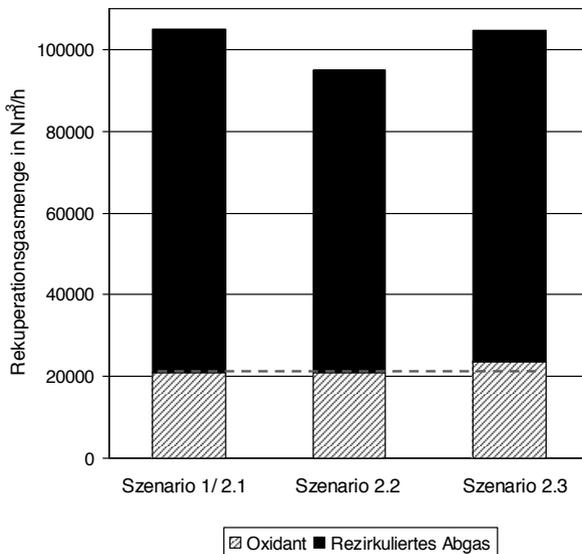


Bild 6–15 Zusammenstellung des Rekuperationsgases im Kühler

Nicht nur die Menge an rückgeführtem Abgas, sondern auch die Sauerstoffmenge trägt zu dem neuen Freiheitsgrad bei. Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung des Sauerstoffgehalts ist somit die Beibehaltung der Rekuperationsgasmenge mit einer simultanen Steigerung der Sauerstoffmenge und einer Anpassung der Rezirkulationsrate (siehe Bild 6–15).

Bei einem auf diese Weise erzeugten Sauerstoffgehalt von 23 Vol.-% (Szenario 2.3) wurde der Brennstoffbedarf so angepasst, dass der Sauerstoffüberschuss im Abgas bei ca. 3 % konstant bleibt. Der thermische Energiebedarf sinkt geringfügig auf 3.108 kJ/kg Klinker bei einer Anhe-

bung des Brenngutmassenstroms verglichen zu Szenario 2.2. Hieraus resultiert eine Produktionssteigerung von 13 %. Hinsichtlich der benötigten elektrischen Energie bleibt der bereitgestellte spezifische Sauerstoffbedarf konstant bei $0,17 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{\text{Klinker}}$ und der zu behandelnde CO_2 -Strom steigt auf die Produktionsmenge bezogen leicht an.

Wie in Bild 6–12 gezeigt, verstärken sich durch diese Maßnahme allerdings die gezeigten Effekte des Oxyfuel-Betriebs, so dass das Gastemperaturprofil dem des Szenarios 2.1 ähnelt. Die Kapazitätsstromverhältnisse im Kühler bleiben bei 1,13 und im Vorwärmer bei 0,59 annähernd gleich wie in Szenario 2.2.

Die dominierenden Faktoren auf die Abgaszusammensetzung und damit auf den Reinigungsaufwand des Abgases stellen der Anteil an Falschlufft, der Sauerstoffüberschuss, die Reinheit des Oxidants sowie die Menge und Zusammensetzung der eingesetzten Brennstoffe dar. Der Effekt dieser Faktoren auf die trockene Abgaszusammensetzung ist in Bild 6–16 für eine Rezirkulationsrate von 0,56 (O_2 -Niveau von 21 Vol.-%) aufgezeigt. Um lediglich die Abhängigkeit der CO_2 -Konzentration vom Falschluffanteil bei variierender Reinheit des Oxidants abzubilden, werden folgende Annahmen getroffen: Der Sauerstoffüberschuss im Abgas ist zur Vermeidung von reduzierenden Brennatmosphären auf 3,5 Vol.-% festgelegt. Es wird zudem ausschließlich Steinkohle als Brennstoff betrachtet.

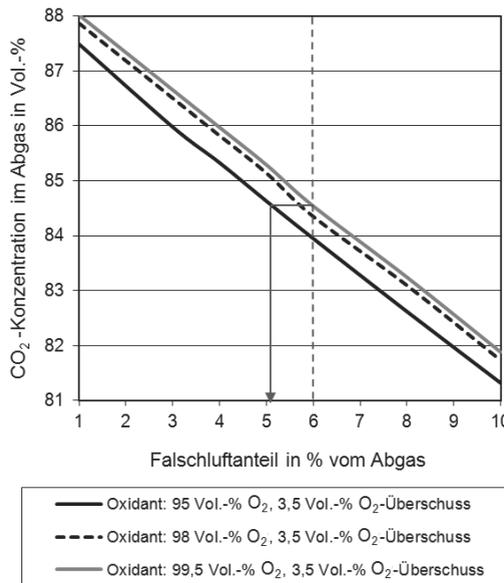


Bild 6–16 Auswirkungen des Falschluffeinbruchs und der Oxidant-Zusammensetzung auf die trockene Abgaszusammensetzung (Rezirkulationsrate 0,56)

Üblicherweise sind im Abgas zwischen 6 bis 10 % Falschluffeinbruch, der durch einen leichten Unterdruck der Ofenanlage verursacht wird, zu verzeichnen. Bei älteren Anlagen kann dieser Wert 10 % sogar übersteigen. Bei Rezirkulation der Abgase und einem Falschluffanteil von 6 % werden im trockenen Abgas CO_2 -Konzentrationen von maximal 84,5 Vol.-% (im feuchten Zu-

stand 79 Vol.-%) erzielt. Stickstoff reichert sich dabei bis zu einem Gleichgewicht zwischen Zufuhr und Abtrennung an. Die Abbildung drückt zudem aus, dass die Reduzierung der Falschlufte von einem Prozent eine Verringerung der Reinheit des Oxidants von 99,5 auf 95 Vol.-% zulässt. Infolge dessen sinkt der Energieverbrauch der LZA erheblich und verbunden damit die Betriebskosten der Gesamtanlage. Andererseits stellt Falschlufte, die in den Prozess eindringt, Sauerstoff für die Verbrennung zur Verfügung, wodurch bei gleichem Sauerstoffüberschuss weniger Oxidant von der LZA bereitgestellt werden muss. Gleichzeitig wird der Abgasstrom durch die zusätzliche Stickstofffracht und folglich der abzureinigende Strom gesteigert. Im Ganzen hat der Falschlufteanteil den größten Einfluss auf die Abgaszusammensetzung. Die Optimierung von Dichtungen würde somit einerseits die Investitionskosten erhöhen, auf längere Sicht allerdings durch die eingesparten Betriebskosten aufgewogen werden und somit die wirtschaftlichere Lösung darstellen.

Die Abgaszusammensetzung ist bei den Szenarien 2.1 (Einstellung des Brennstoffbedarfs) und 2.2 (Variation der Rezirkulationsrate) nahezu identisch. Sie bleibt somit durch geringfügige Betriebsanpassung unbeeinflusst. Bei Szenario 2.3, das eine Produktionssteigerung abbildet, wird die Abgaszusammensetzung zugunsten der CO₂-Konzentration verschoben. Bei vergleichbaren dem Prozess zugeführten Gasmengen aus sauerstoffangereichertem rezirkuliertem Abgas entsteht mehr CO₂ durch den erhöhten Brennstoffeinsatz sowie eine verstärkte Entsäuerung aufgrund der gesteigerten Produktionskapazität. Trotz höherer Sauerstoffmengen von 12 % reichert sich Argon nicht signifikant im Abgas an.

Tabelle 6–4 Abgaszusammensetzung für Szenario 2.2 und 2.3

Gaskomponente in Vol.-%	Szenario 2.2	Szenario 2.3
Ar	1,34	1,34
O ₂	3,3	3,0
N ₂	11,0	10,0
CO ₂	82,9	84,1

Wie bei der moderaten Sauerstoffanreicherung im Luftbetrieb (vgl. Kapitel 3.3.2.1) ist es folglich ebenfalls möglich, im Oxyfuel-Betrieb durch Anhebung der Sauerstoffgehaltes nicht nur die Energieeffizienz der Anlage (Szenario 2.2), sondern auch die Produktionskapazität (Szenario 2.3) zu steigern.

Limitierungen bestehen allerdings auch in diesem Fall durch eine erhöhte, im Prozess generierte Gasmenge aus Entsäuerung und Verbrennung, so dass die steigenden Gasgeschwindigkeiten in den Zyklonsteigschächten eine Wärmeverschleppung durch eine veränderte Staubabscheidung bedingen können. Zudem ist durch die Produktionssteigerung auf die Flächenbelastung des Kühlers und Ofens zu achten.

Tabelle 6–5 verdeutlicht anhand der Energiebilanz des Klinkerbrennprozesses der verschiedenen Szenarien die Verschiebung und Anpassung der Energieströme der drei Optimierungsansätze. Die Energieeinnahmen steigen mit Einsatz der Oxyfuel-Technik aufgrund des rezirkulierten Abgases und dessen höherer spezifischer Wärmekapazität.

Tabelle 6-5 Energiebilanz des Klinkerbrennprozesses bei Umschaltung auf Oxyfuel-Betrieb

Enthalpie in kJ/kg _{Klinker}	Referenz- zustand 2	Szenario 1	Szenario 2.1	Szenario 2.2	Szenario 2.3
Einnahmen					
Aufgabe Ofenmehl	86,0	86,0	86,0	86,0	87,0
Brennstoff (Drehofenfeuerung)	6,7	6,7	7,7	7,1	7,3
Brennerluft (Drehofenfeuerung)	1,5	0,5	0,5	0,5	0,6
Brennstoff (Calcinatorfeuerung)	10,7	10,7	10,3	10,4	9,9
Brennerluft (Calcinatorfeuerung)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
Kühlerzuluft	38,0	24,0	24,0	24,0	23,0
Rezirkuliertes Gas + Oxidant	-	43,0	45,0	34,0	33,0
Falschluff (Vorwärmer)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Falschluff (Calcinator)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Falschluff (Ofeneinlauf)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Falschluff (Ofenkopf)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Reaktionsenthalpie der Brennstoffe	3143	3143	3252	3164	3108
<i>Summe Einnahmen</i>	3288	3316	3427	3328	3271
Ausgaben					
Rohgas/Abgas	675,0	901,0	946,0	800,0	775,0
Rohgasstaub	23,0	28,0	29,0	26,0	26,0
Klinker inkl. Kühlerabluftstaub	139,0	92,0	99,0	109,0	109,0
Kühlerabluft	443,0	351,0	396,0	441,0	429,0
Wandwärme (Vorwärmer)	19,0	21,0	22,0	21,0	18,0
Wandwärme (Calcinator + Tertiärluft)	95,0	76,0	81,0	84,0	76,0
Wandwärme (Drehofen)	182,0	168,0	182,0	179,0	164,0
Wandwärme (Kühler)	12,0	10,0	12,0	10,0	9,0
Reaktionsenthalpie des Brennguts	1699,6	1668,6	1660,2	1657,7	1664,6
Unvollständige Verbrennung	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Summe Ausgaben</i>	3288	3316	3427	3328	3271

Auf der Seite der Energieausgaben entstehen größere Unterschiede. Grundsätzlich steigen die Abgasverluste des Rohgases durch den Oxyfuel-Betrieb an, so dass auch in den angepassten

Szenarien 2 höhere Verluste entstehen, wiederum verursacht durch die veränderten Gaseigenschaften. Andererseits sind im unveränderten Szenario 1 wie auch in Szenario 2.1 mit der Anpassung des Brennstoffeinsatzes die Verluste über die Kühlerabluft geringer. Zusammenfassend wird deutlich, dass ein stabiler ausgeglichener Ofenbetrieb durch eine geringe Anhebung des Sauerstoffgehaltes bzw. eine Absenkung der Rezirkulationsrate bei konstantem Energieeintrag (Abweichung ca. 0,5 %) gewährleistet werden kann.

Neben der rückgeführten Abgasmenge ist auch die Abgasbehandlung für die Wärmeführung und die Energieeffizienz unter Einbeziehung aller elektrischen Energieverbraucher von Bedeutung. Die trockene Abgasrezirkulation, die bisher behandelt wurde, sieht einen zwischengeschalteten Kondensator zur Trocknung des Gases vor. Wird auf diesen Kondensator verzichtet, dann unterschreiten die Gastemperaturen den Säuretaupunkt von ca. 120°C nicht und Wasserdampf sowie andere Gaskomponenten, die andernfalls im Kondensat abgeführt werden, reichern sich an.

Prinzipiell bestimmen zwei Faktoren den thermischen Energiebedarf: Die notwendige Energie zum Aufheizen bzw. die rückgeführte Energie des Wasserdampfes einerseits sowie die veränderten Strahlungseigenschaften des Verbrennungsgases andererseits. Bild 6–17 verdeutlicht den zweiten Aspekt für die verschiedenen Betriebsweisen anhand des zu erwartenden Emissionsgrades der Verbrennungsgasmischung (bezogen auf Wärmestrahlung über eine Länge von 1 m). Im Vergleich mit der Steigerung der Strahlungseigenschaften vom Luft- zum Oxyfuel-Betrieb mit Kondensation (trockene Rezirkulation) ist die Erhöhung durch den zusätzlichen Wasserdampf (feuchte Rezirkulation) weniger signifikant. Zudem weist der Staub den größten Anteil an der abgegebenen Strahlungsenergie im Ofen auf. Der zuletzt genannte Einflussfaktor ist daher eher von geringer Bedeutung.

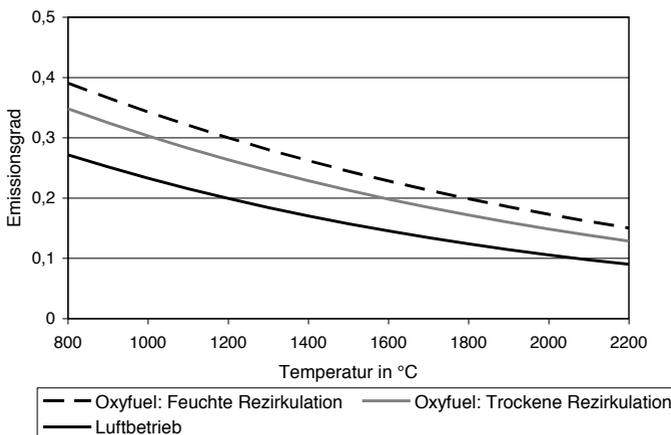


Bild 6–17 Vergleich des Emissionsgrades mit feuchter und trockener Rezirkulation zum Luftbetrieb, berechnet nach Werten aus [VDI-94]

Bild 6–18 stellt dasselbe Szenario 2.2 mit trockener und feuchter Abgasrezirkulation vergleichend gegenüber. Trotz einer Erhöhung des thermischen Energiebedarfs um 1 % ist das Tempe-

raturprofil verschoben und die Sinterzonentemperatur sinkt. Die Menge an mitgeführtem Wasserdampf, der sich auf bis zu 12 Vol.-% angereichert hat, benötigt lokal in der Sinterzone mehr Energie zum Aufheizen und verschleppt die Wärme in Richtung Ofeneinlauf. Andererseits wird dem Prozess durch den Wasserdampf und die höheren Abgastemperaturen beim Eintritt in den Kühler mehr Energie zugeführt, so dass auch das Kühlerkapazitätsstromverhältnis auf 1,28 steigt.

Für den Umbau von Bestandsanlagen ist es somit aus energetischen sowie korrosionsrelevanten Gründen von Vorteil, einen Kondensator zwischenschalten. Dieser benötigt allerdings Prozesswasser zur Kühlung sowie Strom zur Überwindung des Druckverlustes. Daher könnte angenommen werden, dass die feuchte Rezirkulation in dieser Hinsicht signifikant günstiger wäre. Allerdings findet die Kondensation in diesem Fall lediglich an einer anderen Stelle statt, nämlich in der CO₂-Aufbereitungsanlage. Einsparpotentiale bestehen dennoch aufgrund der geringeren zu behandelnden Gasmenge und eines zwischenzeitigen Entspannens des Gases. Eine Kombination des Kondensators mit der CO₂-Aufbereitung könnte diesen Vorteil jedoch relativieren.

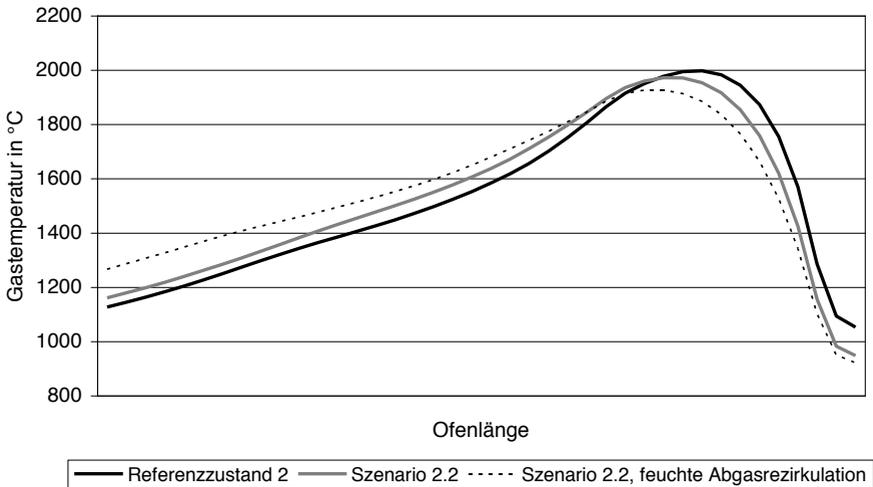


Bild 6-18 Temperaturprofil des Verbrennungsgases über die Ofenlänge für Bestandsanlagen für verschiedene Abgasbehandlungen

Die maximale Energieeffizienz des Gesamtprozesses unter Einbeziehung der äußeren Aggregate wie LZA und CPU ist nicht zwingend an dem Punkt des thermischen Energieminimums der Ofenanlage erreicht. So ist der elektrische Energiebedarf dieser Aggregate maßgeblich durch den Ofenbetrieb wie z.B. durch die entstehende Abgaszusammensetzung beeinflusst. Es muss somit ein Betriebszustand identifiziert werden, an dem sowohl der elektrische Energiebedarf als auch die Energieeffizienz des thermischen Prozesses berücksichtigt werden. Bei der energetischen Optimierung müssen die Anforderungen jedes speziellen Standortes in die Betrachtung mit einfließen. Heutzutage wird die Anzahl der Zyklonstufen an der Rohmaterialfeuchte aufgrund der notwendigen Rohgasenthalpie ausgelegt. Durch die Anwendung der Oxyfuel-Technik auf den Zementklinkerbrennprozess stehen zum einen mehr Parameter zur Beeinflussung der

anfallenden Abwärme zur Verfügung und zum anderen ist eine höhere Anzahl an Aggregaten energetisch zu berücksichtigen.

Zur Beurteilung des Abwärmenutzungspotentials wurden zwei Parametersätze als Extremfälle gewählt. Betrachtet wurde einerseits der Fall, bei dem der Schwerpunkt auf der Rohmaterialtrocknung ohne Zufuehrung liegt. Andererseits wurde der Fall untersucht, bei dem ein maximaler Bedarf an elektrischer Energie gedeckt werden soll.

Die Energiebilanzierung zeigt zwei Abgasströme (vergleiche Bild 5–5), bei denen eine Abwärmenutzung lohnenswert erscheint. Zum einen ist dies der CO₂-haltige Abgasstrom (ehemals Rohgas), der allerdings aufgrund der Minimierung von Abgasverlusten nur im begrenzten Umfang eingesetzt werden kann. Zum anderen ist dies die Kühlerabluft der zweiten Klinkerkühlerstufe für die Rohmaterialtrocknung. Infolge der unterschiedlichen Gaszusammensetzung können beide Ströme nicht vereinigt werden. Als Steuermedium für den Ausgleich der beiden Enthalpieströme wird daher der dem Vorwärmer nachgeschaltete externe Wärmetauscher verwendet.

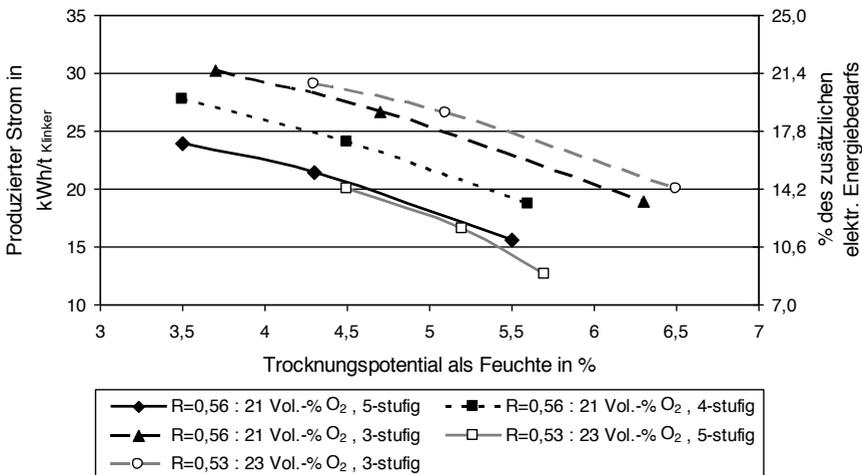


Bild 6–19 Abwärmenutzungspotential für Szenario 3 (Bestandsanlage)

Bild 6–19 zeigt die Potentiale der Energieverschiebung in der Ofenanlage durch Änderung der Betriebsparameter zur optimalen Abwärmenutzung im Rahmen der Nachrüstbarkeit für Bestandsanlagen auf. Dargestellt ist die Abhängigkeit der beiden Abwärmenutzungsarten – Mahltrocknung und Stromerzeugung – (links in kWh/t_{Klinker} und rechts als Prozent der zusätzlichen Energie für die CO₂-Aufbereitungs- und Luftzerlegungsanlagen) für verschiedene Parameterpaarungen von Rezirkulationsrate und Zyklonstufenanzahl. Die notwendige Wärme zur Mahltrocknung wurde nach dem in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Vorgehen ermittelt und basiert auf den Daten nach [Mül-93]. Im Diagramm ist das so bestimmte Trocknungspotential auf der Abszisse angegeben. Zur Berechnung der absoluten Rohmaterialfeuchte wird eine Restfeuchte von 1 % als Basis angenommen, die zu diesem Potential addiert wird. Zudem wird der Einsatz eines externen Wärmetauschers zwischen den Gasströmen vorausgesetzt, da ohne diesen lediglich 1 %

bis maximal 2 % an Feuchte, die in der Praxis kaum vorkommen, getrocknet werden können. Wie viel Energie für die jeweilige Abwärmenutzung für das Trocknungspotential oder zur Stromerzeugung verwendet wird, kann über die Effizienz dieses externen Wärmetauschers gesteuert werden. Durch Drosselung des Frischluftstroms vor dem externen Wärmetauscher auf Seiten der Kühlerabluft kann der Grad des Wärmeaustauschs beeinflusst werden (vergleiche Bild 5–3). Auf diese Weise kann die Energieaufteilung innerhalb einer Parameterpaarung von Rezirkulationsrate und Zyklonstufenanzahl beeinflusst werden. Zur Abbildung der maximalen Nutzungspotentiale wird die Anlage durch die Reduzierung von Zyklonstufen modifiziert. Für die Betrachtung wurde eine konstante Abgasendtemperatur von 160 °C vor dem Kondensatoreintritt vorausgesetzt.

Von der in den Oxyfuel-Betrieb geschalteten Referenzanlage ausgehend ($R = 0,56$, 5-stufig) können im Maximalfall 24 kWh/t_{Klinker} (etwa 17 % des zusätzlichen Energiebedarfs) Strom generiert oder Rohmaterial mit 6,5 % absolute Feuchte getrocknet werden. Durch die Anhebung des Energieniveaus des Abgases durch den Abbau der Zyklonanzahl wird die Aufteilung nicht wesentlich verschoben, sondern das nutzbare Energieniveau angehoben. Die Kurven werden so mit abnehmender Zyklonanzahl nach oben verschoben. Die Maxima werden mit 30 kWh/t_{Klinker} Stromproduktion oder 7,3 % Absolutfeuchte ermittelt.

Durch Minimierung der Rezirkulationsrate von 0,56 auf 0,53 nehmen die Abgasverluste ab. Da weniger Gas rezirkuliert und somit die Rekuperationsgasmenge reduziert wird, der Klinker jedoch noch ausreichend gekühlt werden muss, nimmt die spezifische Kühlerabgasenthalpie zu. Die Energieverteilung zwischen Stromproduktion und Mahltrocknung wird demzufolge verschoben, so dass zwar maximal 29 kWh/t_{Klinker} Strom erzeugt werden, aber Rohmaterial von max. 7,6 % absoluter Feuchte behandelt werden kann. Durchschnittliche bis niedrige Rohmaterialfeuchten können somit trotz gleichzeitiger Stromerzeugung getrocknet werden.

Im Hinblick auf die Nachrüstung von Bestandsanlagen ist der Bereich der Rezirkulationsrate eingeschränkt. Mittels der Rezirkulationsrate lässt sich allerdings – wie oben gezeigt – die Energie innerhalb der Ofenanlage verschieben. Durch die Begrenzung auf $R > 0,53$ entfällt der größere Anteil an nutzbarer Abwärme vom Klinkerbrennprozess auf das CO₂-haltige Abgas und somit auf die Stromproduktion.

Die obigen Simulationen wurden an einem Werk durchschnittlicher Produktionskapazität von 3.000 t/d durchgeführt. Je nach Standort kann die Kapazität und somit die Ofengeometrie anders ausfallen. Mit steigender Größe der Ofenanlage sinken die klinkerspezifischen Wandwärmeverluste. Der generelle Trend der energetischen Auswirkungen durch den Oxyfuel-Betrieb ist unabhängig von der Anlagengröße. Durch kleinere Unterschiede in der Auslegung, wie z.B. des Länge/Durchmesser-Verhältnisses des Ofens sowie spezifische Sekundärgasströme, kann der Einfluss auf das Temperaturprofil über den Ofen geringfügig unterschiedlich ausgeprägt sein. Die Anlagenkapazität wirkt sich auf die Abgaszusammensetzung bei konstantem prozentualen Anteil von Falschluff am Abgas nicht aus.

Die generellen Aussagen über den Oxyfuel-Betrieb einer Klinker produzierenden Ofenanlage sind somit übertragbar auf verschiedene Anlagenkapazitäten. Die Detailauslegung muss an jeder Anlage gesondert stattfinden. Eine detaillierte Energie- und Massenbilanz der BAT-Anlagen

mit Oxyfuel-Betriebsweise im Vergleich der Produktionskapazitäten 3.000 und 5.000 t/d ist in [Hoe-10] nachzulesen.

6.2.1.2 Auslegung der Ofenanlage mit Einsatz alternativer Brennstoffe

Im Jahr 2011 betrug der Anteil an alternativen Brennstoffen etwa 61 % des gesamten Brennstoffenergiebedarfs der deutschen Zementindustrie [VDZ-12]. Aufbauend auf dem optimierten Betriebszustand mit Steinkohleeinsatz (Szenario 2.2) und den gezeigten technologischen Auswirkungen wird im Folgenden untersucht, welche Auswirkungen eine Substitution von 70 % des fossilen Brennstoffs (Abk. FBS) durch alternative Brennstoffe/Ersatzbrennstoffe (Abk. EBS) hat. Als Brennstoff der Hauptfeuerung dient Fluff (Flugfähige Fraktionen aus Kunststoffabfällen) und im Calcinatorbereich eine Mischung aus abfallstämmigen Brennstoffen und Biomasse (Fluff, Tiermehl und mechanisch entwässerter Klärschlamm) mit den Standardzusammensetzungen nach [Kle-06] (siehe Tabelle 6–6).

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Heizwert) und Zusammensetzungen der alternativen Brennstoffe sind Auswirkungen auf den Anlagenbetrieb im Vergleich zum Betrieb mit Steinkohleeinsatz zu erwarten, insbesondere im Hinblick auf die höheren Verbrennungsgasvolumenströme und den daraus resultierenden erhöhten Energiebedarf. Generell wird der Ofenbetrieb durch die gröbere Stückigkeit, die höhere Feuchte und das veränderte Zünd- und Pyrolyseverhalten der alternativen Brennstoffe beeinflusst. Im Oxyfuel-Betrieb wirkt sich verglichen zum konventionellen Betrieb speziell der Freiheitsgrad des variablen Sauerstoffgehalts vorteilhaft aus. So ist aus Untersuchungen mit der moderaten Sauerstoffanreicherung bekannt, dass die Sauerstoffanreicherung das Zündverhalten der abfallstämmigen Brennstoffe begünstigt. Infolge des höheren Bedarfs an Verbrennungssauerstoff und der daher üblichen erhöhten Zufuhr an Luft ist eine Wärmeverschleppung zu erwarten. Durch die Zugabe an reinem Sauerstoff anstelle des in Luft vorgegebenen Gehaltes von 21 Vol.-% kann dieser Verschleppung entgegengewirkt werden, da die Gasmenge in der Ofenanlage durch die Abwesenheit des Stickstoffs sich nicht wesentlich erhöht. Der thermische Energiebedarf beim EBS-Einsatz ist so mit 3.187 kJ/kg_{Klinker} nur geringfügig höher als der des Oxyfuel-Betriebs mit Steinkohleeinsatz (Szenario 2.2 = FBS-Fall), jedoch um 1,5 % geringer als im konventionellen EBS-Fall mit einer Substitutionsrate von 70 %.

Tabelle 6–6 Zusammensetzung der alternativen Brennstoffe nach [Kle-06]

Parameter	Hauptfeuerung (Fluff)	Calcinatorfeuerung (Mischung: Fluff, Tiermehl, entwässerter Klärschlamm)
Spezifische Wärmekapazität	2,50 kJ/(kg*K)	2,50 kJ/(kg*K)
Heizwert	20.000 kJ/kg	16.000 kJ/kg
Zusammensetzung	M.-%	M.-%
C	54,2	40,3
H	8,0	5,9
O	15,1	15,0
N	0,5	4,1
S	0,1	0,3
Cl	0,02	0,02
Feuchte	12,1	20,1
Asche	10,0	14,4

Der maßgebende Vorteil gegenüber dem konventionellen Fall stellt die Verfügbarkeit eines reinen Sauerstoffstroms zur Deckung des für die Verbrennung von alternativen Brennstoffen erhöhten Sauerstoffbedarfs und der daraus resultierende, nahezu gleichbleibende, spezifische Abgasvolumenstrom dar. Während im Luftbetrieb infolge des höheren Sauerstoffbedarfs der alternativen Brennstoffe und der resultierenden Verbrennungsgasmenge eine signifikante Wärmeverschleppung auftritt, kann diese im Oxyfuel-Betrieb durch Anpassungen der Rezirkulationsrate und der Sauerstoffmenge kompensiert werden.

Zur Einstellung eines stabilen Ofenbetriebs mit optimiertem Energiebedarf wurde eine Rezirkulationsrate von 0,5 und ein Sauerstoffgehalt von 26,4 Vol.-% im Verbrennungsgas ermittelt. Die Sauerstoffmenge wurde verglichen zum Steinkohle-Oxyfuel-Fall (Szenario 2.2) von 0,27 kg O₂/kg Klinker auf 0,31 kg O₂/kg Klinker angehoben.

Es muss geringfügig weniger Abgas rezirkuliert werden als im FBS-Oxyfuel-Fall, um die Vorwärmerfunktion aufrechtzuerhalten, da die Verbrennungsgasmenge im Prozess beim Einsatz alternativer Brennstoffe zunimmt. Infolge der veränderten produzierten Gasmenge im Prozess sinkt die Rezirkulationsrate von 0,54 im FBS-Fall auf 0,5. Der spezifische Abgasvolumenstrom bleibt jedoch in beiden Fällen konstant bei 1,1 Nm³/kg_{Klinker}. Konsequenterweise steigt jedoch der abgetrennte Abgasvolumenstrom. Die Aufbereitungsanlage muss somit eine Steigerung der zu verdichtenden CO₂-Menge von 0,85 auf 0,88 kg_{CO2}/kg_{Klinker} bewältigen.

Eine Wärmeverschleppung durch die veränderte Aufteilung der Verbrennungs- sowie Prozessgasströme ist dennoch zu verzeichnen (Tabelle 6–7).

Tabelle 6–7 Energiebilanz des Oxyfuel-Betriebs in einer Bestandsanlage im Vergleich des Einsatzes fossiler und alternativer Brennstoffe

Einnahmen in kJ/kg_{Klinker}	FBS-Oxyfuel (Szenario 2.2)	EBS-Oxyfuel	Ausgaben in kJ/kg_{Klinker}	FBS-Oxyfuel (Szenario 2.2)	EBS-Oxyfuel
Aufgabe Ofenmehl	86,0	86,0	Rohgas/Abgas	800,0	940,0
Brennstoff	17,5	19,7	Rohgasstaub	26,0	29,0
Brennerlüfte	0,8	1,5	Klinker inkl. Kühlerabluftstaub	109,0	92,0
Kühlerzuluft	24,0	20,0	Kühlerabluft	441,0	296,0
Rezirkuliertes Gas + Oxidant	34,0	34,0	Wandwärme (Vorwärmer)	21,0	22,0
Falschluf (Vorwärmer)	0,9	0,9	Wandwärme (Calcinator)	84,0	90,0
Falschluf (Calcinator)	0,2	0,2	Wandwärme (Drehofen)	179,0	184,0
Falschluf (Ofeneinlauf)	0,2	0,2	Wandwärme (Kühler)	10,0	12,0
Falschluf (Ofenkopf)	0,1	0,1	Reaktionsenthalpie des Brennguts	1658	1684
Reaktionsenthalpie der Brennstoffe	3164	3186	Unvollständige Verbrennung	0,0	0,0
<i>Summe Einnahmen</i>	3328	3349	<i>Summe Ausgaben</i>	3328	3349

Insgesamt bleibt die Summe der nutzbaren Abwärme aus Abgas und Kühlerabluft konstant. Das Abgas weist somit wie im konventionellen Betrieb mehr Abwärme zur Nutzung auf. Der Einfluss auf das Trocknungspotential durch Abwärme ist dennoch geringfügig.

Die Zusammensetzung des Abgasstromes wird zudem durch den Brennstoffwechsel beeinflusst (Tabelle 6–8). Die gestiegene Brennstoffmenge und die damit gestiegene Menge an flüchtigen Bestandteilen bei gleichzeitig geringerem Anteil an Kohlenstoff in den alternativen Brennstoffen bewirkt eine Verdünnung des Abgases. Zudem ist eine höhere Anreicherung des Argons infolge des steigenden Sauerstoffbedarfs zu verzeichnen, da der hierfür genutzte Oxidant aus wirtschaftlichen Gründen bis zu 3,5 Vol.-% Argon enthält.

Tabelle 6–8 Hauptkomponenten der Abgaszusammensetzung beim Einsatz alternativer Brennstoffe

Gaskomponente in Vol.-%	Steinkohle-Szenario (2.2)	Alternative Brennstoffeinsatz
Ar	1,34	1,45
O ₂	3,3	4,2
N ₂	11,0	10,9
CO ₂	82,9	80,9

Über das Rohmaterial und die Brennstoffe gelangen Alkalien, Sulfat und Chlorid in Kreislaufvorgängen in die Ofenanlage. Diese können insbesondere in den unteren Vorwärmerstufen und im Ofeneinlauf zu Ansatzbildung durch Alkalisalzschmelzen führen [Loc-00]. Alternative Brennstoffe bringen im Allgemeinen vermehrt ansatzbildende Stoffe in den Prozess ein. Die hieraus resultierenden gesteigerten Kreisläufe von verdampfbaren Bestandteilen machen unter Umständen den Einsatz eines Bypasssystems zur Entlastung notwendig. Dieser Bypassstrom müsste gesondert behandelt werden. In Bild 6–20 ist eine mögliche Schaltung für einen Gasbypass dargestellt (zur besseren Übersicht sind Aggregate in der Abgasrezirkulation nicht deutlich gemacht).

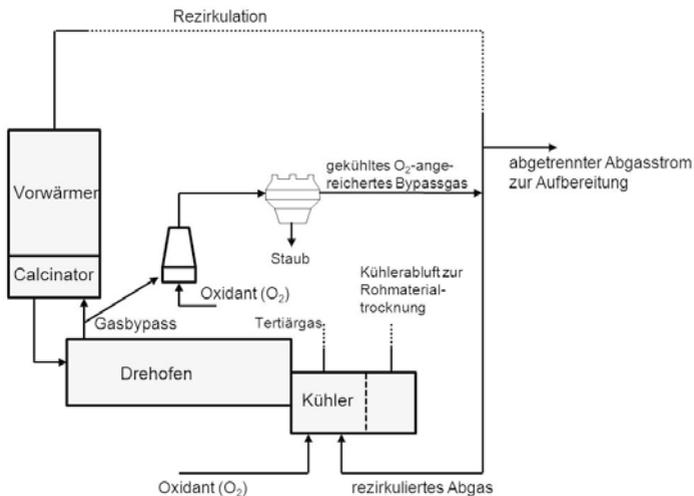


Bild 6–20 Blockfließbild einer Bypassanlage im Oxyfuel-Betrieb

Zwischen Ofeneinlauf und Calcinator wird ein Teil des heißen Ofenabgases abgezogen, das in dem vorherrschenden Temperaturbereich hohe Anteile an dampfförmigem Schwefel und Chlor enthält. Dieses Bypassgas wird in der Mischkammer nicht wie üblich durch Luft, sondern durch den sauerstoffreichen Oxidant abgekühlt. Hierdurch kondensieren die dampfförmigen Komponenten auf dem Staub aus, der im nachfolgenden Filter ausgeschleust wird. Vorteilig wirken sich die ohnehin tiefen Temperaturen des Oxidants durch dessen Herstellung in der Luftzerlegungsanlage aus.

Im konventionellen Fall wird das gefilterte Bypassgas zum Schornstein geführt. Im Oxyfuel-Betrieb wäre dieses mit ungewollten CO₂-Emissionen verbunden. Das mit Sauerstoff angereicherte Gas kann daher zum Klinkerkühler rezirkuliert werden. Da somit ein Teil des rezirkulierten Abgases bereits mit Sauerstoff angereichert ist, bleibt die Menge an zugeführtem Oxidant konstant. Diese wird lediglich auf eine weitere Stelle im Anlagenbetrieb aufgeteilt. Energieverluste entstünden so lediglich durch den Staub und die verminderte Klinkerkühlereffizienz durch die Reduzierung der Temperaturdifferenz [Wol-13].

Ein mechanisches Entfernen von Ansätzen ist ebenfalls beschränkt als Folge der Anforderungen an die Dichtheit der Anlage, um Verdünnungen des Abgasstromes zu vermeiden. Dies betrifft insbesondere das Öffnen sogenannter Stocheröffnungen. Die Wahl einer geeigneten chemischen Zusammensetzung von Roh- und Brennstoffen, die die Ansatzneigung im Vorhinein verringern, ist somit ein noch zentralerer Faktor als im konventionellen Betrieb. Da das Ausmaß der Ansatzbildung von der bestehenden Kreislaufsituation abhängt, lässt sich die Ansatzneigung abhängig von der Heißmehlzusammensetzung wie in Bild 6–21 dargestellt beurteilen. In diesem Diagramm sind drei Bereiche der Ansatzneigung (gering, mittel, stark) abhängig vom Chlorid und Sulfat-Gehalt im Heißmehl als Ausgangsstoffe der Alkalisalzschmelzen gekennzeichnet [VDZ-04]. Infolge des Einsatzes qualitativ hochwertiger alternativer Brennstoffe, d.h. geringerer Chlorgehalt oder geringere Feuchte, ist das Risiko der Ansatzbildung in dem berechneten Fall gering.

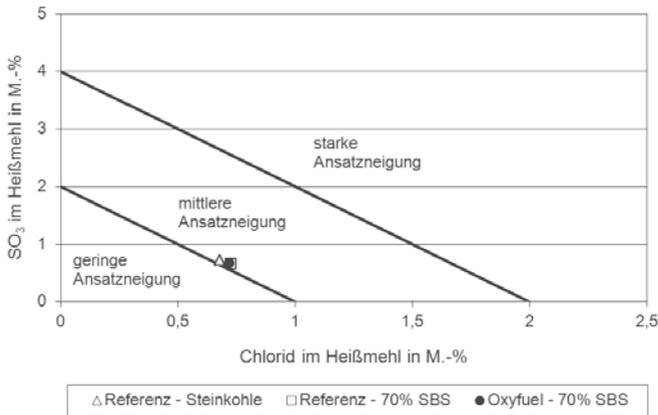


Bild 6–21 Ansatzneigung abhängig vom SO₃- und Cl-Gehalt im Heißmehl nach [VDZ-04]

6.2.1.3 Auslegung einer Ofenanlage nach gegenwärtigem Standard

Etwa 70 % aller Ofenanlagen im Trockenverfahren, die in Deutschland zur Herstellung von Zementklinker betrieben werden, sind nicht mit Vorcalcinator ausgestattet. Um diesem Anteil Rechnung zu tragen, werden die Auswirkungen auf eine solche Anlage im Folgenden diskutiert.

Ausgehend von der oben beschriebenen BAT-Anlage und einem fünfstufigen Vorwärmer wird die Ofenlänge aufgrund der Verlagerung der Calcinationszone in den Ofen vergrößert. In Tabelle 6–9 sind die Ofenabmessungen mit und ohne Calcinator für eine Produktionskapazität von 3.000 t/d vergleichend gegenüber gestellt. Für den konventionellen Betrieb einer Ofenanlage ohne Calcinator wurde so ein Energiebedarf von 3.257 kJ/kg_{Klinker} ermittelt.

Tabelle 6–9 Ofenabmessungen mit/ohne Calcinator bei einer Produktionskapazität von 3.000 t/d

Parameter	BAT-Anlage nach [Kle-06]	Ofenanlage ohne Calcinator
Länge	57 m	85 m
Durchmesser, außen	4,04 m	5,7 m
L/D-Verhältnis	14,1	14,9
Ausmauerungs-/Stahlstärke	0,22 m	0,22 m

Beim Umschalten auf den Oxyfuel-Betrieb wurde das Optimum bei einer Rezirkulationsrate von 0,54 und einem korrespondierenden Sauerstoffgehalt von 25 % identifiziert. Die Oxyfuel-Anlage benötigt geringfügig mehr thermische Energie (< 1 % Steigerung) aufgrund der durch den CO₂-Gehalt verursachten Wärmeverschleppung mit dem Abgas. Dennoch verringert sich unter Wahrung der erforderlichen Gasgeschwindigkeit in den Zycloneintrittsöffnungen der Abgasvolumenstrom von 1,29 Nm³/kg_{Klinker} im Referenzfall auf 1,13 Nm³/kg_{Klinker}. Tabelle 6–10 zeigt zudem geringere Abwärme der Kühlerabluft im Oxyfuel-Fall. Diese Beobachtung korrespondiert mit dem steigenden Kühler- und sinkenden Vorwärmerkapazitätsstromverhältnis.

Tabelle 6–10 Energiebilanz einer Bestandsanlage ohne Calcinator im konventionellen Betrieb (Referenz) und Oxyfuel-Betrieb

Einnahmen in kJ/kg _{Klinker}	Referenz o. Calcinator	Oxyfuel o. Calcinator	Ausgaben in kJ/kg _{Klinker}	Referenz o. Calcinator	Oxyfuel o. Calcinator
Aufgabe Ofenmehl	86	86	Rohgas/Abgas	741	896
Brennstoff (Drehofenfeuerung)	18	18	Rohgasstaub	25	29
Brennerluft (Drehofenfeuerung)	1,5	0,7	Klinker inkl. Kühlerabluftstaub	111	95
Kühlerzuluft	37	20	Kühlerabluft	348	292
Rezirkuliertes Gas + Oxidant	-	38	Wandwärme (Vorwärmer)	32	34
Falschluff (Vorwärmer)	1,1	0,9	Wandwärme (Drehofen)	404	394
Falschluff (Ofeneinlauf)	0,2	0,2	Wandwärme (Kühler)	15	15
Falschluff (Ofenkopf)	0,05	0,05	Reaktionsenthalpie des Brennguts	1725	1686
Reaktionsenthalpie der Brennstoffe	3257	3277	Unvollständige Verbrennung	0	0
<i>Summe Einnahmen</i>	3401	3441	<i>Summe Ausgaben</i>	3401	3441

Bei der Analyse des Gastemperaturprofils (Bild 6–22) über die Ofenlänge wird diese Verschiebung zudem sichtbar.

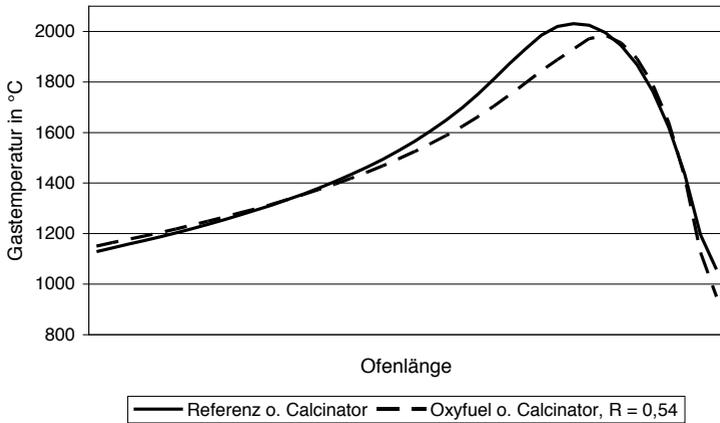


Bild 6–22 Gastemperaturprofil über die Ofenlänge bei einer Ofenanlage ohne Calcinator

Im Oxyfuel-Betrieb sinken die Temperaturen in der Sinterzone schneller ab, stabilisieren sich jedoch zur Ofenmitte hin und sind am Ofeneinlauf leicht höher als im konventionellen Betrieb. In Kombination mit der höheren spezifischen Wärmekapazität des CO₂-angereicherten Gases weist das Gas am Ofeneinlauf 13 % mehr Energie auf.

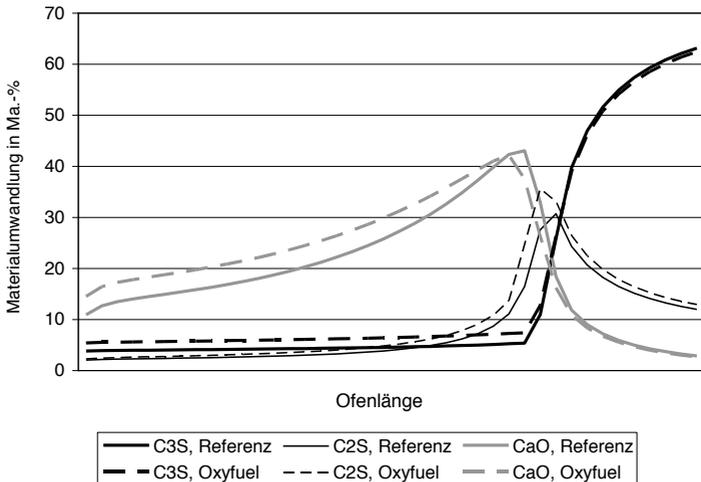


Bild 6–23 Materialumwandlung über die Ofenlänge bei einer Ofenanlage ohne Calcinator

Da die Calcinationsreaktion im Oxyfuel-Betrieb zu höheren Temperaturen verschoben ist, sind die Auswirkungen in einer Anlage ohne Calcinator im Vergleich zur BAT-Ofenanlage unter-

schiedlich ausgeprägt. So werden im Calcinationsbereich des Ofens im Oxyfuel-Betrieb im Maximalfall 8 % mehr Energie benötigt. Dieser Aspekt kann jedoch durch die ohnehin festgestellte resultierende Energieverschleppung hin zum Ofeneinlauf ausgeglichen werden. Der oben dargestellte Energieüberschuss im Ofeneinlauf und das folgende Temperaturprofil bewirken, dass sich der Umsatz vom Carbonat zum Oxid sogar erhöht (vergleiche Bild 6–23). Aufgrund der geringeren Sinterzonen Temperaturen verschiebt sich das Alit/Belit-Verhältnis geringfügig.

6.2.2 Prozessauslegung mit anlagentechnischen Anpassungen (Szenario 4 - 5)

Als zweiter Auslegungsfall wird die Auslegung einer kompletten Neuinstallation ohne Einschränkungen bezüglich der Anlagentechnik betrachtet. Der einflussreichste Freiheitsgrad, die Rezirkulationsrate zur energetischen Optimierung des Prozesses, ist bis zu diesem Zeitpunkt nicht signifikant variiert worden. Generell sinken die Abgasverluste mit verringerter Abgasmenge. Die Rezirkulationsrate hat so einen direkten Einfluss auf den thermischen Energiebedarf der Ofenanlage. Aus diesem Grund wird im Folgenden insbesondere der Anlagenbetrieb mit kleinen Rezirkulationsraten untersucht. Die für das Szenario 3 geltenden technischen Grenzen und Limitierung der Rezirkulationsrate auf $R > 0,5$ durch die Anlagengeometrie gelten für die folgenden Szenarien nicht. Neue Freiheitsgrade wie die Anpassung der Anlagengeometrie, Rezirkulationsraten unterhalb von 0,5 sowie höhere Sauerstoffgehalte stehen somit zur Verfügung. Im Hinblick auf eine Nachrüstung wurde die Auslegung überwiegend durch die verschiedenen Gaseigenschaften dominiert. Die Auslegung einer Neuinstallation wird hingegen durch die Abstimmung der Prozessströme bestimmt.

6.2.2.1 Rezirkulationsrate

Eine Rezirkulationsrate zwischen 0,56 und 0,36 wurde betrachtet. Eine weitere Verkleinerung der Anlagengeometrie bei gleichem Materialdurchsatz wird aus betriebstechnischen Gründen mit Rücksicht auf die Funktionsfähigkeit der Zyklone kritisch gesehen. Die Anlage würde bei kleinen Gasdurchsätzen zudem störanfälliger auf Prozessschwankungen reagieren.

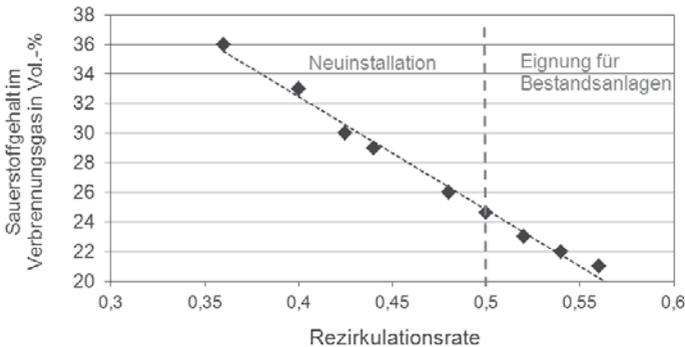


Bild 6–24 Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts von der Rezirkulationsrate

Die Menge an eingesetztem Sauerstoff ist durch die Verbrennung und damit durch die Menge und Art der Brennstoffe festgelegt. Wird der Anteil an rezirkuliertem Gas im Rekuperationsstrom verringert, steigt konsequenterweise der prozentuale Anteil des Sauerstoffs in der Ge-

samtmenge. Bild 6–24 zeigt diesen Zusammenhang für den untersuchten Bereich der Rezirkulationsrate. Ausgehend von den im Referenzfall obligatorischen 21 Vol.-% Sauerstoff ($R = 0,56$) im Verbrennungsgas, kann die Konzentration mit Verringerung des Rezirkulationsstroms bis weit über 30 Vol.-% annehmen. Dieses wirkt sich insbesondere positiv auf das Ausbrand- und Zündverhalten der Brennstoffe aus.

6.2.2.2 Ofenbetrieb und thermischer Energiebedarf

Der Einfluss einer reduzierten Rezirkulationsrate auf die Temperaturprofile und somit auf die Betriebsweise der Ofenanlage ist in Bild 6–25 dargestellt. Je weniger Abgas zurückgeführt wird, desto steiler wird das Gastemperaturprofil über die Ofenlänge. In der Sinterzone sind unterhalb der Rezirkulationsraten von 0,44 höhere Gastemperaturen als 2000 °C zu erwarten. Zum einen wird der geringe Volumenstrom lokal stark aufgeheizt und zum anderen fördern die hohen Sauerstoffkonzentrationen zudem die Verbrennung. Andererseits übersteigen die Raten oberhalb von 0,48 im Ofeneinlauf den zulässigen Temperaturbereich, über den hinaus Probleme mit Ansatzbildung entstehen könnten.

Die Auswirkungen dieser Temperaturverschiebungen wird bei der Betrachtung der Materialoberflächentemperaturen über die Ofenlänge in Bild 6–26 deutlich. Im Materialkern wird eine maximale Sinterzonen temperatur von 1450 °C in keinem Fall überschritten. Im Luftbetrieb (Referenzzustand 1) beträgt die maximale Materialoberflächentemperatur 1495 °C. Die Temperaturverläufe des Materials korrelieren mit denen des Gases. Aufgrund der hohen thermischen Spitzenbelastung bei sehr geringen Rezirkulationsraten steigt die Temperatur an der Oberfläche des Brennguts an. Zu hohe Belastungen durch hohe Peak-Temperaturen könnten auf Dauer zudem Schäden an der Ausmauerung bewirken.

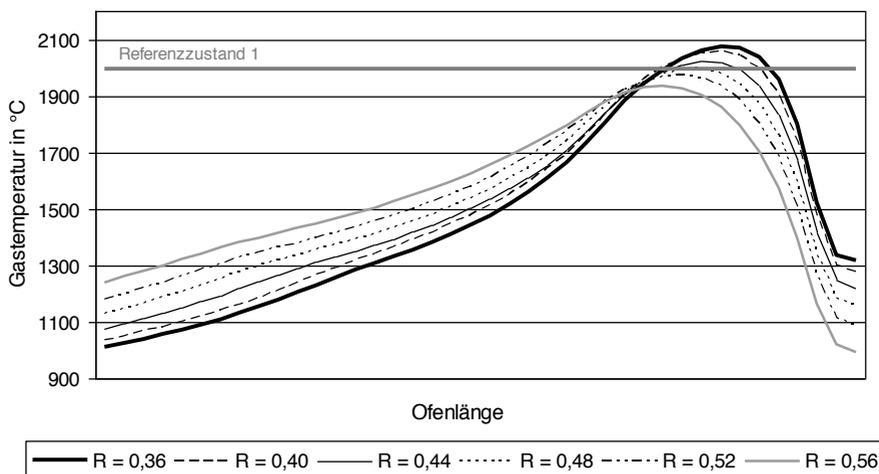


Bild 6–25 Temperaturprofil des Verbrennungsgases über die Ofenlänge abhängig von der Rezirkulationsrate (trocken)

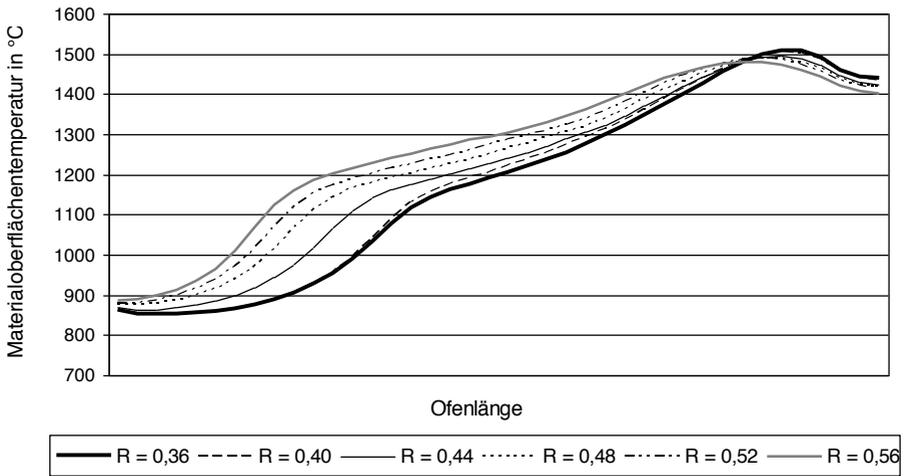


Bild 6–26 Temperaturprofil der Materialoberfläche über die Ofenlänge abhängig von der Rezirkulationsrate (trocken)

Die Abgasrezirkulationsrate ist weiterhin ein bestimmender Parameter für die Wärmeübertragung in der Ofenanlage. Die Gaseigenschaften sind im Vergleich nicht von Bedeutung, jedoch die Strömungsführung. So ist die konvektive Wärmeübertragung unter anderem auch durch die Gasgeschwindigkeit bestimmt. Mit regressiver Gasmenge bzw. Rezirkulationsrate sinkt aufgrund der Wahrung der Kontinuitätsgleichung die Geschwindigkeit und somit die konvektive Wärmeübertragung bei gleicher Temperatur und Zusammensetzung über das Ofenrohr gesehen.

Die Betrachtung der Sinterzone, die vom Ofenkopf ausgehend etwa das erste Ofendrittel einnimmt, ist ebenfalls von Bedeutung im Hinblick auf die thermische Belastung bzw. die übertragene Wärme. So wird im Falle der minimalen Rezirkulationsrate von 0,36 an das Material 161,7 kJ/kg_{Klinker} und an die Wand 497,2 kJ/kg_{Klinker} an Strahlungs- sowie Konvektionswärme vom Gas abgegeben. Aufgrund der geringeren Höchsttemperaturen werden bei maximaler Rezirkulationsrate von 0,56 lediglich 97,6 kJ/kg_{Klinker} an das Material und 309,8 kJ/kg_{Klinker} an die Wand übertragen.

Hinsichtlich des optimalen Temperaturprofils im Ofen ist somit eine Rezirkulationsrate im Bereich von 0,44 bis 0,48 zu wählen, um negative Einflüsse bezüglich Schäden an der Ausmauerung, Überbrennen und Ansatzbildung zu vermeiden.

Um vergleichbare Klinkereigenschaften zum Referenzklinker zu erreichen, wurden diverse Anpassungen des Betriebs für die jeweiligen Rezirkulationsraten gemacht. So wurde unter anderem der Energieverschiebung vom Ofen zum Vorwärmer durch eine Anpassung der Brennstoffaufteilung (Haupt-/Calcinatorfeuerung) und des Energiebedarfs entgegengewirkt. Bild 6–27 zeigt diese Abhängigkeit des thermischen Energiebedarfs des Klinkerbrennprozesses auf der rechten und der Brennstoffaufteilung zwischen Calcinator und Hauptfeuerung in Prozent auf der linken Achse.

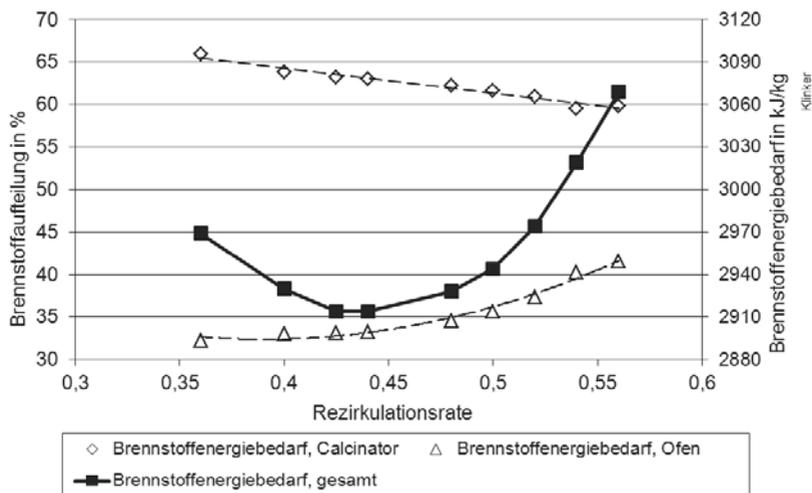


Bild 6–27 Brennstoffenergiebedarf und Brennstoffaufteilung abhängig von der Rezirkulationsrate

Der thermische Energiebedarf der Ofenanlage nimmt mit sinkender Rezirkulationsrate ausgehend vom Oxyfuel-Betrieb mit 0,56 vorerst ab. Zwischen einer Rate von 0,425 und 0,44 wird schließlich ein Minimum erreicht. Verglichen zum Referenzzustand 1 von 3.026 kJ/kg_{Klinker} entspricht dies einer Einsparung im Brennstoffenergiebedarf von 3,5 %. Eine weitere Reduzierung der Rezirkulationsrate führt zu dem dargestellten parabelförmigen Verlauf des Brennstoffenergiebedarfs. Oberhalb von $R = 0,54$ liegt der Energiebedarf über dem des Referenzfalls. Im Bereich des sinkenden Energiebedarfs ($0,56 > R > 0,425$) ist die Abnahme der Energieverluste mit dem CO₂-haltigen Abgas von ausschlaggebender Bedeutung. In Kombination mit einem hohen Kühlerkapazitätsstromverhältnis (siehe Bild 6–28) verglichen zum Referenzzustand 1 wird die Verringerung der notwendigen Brennstoffenergie nachvollziehbar.

Der Referenzpunkt (Luftbetrieb 1) des Kühlerkapazitätsstromverhältnisses wird erst mit der kleinsten Rezirkulationsrate unterschritten, obwohl der Rekuperationsgasstrom im Minimalfall 0,45 und im Maximalfall 0,81 Nm³/kg_{Klinker} beträgt.

Im Hinblick auf den thermischen Energiebedarf wirkt sich dies nicht entscheidend aus. Beim Durchschreiten des thermischen Energieminimums ist das Gas im Vorwärmer mit stetem Anstieg des Kapazitätsstromverhältnisses ab $\psi_{zy} > 0,75$ nicht mehr in der Lage, das Brenngut adäquat vorzuwärmen. Infolgedessen wird die Brennstoffaufteilung zugunsten des Calcinator verschoben, da an dieser Stelle aufgrund der geringen Materialvorwärmung vermehrt Energie für die Entsäuerung benötigt wird. In der Hauptfeuerung lässt die verminderte Verbrennungsgasmenge hingegen eine Reduzierung des Brennstoffenergiebedarfs zur Aufrechterhaltung der geforderten Sinterzonentemperaturen zu.

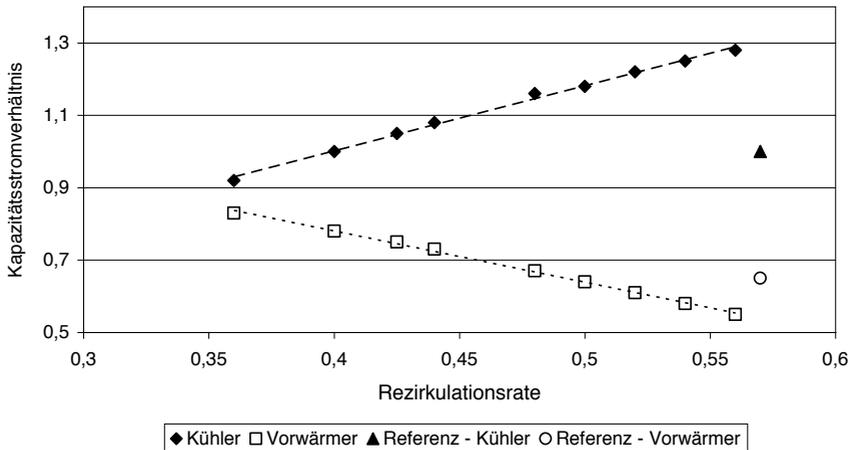


Bild 6–28 Kapazitätsstromverhältnis des Kühlers und des Vorwärmers abhängig von der Rezirkulationsrate

6.2.2.3 Abgaszusammensetzung

Im Gegensatz zu dem thermischen Energiebedarf wird der elektrische Energiebedarf durch die Rezirkulationsrate wenig beeinflusst. Die spezifische Sauerstoffmenge sowie die ausgeschleuste Gasmenge zur Aufbereitung unterhalb einer Rezirkulationsrate von 0,52 bleiben unverändert. Infolge der Kreislaufführung stellt sich nach einigen Umläufen ein Gleichgewicht von abgeführter und generierter Gasmenge ein. Die abgetrennte Gasmenge entspricht daher der in der Anlage durch Verbrennung und Entsäuerung generierten und zusätzlich zugeführten (Oxidant, Falschluff) Gasmenge (vergleiche Bild 6–29). Wird mehr Gas generiert, wie z.B. infolge eines erhöhten Brennstoffenergiebedarfs oberhalb Rezirkulationsraten von 0,52, steigt konsequenter Weise ebenfalls die Gasmenge zur Aufbereitung und damit der elektrische Energiebedarf des Prozesses insgesamt.

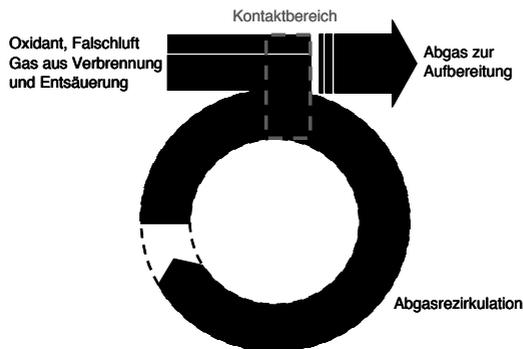


Bild 6–29 Schema des Abgaskreislaufs

Die Gaszusammensetzungen gleichen sich an der Kontaktstelle an, so dass das Gas zur Aufbereitung dieselbe Zusammensetzung wie das rückgeführte Gas aufweist.

Tabelle 6–11 Abgaszusammensetzung in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate

Gaskomponente in Vol.-%	Rezirkulationsrate		
	0,36	0,48	0,56
Ar	1,30	1,29	1,31
O ₂	3,1	3,0	2,7
N ₂	11,3	11,3	11,2
CO ₂	83,2	82,9	83,0

Die Abgaszusammensetzung, die den Energiebedarf der Aufbereitung mitbestimmt, zeigt sich zudem mit variierender Rezirkulationsrate weitgehend unbeeinflusst in den Hauptkomponenten. Beispielhaft ist der Vergleich der Abgaszusammensetzung für eine kleine, mittlere und große Rezirkulationsrate in Tabelle 6–11 wiedergegeben.

6.2.2.4 Klinkerphasenbildung

Der Umsatz des Brennguts zu den Klinkerphasen wird im Ofen neben der Rohmehlzusammensetzung maßgeblich durch das eingestellte Temperaturprofil bestimmt. Darüber hinaus spielen die Brennstoffmenge sowie -aufteilung eine Rolle, da die Aschen chemisch in den Klinker eingebunden werden. Obwohl zwischen den untersuchten Betriebsweisen mit unterschiedlichen Rezirkulationsraten, wie oben dargestellt (siehe Bild 6–27), teils große Unterschiede des Brennstoffeinsatzes festgestellt wurden, wird in jedem Zustand ein ausreichender Umsatz sichergestellt, so dass eine mineralogische Klinkerzusammensetzung ähnlich der des Referenzzustandes entsteht. Im geringen Maße sind das Verhältnis von Alit zu Belit sowie der Freikalkgehalt durch die Abweichungen im Temperaturprofil verschoben. Bild 6–30 zeigt dieses anhand der gestrichelten Linie, die den Referenzgehalt an Alit markiert, auf.

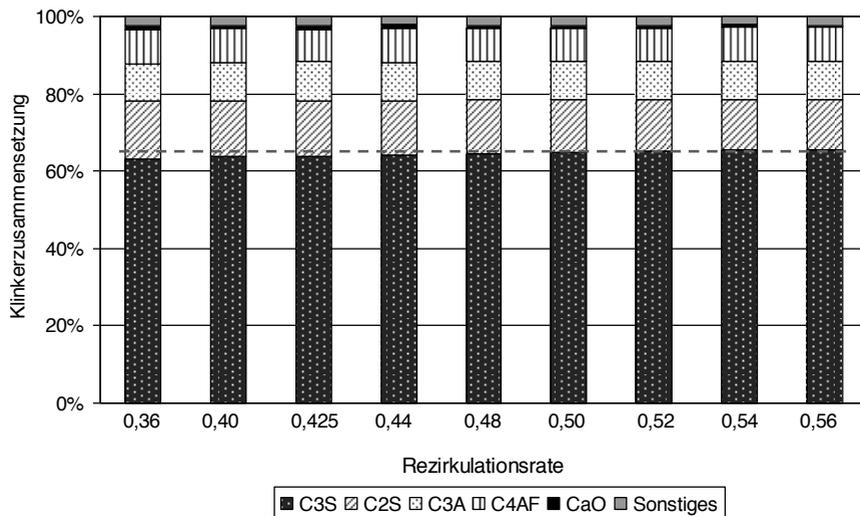


Bild 6–30 Klinkerzusammensetzung abhängig von der Rezirkulationsrate

Infolge der geringeren Brennstoffeinsatzmenge bis $R = 0,44$ im Vergleich zum Referenzzustand sinkt auch der Eintrag von Asche, woraus eine leichte Steigerung des Kalkstandards im Klinker resultiert. Dieser gibt den tatsächlich im Zementklinker enthaltenen CaO-Gehalt an bezogen auf den maximalen CaO-Gehalt, der durch SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 gebunden werden kann [Loc-00]. Bemerkbar macht sich dieser Sachverhalt auch in etwas höheren Freikalkgehalten im Bereich des thermischen Energieminimums.

Das Silicatmodul, welches das Fest/Flüssig-Verhältnis in der Sinterzone des Ofens kennzeichnet, sowie das Tonerdemodul, welches Aufschluss über die Beschaffenheit der Klinkerschmelze gibt, bleiben unverändert.

6.2.2.5 Energetische Optimierung

Abgesehen von den betriebstechnischen Anpassungen der Ofenanlage und deren Auswirkungen auf das Produkt spielt die Abwärmenutzung und die Energieeffizienz der Gesamtanlage eine bedeutende Rolle. In Kapitel 6.2.1 wurde die Energieverschiebung in der Anlage durch die Rezirkulationsrate bereits für den Fall einer nachgerüsteten Anlage dargestellt. Die Abwärmeströme können im Bereich $R = 0,5$ bis $0,56$ im Vergleich zum vorherigen Kapitel abweichen, da im Hinblick auf eine Neuinstallation von einem effizienteren Betrieb als in Bestandsanlagen ausgegangen wird (Referenzzustand 1).

Mit der limitierten Rezirkulationsrate ist ebenfalls die Möglichkeit, die Prozessabwärme zugunsten eines speziellen Betriebszustandes (hohe oder niedrige Rohmaterialtrocknung) zu verschieben, eingeschränkt. Bild 6–31 zeigt die Möglichkeiten zur Steuerung, an welcher Stelle Prozesswärme in der Ofenanlage anfällt, mittels der Rezirkulationsrate. Abgebildet ist die Abhängigkeit der Abwärmeströme der Kühlerabluft sowie des Abgases vom Vorwärmer. Bei hohen Rezirkulationsraten entfällt der Großteil der Abwärme auf das CO_2 -haltige Abgas. Die Enthalpie des Abgases nimmt mit sinkender Rezirkulationsrate infolge der Energieverschiebung ab und die der Kühlerabluft zu. Bei $R = 0,425$ kommt es zum Schnittpunkt, d.h. am Kühler und am Vorwärmer fällt gleichviel Abwärme an. Bei kleineren Rezirkulationsraten wandelt sich das Verhältnis sogar zugunsten der Kühlerabluft, wodurch ein höherer Enthalpiestrom der Rohmaterialtrocknung zur Verfügung steht.

Im Falle höherer Rohmaterialfeuchten sollte eine Heißgaserzeugung aufgrund der damit verbundenen zusätzlichen CO_2 -Emissionen möglichst vermieden werden. Stattdessen soll eine externe Wärmetauscheranlage zwischen den beiden Abwärmeströmen für Ausgleich des Energieniveaus sorgen, um der Rohmaterialtrocknung die nötige Enthalpie bereitzustellen. Die Effizienz dieses Wärmetauschers ist höher, je unterschiedlicher das Energieniveau der Ströme ist und wird somit durch die Rezirkulationsrate beeinflusst. Folgende Bereiche wurden dabei identifiziert:

- Im Bereich $R = 0,56$ bis $0,5$ (weite Spreizung der Enthalpien der Abwärmeströme) ist die externe Wärmetauscheranlage für die Abwärmenutzung mit Hauptaspekt auf der Rohmaterialtrocknung gewinnbringend. Je kleiner der Abstand zwischen den Energieniveaus desto kleiner die Enddifferenz der angeglichenen Wärmeströme bei gleichen Wärmetauscherflächen. Im Diagramm ist dieses durch einen geringer werdenden Abstand zwischen den Punkten im Bereich $R = 0,56$ bis $0,48$ gekennzeichnet.

- Im mittleren Bereich $R = 0,46$ bis $0,4$ vor und nach dem Schnittpunkt ist eine Wärmetauscheranlage energetisch unzweckmäßig, da sie mehr Verluste durch z.B. Wandwärme und Leckagen erzeugen würde als Nutzen für die Rohmaterialtrocknung zu bringen.
- Bei sehr kleinen Rezirkulationsraten ($R = 0,36$) kann ebenfalls der Wärmetauscher zur Verlagerung der gesamten Abwärme auf die luftführende Seite betrieben werden, da vornehmlich die Abwärme zur Trocknung genutzt wird. Umgebungsluft kann hierbei für den Wärmeaustausch genutzt werden, um die Wärme aus dem CO_2 -haltigen Abgas zu rekuperieren und anschließend der Kühlerabluft zugemischt zu werden.

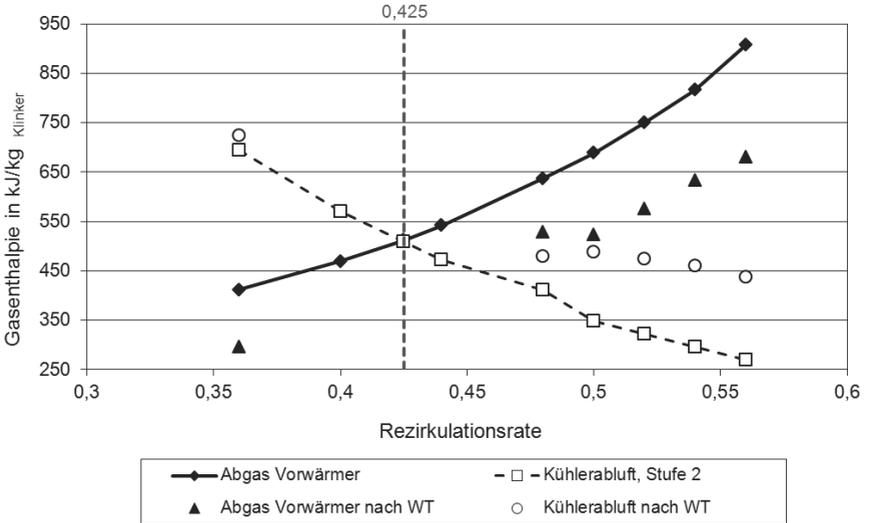


Bild 6-31 Anfallende Prozessabwärme in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate

Bild 6-32 zeigt das mögliche Trocknungspotential der Abwärme vom Kühler in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate ohne eine Vorwärmung der Kühlerabluft durch einen externen Wärmetauscher. Dieses wird angegeben als zu trocknende Rohmaterialfeuchte in % für den Maximalfall nach [Kle-06] und den Minimalfall nach [Mül-93]. Im Einklang mit der obigen Beobachtung nimmt das Trocknungspotential mit sinkender Rezirkulation zu. Die Dreiecke des Diagramms beziehen sich zudem auf den Enthalpieanteil der nutzbaren Wärme. Da nur Wärme über $100\text{ }^\circ\text{C}$ zur Verdampfung von Wasser (Trocknung) oder Kühlmedium (Verstromung) genutzt werden kann und das Temperaturniveau mit steigenden Rezirkulationsraten sinkt, nimmt der prozentuale Anteil der nutzbaren Wärme zudem stark ab.

Im Bereich $R = 0,54 - 0,56$ ist die nutzbare Wärme der Trocknungsluft (vom Kühler) ohne den Einsatz einer externen Wärmetauscheranlage verschwindend gering. Bei feuchten Materialien müsste somit in diesem Fall eine große Menge an Heißgas zusätzlich erzeugt werden. Bezugnehmend auf Kapitel 5.2 würde die Abtrennrate durch unvermeidene CO_2 -Emissionen aus der zusätzlichen Feuerung um 3 % reduziert werden, um eine mittlere Rohmaterialfeuchte von 8 % trocknen zu können. Durch Nutzung der externen Wärmetauscheranlage könnten wie oben erläutert sogar bei der Anlagennachrüstung ohne Zufeuerung Rohmaterialien bis zu 5 % auf eine

Restfeuchte von 1 % getrocknet werden. Dies entspricht einer Feuchte, die sonst ohne externe Wärmetauscheranlage im Bereich $0,44 > R > 0,425$ getrocknet werden könnte. Bei einer minimalen Rezirkulationsrate von 0,36 können Materialien zwischen 7,5 % nach [Mül-93] und knapp 9 % Feuchte nach [Kle-06] bezogen auf eine Restfeuchte von 1 % getrocknet werden (im Diagramm: waagrecht gestrichelter Bereich).

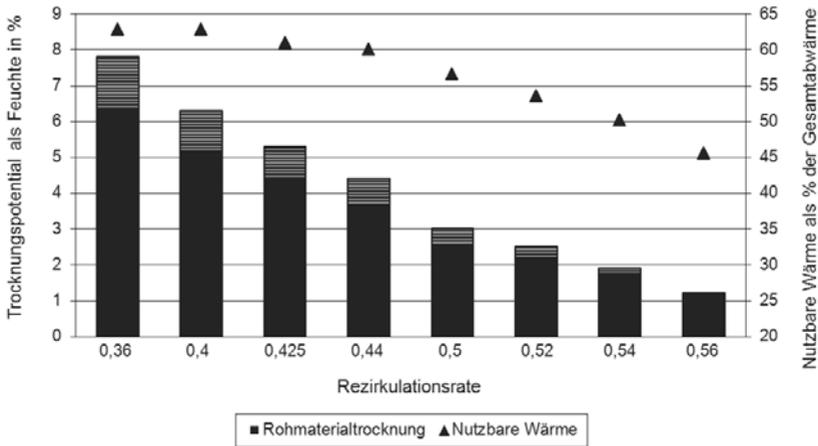


Bild 6-32 Abwärmenutzung zur Rohmaterialtrocknung ohne Wärmeverschiebeanlage

Im Falle des Schnittpunktes bei $R = 0,425$ (gemäß Bild 6-31) kann zum einen ein Trocknungspotential von über 5 % sowie gleichzeitig eine Stromproduktion von $7 \text{ kWh/t}_{\text{Klinker}}$ erzielt werden. Bei einem Einsatz einer externen Wärmetauscheranlage, die zusätzlich zur Kühlerabluft mit Umgebungsluft auf der kalten Seite beaufschlagt wird, könnte das Trocknungspotential auf knapp 7 % gesteigert werden. Das Stromerzeugungspotential aus der verbleibenden Abwärme würde die Installation einer stromerzeugenden Anlage in diesem Fall nicht mehr rechtfertigen. Dadurch wird nicht nur die Investition in die Anlagenschaltung, sondern auch deren Komplexität gesenkt.

In der theoretischen Betrachtung bietet sich ohne eine Präferenz zur Stromerzeugung oder zur Rohmaterialtrocknung die Rezirkulationsrate von 0,425 an, bei der sich die beiden Prozessströme im Gleichgewicht befinden. Ohne eine externe Wärmeverschiebeanlage kommt das durch eine Verringerung der Rezirkulationsrate gesteigerte Energieniveau allerdings überwiegend der stromerzeugenden Abwärmenutzung zugute. Eine Reduzierung der Zyklonstufen auf drei (2 Stufen und Calcinatorzyklon) bei $R = 0,425$ verschlechtert die thermische Energieeffizienz der Anlage insgesamt um 7,3 %. Auf diese Weise können ohne vorherige Wärmerückgewinnung in der Wärmetauscheranlage durch den Abhitzeessel $16 \text{ kWh/t}_{\text{Klinker}}$ Strom erzeugt werden. Infolge des höheren Temperaturniveaus im Abgaskreislauf kann kein Schlauchfilter eingesetzt werden, so dass ein Elektrofilter genutzt werden muss. Das Trocknungspotential bleibt bei 4 - 5 % unverändert.

In der Praxis hat die Rohmaterialtrocknung als energetisch effizienteste Abwärmeverwertung die erste Priorität. Hinsichtlich dieser Maßgabe ist - abhängig von der Rohmaterialfeuchte - die

Wahl einer niedrigen Rezirkulationsrate günstig. Unter Berücksichtigung der prozesstechnischen und energetischen Auswirkungen sind allerdings Betriebsweisen mit $R < 0,36$ nicht zu empfehlen. Zur Vermeidung eines zusätzlichen Aggregates zur Wärmerückgewinnung ist ein Bereich $0,48 > R > 0,4$ viel versprechend.

Tabelle 6–12 fasst beispielhaft die verschiedenen Maßnahmen und deren Wirkung auf eine mögliche Stromerzeugung für hohe, mittlere und niedrige Rohmaterialfeuchten zusammen. Die Stromerzeugung wird als ineffizient angesehen, solange eine Grenze von ca. 5 kWh/t_{Klinker} nicht erreicht wird. Es ist anzumerken, dass diese Betrachtung vereinfacht wurde, da die Trocknung anderer Substanzen zur Zementherstellung wie z.B. die Kohle- oder Hüttensandtrocknung vernachlässigt wurde. In der Planung eines realen Werkes sind diese spezifischen Faktoren zu berücksichtigen und der Trocknung zumeist Vorrang zu geben.

Tabelle 6–12 Einsatzmatrix für die Abwärmenutzung (Abkürzungen: WT: Externe Wärmetauscheranlage, Zy: Reduzierung der Zyklonstufen, Fe: Zufeuerung)

Rohmaterialfeuchte	Rezirkulationsrate	Zusätzliche Maßnahmen	Stromerzeugung
Hoch	0,36	Ohne	Eingeschränkt
	0,36 - 0,40	WT	Ineffizient
	0,36 - 0,44	WT, Zy	Eingeschränkt
	0,44 - 0,56	WT, Zy, Fe	Möglich
Mittel	0,40 - 0,44	Ohne	Möglich
	0,44 - 0,48	WT	Eingeschränkt
	0,48 - 0,56	WT, Zy	Möglich
Niedrig	0,48 - 0,56	Ohne	Möglich

6.2.2.6 Feuchte Abgasrezirkulation

Die Aufbereitung des Abgases im Kreislauf (Trocknung, Kühlung, Entstaubung) beeinflusst – wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben – den Wärmehaushalt der Ofenanlage. Der Wassergehalt des Abgases beeinflusst auf diese Weise ebenfalls die optimale Rezirkulationsrate. Bild 6–33 zeigt diesen Einfluss auf den thermischen Energiebedarf für die trockene (Feuchte auf 1 % begrenzt im rezirkulierten Gas) und die feuchte Abgasrezirkulation (mit im Kreislauf angereicherter Feuchte von 12 %).

Im Falle der Nachrüstung bestehender Anlagen ($R = 0,54 - 0,56$) ist der zur Erwärmung der zusätzlichen Wasserfracht benötigte Energiebedarf höher als der Nutzen des zusätzlichen Kapazitätsstroms bei feuchter Rezirkulation. Bei einer geringeren Rezirkulationsrate ($R < 0,52$) und somit kleineren Abgasmengen reichert sich eine geringere absolute Wasserfracht im Abgas an, so dass der höhere Kapazitätsstrom von Vorteil wird. Kombiniert mit dem besseren Strahlungsverhalten des Gases im Prozess sinkt der Energiebedarf insbesondere bei sehr kleinen Rezirkulationsraten signifikant unter den der trockenen Abgasrezirkulation. Der parabelförmige Trend ist dennoch auch hier erkennbar, obwohl das Minimum zu geringeren Rezirkulationsrate verschoben ist.

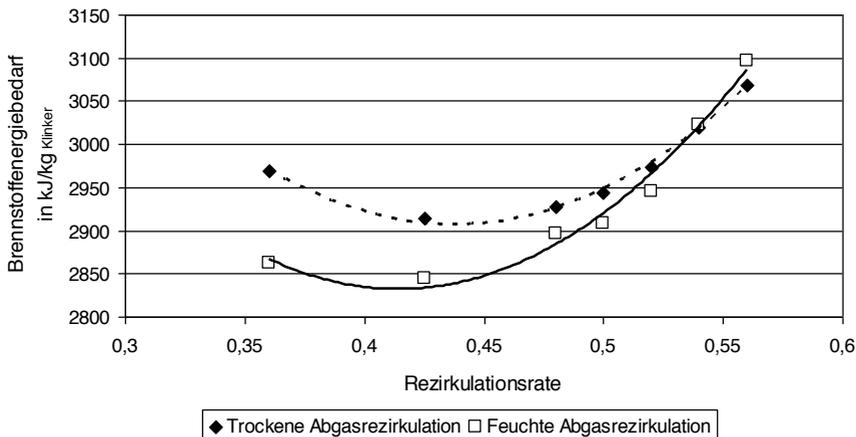


Bild 6-33 Brennstoffenergiebedarf bei feuchter und trockener Abgasrezirkulation

Der Einfluss der Feuchte auf den Ofenbetrieb bei höheren Rezirkulationsraten ist auch in Bild 6-34 erkennbar. Die Spreizung zwischen den korrespondierenden Temperaturprofilen ist bei größeren Raten ausgeprägter. Die Energieverschiebung von der Sinterzone in den Ofeneinlauf tritt deutlicher in den Fokus bei $R = 0,56$. Die Temperaturprofile zwischen feuchter und trockener Abgasrezirkulation mit kleinen Rezirkulationsraten sind nahezu deckungsgleich.

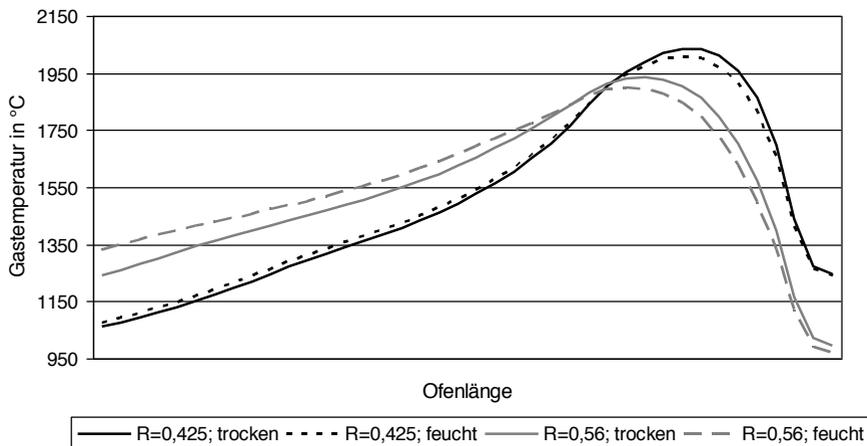


Bild 6-34 Temperaturprofil des Verbrennungsgases über die Ofenlänge abhängig von der Rezirkulationsrate und Abgasbehandlung

Bei feuchter Abgasrückführung verringert sich das Kapazitätsstromverhältnis über den gesamten Rezirkulationsbereich im Vorwärmer um 15 bis 17 % und erhöht sich im gleichen Maße im Kühler. Die Energieverschleppung durch die zusätzlich erhöhte spezifische Wärmekapazität des

feuchten Abgases ist somit noch charakteristischer bei gleicher Rezirkulationsrate. Die Aufteilung der Abwärmeströme ist auf ähnliche Weise modifiziert.

Bild 6–35 zeigt diesen Effekt am Beispiel der beiden nutzbaren Prozessabwärmeströme und der Verlagerung von dessen Schnittpunkt zu niedrigeren Rezirkulationsraten im Vergleich zur trockenen Abgasrezirkulation. Beide Abwärmeströme weisen Abweichungen zu der trockenen Rezirkulation von 10 % bis 15 % auf. Während der Schnittpunkt (hier dünn gestrichelte Linie) bei der Abgasbehandlung mit Kondensation bei $R = 0,425$ (siehe Bild 6–31) liegt, befindet er sich bei feuchter Abgasrückführung bei $R = 0,38$. Allerdings rangiert er auf vergleichbarem Energieniveau bei $500 \text{ kJ/kg}_{\text{Klinker}}$.

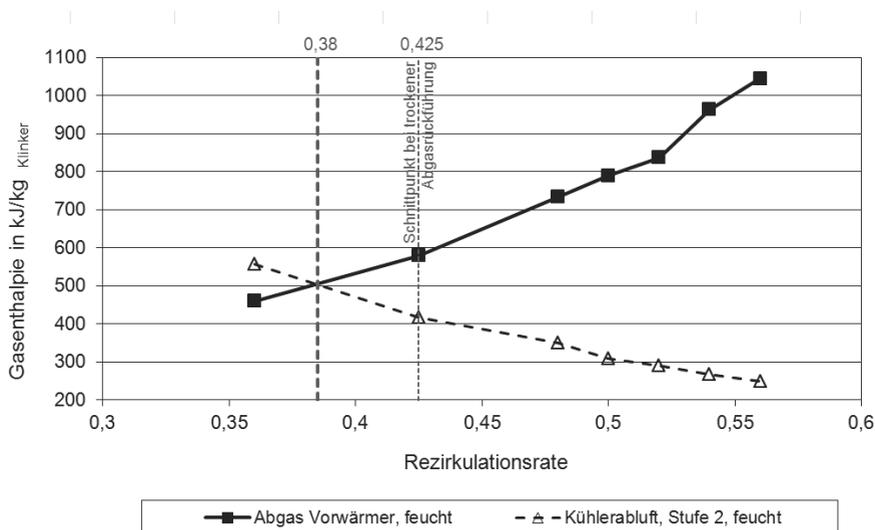


Bild 6–35 Anfallende Prozessabwärme bei der feuchten Abgasrezirkulation in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate

Das theoretische Optimum der Rezirkulationsrate wird bei einer Abgasbehandlung ohne Trocknung und eingeschränkter Kühlung weiter in den unteren Bereich verlagert und läge somit unter Einbeziehung aller Aspekte zwischen 0,38 und 0,4.

Die Zweckmäßigkeit eines Kondensators wird von verschiedenen Faktoren wie der Energieeffizienz, der Betriebssicherheit und der Wirtschaftlichkeit bestimmt. Ein nachteiliger Effekt der feuchten Rezirkulation ist die Betriebssicherheit, die durch verstärkte Korrosion, verursacht durch Niederschläge von Gaskomponenten wie SO_2 oder Cl , gefährdet sein könnte. Bei feuchter Rezirkulation werden die Investitionskosten zum einen durch den Wegfall des Kondensators verringert, jedoch andererseits durch die Ausführung einiger Rohrleitungen oder Bauteile in Edelstahl erhöht. Von Seiten der Energie- und Ressourceneffizienz nimmt der Kondensator elektrische Energie und Kühlmedium in Anspruch, jedoch kann ab $R < 0,52$ bis zu 2,5 % an Brennstoffenergie eingespart werden verglichen zur selben Rate mit Kondensation.

Insbesondere bei feuchter Abgasrezirkulation ist der SO_2 -Gehalt im Abgas von Bedeutung, da Niederschläge von Säuren auf Schwefelbasis auf kalten Oberflächen diese zum korrodieren bringen können. Zudem gilt: je höher die Feuchte eines Gases, desto eher kondensiert diese aus. Allgemein nimmt der Anteil an Verunreinigungen wie O_2 , Ar sowie SO_2 und Cl im Abgas proportional mit abnehmendem Abgasvolumen zu. Verglichen zu dem Regelfall des Luftbetriebs kann daher die Schwefeldioxidkonzentration in der Ofenanlage im Oxyfuel-Betrieb leicht erhöht sein. Bild 6–36 illustriert den Trend des angereicherten SO_2 -Gehaltes im getrockneten und ungetrockneten Abgas mit zunehmender Rezirkulationsrate.

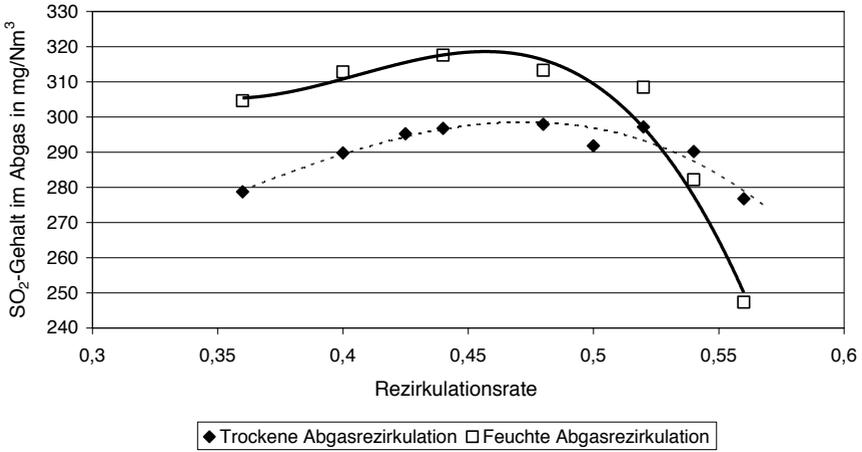


Bild 6–36 SO_2 -Konzentration im rezirkulierten Abgas in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate

Mit Reduzierung der Rezirkulationsrate werden drei Bereiche deutlich, die reziprok zum Trend des Brennstoffenergiebedarfs verlaufen (vergleiche Bild 6–33). Im linken Bildabschnitt ($R = 0,36$ bis $0,44$) nimmt der SO_2 -Gehalt im Abgas geringfügig zu. Bis zu Rezirkulationsraten von $0,52$ bleibt der Gehalt annähernd konstant. Es entsteht ein Gleichgewicht aus zu- und abgeführter Menge, d.h. SO_2 entsteht in gleicher Menge, wie es abgetrennt wird. Im dritten Bereich ($R > 0,52$) nimmt der SO_2 -Gehalt wieder ab. In diesen Bereichen mit geringerer SO_2 -Konzentration ist ebenfalls der Brennstoffbedarf erhöht. So steigt die abzutrennende Abgasmenge an (vergleiche Bild 6–29). Die Menge an Schwefel nimmt zwar durch den höheren Einsatz an Kohle zu, die Konzentration wird durch die größeren Volumenströme des Abgases allerdings verdünnt. Insbesondere bei höheren Rezirkulationsraten, bei denen ohnehin ein größeres Gasvolumen zur Verfügung steht, ist diese Tendenz der Verschiebung des Gleichgewichts zwischen abgetrenntem und zugeführtem SO_2 deutlich. Zudem wird in Bereich $R > 0,52$ marginal mehr SO_3 mit dem Klinker ausgetragen, so dass der Sulfatisierungsgrad des Klinkers steigt.

Bei feuchter Abgasrückführung unterschreiten die Gastemperaturen im Abgasweg theoretisch nicht den Säuretaupunkt von ca. 120 bis 135 °C. Infolge der fehlenden Kühlung kondensieren so Teile des SO_2 aus idealer Sichtweise nicht aus. SO_2 verbleibt so in der Gasphase und reichert sich somit im rezirkulierten Abgas höher an. Im Falle der trockenen Rückführung wird ein Teil des Schwefels durch die Kühlung im Kondensator abgeschieden. Daher liegen die Konzentrationen bei feuchter Rezirkulation bei kleineren Rezirkulationsraten deutlich oberhalb der Kon-

zentrationen im getrockneten Abgas. Sie fallen im Bereich der höheren Raten allerdings auch steiler ab. Dieses konvergiert ebenfalls mit dem oben erläuterten Verlauf des Brennstoffenergiebedarfs.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Abgastemperatur und die Unterschreitung des Säuretaupunkts haben die Länge der Abgaswege und deren Wandwärmeverluste. Durch den Verzicht auf einen Kondensator werden diese Wege bei der feuchten Rezirkulation zudem verkürzt. Dennoch ist in realen Ofenanlagen, z.B. bei den Filtern, mit lokalen Kältstellen zu rechnen, wodurch es zu einem Niederschlag von SO_2/SO_3 kommt und somit Korrosion verursacht wird.

Die SO_2 -Emissionen hängen stark von der Brennstoffwahl und dem Rohstoffvorkommen im Steinbruch ab, aus dem der eingesetzte Kalkstein gewonnen wird. Entstehen hierdurch unvermeidbar hohe Schwefeleinträge, kann eine Entschwefelung in der Abgasrückführung sinnvoll werden.

6.2.2.7 Anlagentechnische Modifikationen

Die optimale betriebstechnische Parameterauswahl einer Oxyfuel-Neuanlage erfordert eine dementsprechend ausgelegte Anlagengeometrie. Ausgehend von der Referenzanlage werden vorrangig die Steigschachtdimensionen der Zyklone den Gasgeschwindigkeiten entsprechend angepasst. Bild 6–37 zeigt die Abmessungen (Querschnittsflächen) mit sinkender Rezirkulationsrate jeweils normiert auf den Wert 1 mit der Referenz als Bezugsgröße. Es gibt Aufschluss darüber, wie weit insbesondere die Zyklone des Vorwärmers von der Wahl der Rezirkulationsrate beeinflusst sind.

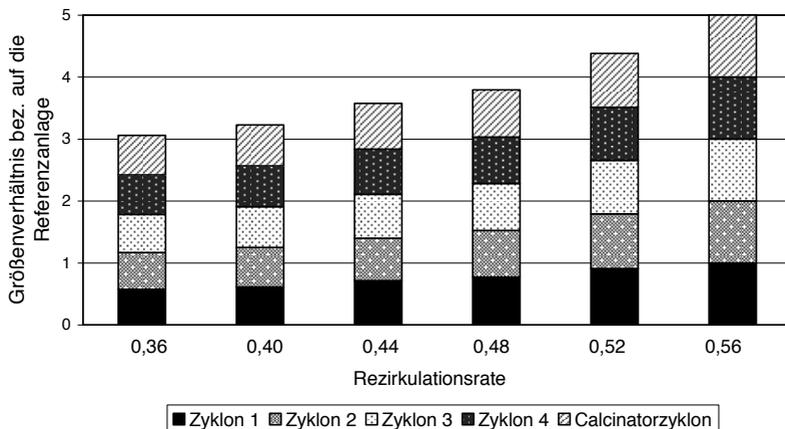


Bild 6–37 Geometrische Anpassung der Zyklonstufen des Vorwärmers abhängig von der Rezirkulationsrate

Bei einer Rezirkulationsrate von $R = 0,56$ entsprechen die Abmessungen denen der Referenzanlage im Luftbetrieb. Im Vergleich der Extremfälle $R = 0,36$ zu $R = 0,56$ müssen die Steigschachtquerschnitte um ein Drittel reduziert werden, um gleiche Gasgeschwindigkeiten zu gewährleisten. Die unteren Zyklone sind geringfügig stärker anzupassen als die oberen, um den Gaseigenschaften Rechnung zu tragen. Die Änderung der Rezirkulationsrate bei einer vorgege-

benen Geometrie ist somit begrenzt. Ein weiterer zu betrachtender Anlagenteil ist der In-line-Calculator, der bei minimaler Rezirkulationsrate bis zu 20 % kleiner im Querschnitt zu dimensionieren ist. Die Verringerung der Durchmesser kann jedoch das Zusetzen durch Ansätze begünstigen. Die Ofenabmessung bleibt unverändert, obwohl die Gasgeschwindigkeiten durch eine Verringerung des „Länge-zu-Durchmesser“-Verhältnisses bei reduziertem Gasdurchsatz wieder hätten angehoben werden können. Aufgrund der hohen Sintertemperaturen und der Flammencharakteristik wird jedoch davon abgesehen, die Durchmesser zu verringern. Andernfalls kann auf eine Vergrößerung des L/D-Verhältnisses (z.B. mit dem Ziel, die Flächenbelastung zu verringern und Ausmauerung sowie Brenngut vor Überhitzung zu schützen) verzichtet werden. Weiterhin muss die Aufteilung der Kühlerfläche in Rekuperationszone und luftbetriebenen Teil je nach Rezirkulationsrate angepasst werden.

Durch die Veränderung der durch die Ofenanlage zu fördernden Gasmengen müssen zudem die Abgasgebläse modifiziert werden. Bei kleinen Rezirkulationsraten kann die Gebläsegröße sowie -leistung reduziert werden. Der hieraus resultierende Unterschied des elektrischen Energieverbrauchs zwischen minimal und maximal berechneter Rezirkulationsrate liegt bei 2,8 bis 3 kWh/kg Klinker.

Bis auf die genannten Anpassungen waren kaum weitere geometrische Anlagenänderungen notwendig. Ähnlich wie die Ergebnisse für Bestandsanlagen sind die dargestellten Abhängigkeiten von der Rezirkulationsrate auch für größere oder kleinere Produktionskapazitäten gültig.

6.2.3 Schlussfolgerung

Basierend auf den beschriebenen Simulationsdaten können die Betriebsweisen beurteilt und Empfehlungen formuliert werden.

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 (Szenario 2.2) 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 (Szenario 2.3). 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 Aufbereitung 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.

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 mit-inbegriffen des elektrischen Energiebedarfs über alle Anlagenaggregate ist. 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 Verbrennungsgasemengen aus. Obwohl das Hauptaugenmerk der Abwärmennutzung 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 die 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. Dennoch besteht die Frage, inwieweit die Nachrüstung von Bestandsanlagen verglichen zu Neuinstallationen betriebstechnisch effizient ist. Die Auswirkungen auf den elektrischen Energiebedarf verglichen zur konventionellen Ofenanlage sind für beide Fälle gleich. Geringfügig kann am Gebläse und dem Kondensator mit verringerter Abgasmenge elektrische Leistung eingespart werden.

Beim Vergleich eines Szenarios mit der Voraussetzung von 6 % Trocknungspotential kann dieses in beiden Fällen mit einem fünfstufigen Vorwärmer bei gleichzeitiger Stromerzeugung von $17 \text{ kWh/t}_{\text{Klinker}}$ bewerkstelligt werden. Durch die gezielte Steuerung der Abwärme mit der Re-

zirkulationsrate kann der Betrieb individuell auf die spezifischen Gegebenheiten der jeweiligen Neuanlage sowie des Materialvorkommens abgestimmt werden. So wird bei der Neuinstallation keine externe Wärmeverschiebeanlage benötigt. Darüber hinaus kann der Brennstoffenergiebedarf um 8 % verglichen zum optimalen Oxyfuel-Betrieb sowie zum konventionellen Betrieb einer Bestandsanlage gesenkt werden. Verglichen zum Luftbetrieb ist der optimierte Oxyfuel-Betrieb in nachgerüsteten Bestandsanlagen nicht mit thermischen Energieeinbußen verbunden und wird damit als effizient angesehen. Bei der Nachrüstung einer Bestandsanlage sind höhere Betriebskosten als bei der Neuinstallation zu erwarten. Diese sind jedoch mit der Abschreibung der höheren Investitionskosten der Neuanlage aufzurechnen.

Zudem ist der Umschaltmodus von Luft auf den Oxyfuel-Betrieb bei nachgerüsteten Anlagen aus betriebstechnischer Sicht einfacher. Je spezifischer eine Anlage an den Oxyfuel-Betrieb angepasst ist, desto eingeschränkter ist die Möglichkeit eines Luftbetriebs. Ein Beispiel hierfür ist die Zyklongeometrie, die bei geringen Rezirkulationsraten um ein Drittel kleiner ausfällt als im Luftbetrieb. Beim Umschaltmodus wird eine größere Menge an Luft (21 Vol.-% O₂) als an sauerstoffangereichertem Gas (bis zu 36 Vol.-%) für den Prozess benötigt, um den notwendigen Sauerstoff für die Verbrennung aufzubringen. Diese höheren Volumenströme würden zu hohen Gasgeschwindigkeiten in den kleineren Zyklonen sorgen und somit zu einer Einschränkung der Vorwärmerfunktion führen. Nur durch Anreicherung mit Sauerstoff auch im Luftbetrieb könnte diesem entgegengewirkt werden.

Mittels der Abtrennrate kann die Güte einer Abtrennmethode als Teil des CCS-Verfahrens beurteilt werden. Sie gibt den Anteil an CO₂ im Verhältnis zur Gesamtmenge an erzeugtem CO₂ in der Ofenanlage an, der effektiv abgetrennt wird. In Bild 6–38 ist eine CO₂-Bilanz dargestellt, die für alle Rezirkulationsraten allgemein gültig ist. Hieran werden die Einflussgrößen, die die Abtrenneffizienz bestimmen, deutlich.

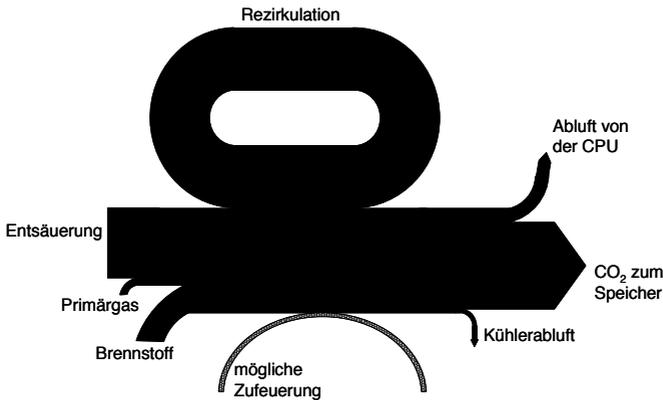


Bild 6–38 Allgemeine CO₂-Bilanz des Oxyfuel-Prozesses

Die Abtrennrate ist unabhängig von der Rezirkulationsrate oder den gewählten Betriebsparametern. Prinzipiell ist die Abtrennrate technisch somit nur durch CO₂-haltige Abluftströme und Undichtigkeiten in die Umwelt beschränkt. Zum einen begrenzt die CO₂-Aufbereitungsanlage die Abtrennrate auf etwa 90 bis 99 % durch einen CO₂-haltigen Abluftstrom [Ecr-12]. Zum an-

deren entsteht unabhängig von den Betriebsparametern durch unvermeidbare Undichtigkeiten über das Klinkerbett zwischen den Klinkerkühlerstufen ein geringer CO_2 -Volumenstrom von $0,01 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Klinker}}$ [Ecr-12]. Da die Abtrennratesomit unabhängig vom Ofenbetrieb ist, spielt es für sie keine Rolle, ob es sich um eine Neuinstallation oder eine Nachrüstung von Bestandsanlagen handelt. Aufgrund der eingeschränkten Abwärmewirtschaft im Falle der Bestandsanlage kann jedoch eine Zufuehrung bei hohen Rohmaterialfeuchten notwendig werden und die Abtrennratesomit um wenige Prozent mindern. Basierend auf den Berechnungen aus Kapitel 5.2.1 für die Zufuehrung beträgt die Abtrennratesomit im schlechtesten Fall 88 % und mit maximalen Aufwand 99 %.

Zur Beurteilung der Einflüsse des Anlagenbetriebs auf die CO_2 -Bilanz wird im Folgenden ebenfalls die absolute Menge an abgetrenntem und unvermiedenem CO_2 betrachtet, da die Abtrennratesomit lediglich das Verhältnis dieser angibt. Die abgetrennte CO_2 -Menge ist unabhängig von der Rezirkulationsrate, da genau die Menge abgetrennt wird, die im Prozess durch Entsäuerung und Verbrennung entsteht. Ein Einflussfaktor auf die zu behandelnde Gasmenge ist dagegen der Brennstoffbedarf, da durch einen erhöhten Brennstoffeinsatz mehr CO_2 in der Anlage generiert wird. Die absolute Gasmenge an unvermiedenem CO_2 durch die Abluft der Aufbereitungsanlage ist somit auch höher bei ineffizienterem Betrieb.

Basierend auf einem Energiebedarf einer kryogenen Luftzerlegungsanlage von $220 \text{ kWh}/\text{t}_{\text{O}_2}$ bzw. $66 \text{ kWh}/\text{t}_{\text{Klinker}}$ sowie einer kommerziell angebotenen CO_2 -Aufbereitungsanlage von $125 \text{ kWh}/\text{t}_{\text{CO}_2}$ bzw. $96 \text{ kWh}/\text{t}_{\text{Klinker}}$ werden die indirekten CO_2 -Emissionen ermittelt [Ecr-12]. Als Berechnungsgrundlage werden die CO_2 -Emissionen aus der Stromproduktion nach [CSI-09] mit 0,5 bis 0,7 $\text{t}_{\text{CO}_2}/\text{MWh}$ angenommen. Aus der Anwendung der Oxyfuel-Technologie entstehen somit 0,08 bis 0,12 $\text{t}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Klinker}}$ zusätzliche indirekte CO_2 -Emissionen. Die Menge an indirekten Emissionen ist damit direkt abhängig von der Eigenstromerzeugung für die zusätzlichen Aggregate, was bei freier Wahl der Rezirkulationsrate variabler zu gestalten ist.

7 **Wirtschaftliche und technische Potentiale sowie Grenzen eines Oxyfuel-Zementwerkes**

Aus den gewonnenen Erkenntnissen aus Laboruntersuchungen und Prozesssimulation konnten erste Ansätze hinsichtlich der technischen Realisierbarkeit abgeleitet werden. Eine wirtschaftliche Analyse folgt aufbauend auf diesen Betrachtungen.

7.1 **Bewertung der Umsetzbarkeit**

Zu Beginn der theoretischen Forschung zur Oxyfuel-Technologie für Zementdrehofenanlagen wurde davon ausgegangen, dass die Technik den Prozess derart signifikant beeinflusst, dass sich die Technologie aufgrund der notwendigen Anlagenmodifikationen nicht zur Nachrüstung bestehender Anlagen eignet [Ecr-07].

In dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dass eine bestehende Ofenanlage mit Oxyfuel-Technik mit geringfügigen anlagentechnischen Modifikationen ohne thermische Energieeinbußen verglichen zum Referenzzustand betrieben werden kann. Notwendige Veränderungen des Anlagendesigns betreffen die Installation eines zweistufigen Kühlers (oder eines entsprechenden Umbaus des bestehenden Kühlers) und eines geeigneten Brenners. Insbesondere bei geringen Rezirkulationsraten muss die Rekuperationsfläche des Kühlers kleiner ausgelegt werden, wodurch die Dichtungskomponenten, wie Hitzeschilder oder Mittelbrecher, im Heißbereich eingebracht werden müssen. Dieses kann zu erhöhtem Verschleiß und Undichtigkeiten zwischen den Stufen führen. In [Ecr-12] wurde erarbeitet, dass die Nachrüstung dieser Komponenten grundsätzlich machbar ist. Zudem wurde postuliert, dass der Falschlufteinbruch durch einen erhöhten Instandhaltungsaufwand von Wartungstüren, Stocheröffnungen etc. auf ein nach heutigem Stand niedriges Niveau begrenzt werden kann. So entstünde eine Abgaszusammensetzung, die den Aufwand für die CO₂-Abtrennung nicht signifikant erhöht [Ecr-12]. Durch die Auswahl der Prozessparameter sind keine Auswirkungen durch eine zu hohe thermische Sinterzonenbelastung auf die Feuerraumauskleidung und die Klinkerqualität zu erwarten.

Vorteilig bei der Nachrüstung von Bestandsanlagen würde sich zudem auswirken, dass die Anlage infolge der gleichbleibenden Geometrie in beiden Zuständen, d.h. Oxyfuel- und Luftbetrieb, ohne Einschränkungen betrieben werden kann. Bei Neuanlagen ist dies begrenzt oder nur mit Zugabe von Sauerstoff auch im Luftbetrieb möglich, da die Geometrie auf den Fall verringerter Gas Mengen ausgelegt wird. Dieses ist bei An- und Abfahrvorgängen, in denen schrittweise von Luft- auf Oxyfuel-Betrieb umgestellt wird, sowie ggf. bei Betriebsstörungen von besonderer Bedeutung. Im Notfall (Schließung des CO₂-Leitungssystems oder der Aufbereitungsanlage) muss zudem gewährleistet sein, dass das Abgas ohne Überschreitung geltender Emissionsgrenzwerte in die Umwelt abgelassen werden kann. Ein Schornstein bleibt somit auch in einem Oxyfuel-Werk unersetzbar, wenn auch nur für besondere Betriebssituationen.

Insbesondere bei Nachrüstungen kann das Problem des Platzmangels auftreten. Oft handelt es sich um gewachsene Werksstrukturen, die teilweise durch das geografische Umfeld (Topografie, Straßen etc.) zudem beschränkt sein können. Die Luftzerlegungs- und CO₂-Verflüssigungsanlage selbst sind kleine eigenständige Prozesse, die eine gewisse Errichtungsfläche benötigen, die im Normalfall auf einem Werksgelände nicht vorgesehen ist. Die Abgasrezirkulation muss einerseits mit ihrer Verrohrung in der Anlagenschaltung selbst und andererseits mit ihren zusätzlichen Aggregaten (Kondensator, Wärmetauscher etc.) auf dem Werksge-

lände implementiert werden. Dabei können bereits vorhandene Anlagenteile wie Filter oder Gebläse gegebenenfalls nicht genutzt werden, so dass diese Anlagenteile zudem ersetzt werden müssten. Bei Neubauten könnte dieses von Beginn beim Design der Anlage berücksichtigt werden. Außerdem könnte bei einer Neuinstallation eine günstigere Lage zu einer Transportmöglichkeit (Pipeline) mit in die Betrachtung eingehen.

Das heute in deutschen Zementwerken übliche Brennstoffkonzept müsste ggf. überdacht werden. Die Laboruntersuchungen zeigten eine Temperaturverschiebung der Calcinationsreaktion, so dass eine Anpassung der Betriebsweise der Ofenanlage an die veränderten Brenngutreaktionen vorgenommen werden muss. Der Einsatz niederstkalorischer alternativer Brennstoffe (z.B. mechanisch entwässerter Klärschlamm) wäre gegebenenfalls unter den Oxyfuel-Bedingungen eingeschränkt. Um diesem Effekt und der Energieverschiebung entgegenzuwirken, kann der Vorentsäuerungsgrad beschränkt werden. Der Einsatz von Brennstoffen im Ofeneinlauf wie z.B. Altreifen wäre unter diesen Umständen nicht mehr zielführend. Andererseits kann das Zündverhalten von alternativen Brennstoffen in der Sinterzone durch den erhöhten Sauerstoffgehalt begünstigt und gesteuert werden.

Der Betrieb eines Oxyfuel-Zementwerkes würde insgesamt aufwendiger aufgrund neuer Prozessparameter, erweiterter Prozesstechnik sowie gesteigerter Sicherheitsstandards. Bezüglich des Betriebs der Luftzerlegungs- sowie der CO₂-Aufbereitungsanlage bieten viele Gaslieferanten sogenannte „Over-the-Fence“-Lösungen an, bei der die Anlage selbst auf dem Werksgelände installiert ist, der Betrieb jedoch in der Verantwortung des jeweiligen Lieferanten liegt.

Die traditionelle Art der Störungsbehebung oder -identifizierung im Prozess, wie z.B. Sichtprüfungen an Wartungsklappen, ist eingeschränkt. Jedes Entfernen von Ansätzen oder Öffnen von Wartungstüren hat negative Auswirkungen auf den Energiebedarf durch den vermehrten Eintrag von Falschluff. Zudem besteht eine gewisse Gefährdung des Mitarbeiters bei Einatmen von hohen CO₂-Konzentrationen. Der Bedarf an Steuer- und Kontrolleinheiten im Prozess ist somit bei Oxyfuel-Prozessen höher als im Normalfall. Ebenso muss das Personal auf die neue Betriebsweise gezielter geschult werden.

Vor jeder kommerziellen Umsetzung steht immer eine Testphase in Pilot- und Demonstrationsanlagen. Diese bedürfen einer gesonderten Auslegung der Prozessparameter. Die hier getroffenen Aussagen über den kommerziellen Betrieb sind auf sehr kleinen Maßstab nicht vollständig übertragbar. Probleme der Skalierung müssen berücksichtigt werden.

7.2 Risiken

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

Der Umgang mit reinem Sauerstoff stellt ein besonderes Risiko dar, da er in hohen Konzentrationen die Zündgrenze von verschiedenen brennbaren Materialien drastisch herabsetzt. Zudem müssen Ansammlungen von hochkonzentriertem Sauerstoff insbesondere im Heißbereich (als Zündquelle) verhindert werden, um die Brand- oder Explosionsgefahr im Kontakt mit brennbaren Materialien (Feststoffe, Gase, Öle, Fette, Gummidichtungen etc.) zu vermindern.

Das Austreten von stark CO₂-haltigem Abgas z.B. durch Leckagen oder Druckschwankungen in der Anlage kann zu Überschreitungen der zulässigen Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) von 9100 mg/m³ CO₂ führen. Zusätzliche Schutzmaßnahmen für das Personal in Notfällen müssen daher bedacht werden. Unkontrolliertes Austreten von Abgas in Fällen von Betriebsstörung, die zur Abschaltung der CO₂-Aufbereitungsanlage oder des CO₂-Leitungssystems führen, sollte zwingend vermieden werden.

Gefahren für den Anlagenbetrieb bei Prozessschwankungen entstehen besonders bei kleinen Rezirkulationsraten aufgrund der stark angepassten Anlagengeometrie und der somit eingeschränkten Toleranzen. Leichte Veränderungen im Gasstrom können große Auswirkungen auf die Funktionsweise der Anlage (bspw. in den Vorwärmerzyklonen) sowie auf die Flammenbildung haben und zu lokaler Überhitzung führen. Es muss zu jeder Zeit gewährleistet sein, dass die Feuerfestausmauerung in der Lage ist, den Temperaturen standzuhalten.

Die Korrosionsmechanismen, verglichen mit dem heutigen Standard, verändern sich, selbst wenn aus Gründen der Betriebssicherheit auf eine feuchte Abgasrezirkulation verzichtet wird. Der Transport von annähernd reinem Sauerstoff bewirkt eine stark oxidierende Wirkung, weshalb Leitungen aus geeigneten Materialien gefertigt sein müssen. Die Konzentrationszunahme flüchtiger Komponenten wie Schwefeldioxid durch die Verringerung des Gasstroms beeinflusst nicht nur Anlagenbereiche im Rückführungszeitpunkt und deren Stahlwände, sondern auch die Infiltrationstiefe und das Verhalten in der Ausmauerung im Heißbereich. Lokale Kondensation durch Taupunktunterschreitung, z.B. beim Zusammentreffen kühler und heißer Ströme oder in kühlen Totzonen der Abgasrückführung, muss vermieden werden. Zudem kann das veränderte Temperaturprofil sowie die Verbrennungsgasatmosphäre eine Verschiebung der Kreisläufe (bezüglich der Taupunkte der Alkalien) bewirken.

Nicht allein Sauerstoff oder anderer säurebildende Gasbestandteile tragen zur Korrosion bei, sondern für hohe Konzentrationen wurde auch der korrosive Einfluss des CO₂ in feuchter Umgebung nachgewiesen [Kra-11; Fos-08]. So sind hohe Abgasfeuchten in kühleren Bereichen der Anlage zu vermeiden. Die Verrohrungen sowie einige Aggregate müssten andernfalls aus korrosionsbeständigen Materialien (wie z.B. Edelstahl) gefertigt werden. Diese Maßnahme würde die Kosten zusätzlich in die Höhe treiben.

7.3 Wirtschaftliche Betrachtung

In der Zementindustrie wäre der Einsatz der Oxyfuel-Technologie im Rahmen des CCS-Verfahrens unter den heutigen wirtschaftlichen Randbedingungen sehr kostspielig. Inwieweit veränderte politische Zielsetzungen bzw. Entscheidungen diese Rahmenbedingungen in den nächsten Jahren verändern würden, ist heute nicht absehbar.

Die Kosten setzen sich aus den Kapitalkosten für einen Umbau bzw. für Neuinstallationen, den Betriebskosten (fixe und variable) und den Kosten für Speicherung sowie Transport zusammen. 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 die externe Wärmetauscheranlage (oberhalb des Vorwärmers), Abhitzeessel, Kondensator und der Verrohrung. Zudem müssen die Luftzerlegung und CO₂-Aufbereitung auf dem Werksgelände installiert werden. Die Investitionskosten werden für Neuinstallationen auf 330 bis 360 Mio. € [CSI-09] und für die Nachrüstung, abhän-

gig von den spezifischen Gegebenheiten des Standortes, zwischen 110 und 125 Mio. € [Ecr-12] für das Jahr 2030 geschätzt. Diese Kosten sollen nach der Erfahrungskurve im Laufe der Zeit bis 2050 auf 270 - 295 Mio. € für Neuinstallationen und bis auf 75 Mio. € für die Nachrüstung von Bestandsanlagen sinken [CSI-09]. Bei einer Abschreibung über 20 Jahre entspricht dies den Kapitalkosten bei Nachrüstung von $12,8 \text{ €/t}_{\text{Zement}}$ bzw. $38,7 \text{ €/t}_{\text{Zement}}$ bei Neuinstallation.

Die festen Betriebskosten, die die Kosten für die Instandhaltung, Arbeitslöhne, Verwaltung, Versicherung etc. enthalten, werden mit $22,8 \text{ €/t}_{\text{Zement}}$ oder $29,6 \text{ €/t}_{\text{Klinker}}$ angenommen [IEA-08]. Den größten Einfluss auf die Kostenentwicklung der Oxyfuel-Technik haben allerdings die variablen Betriebskosten, welche die Arbeitsmedien sowie den Energiebedarf abdecken.

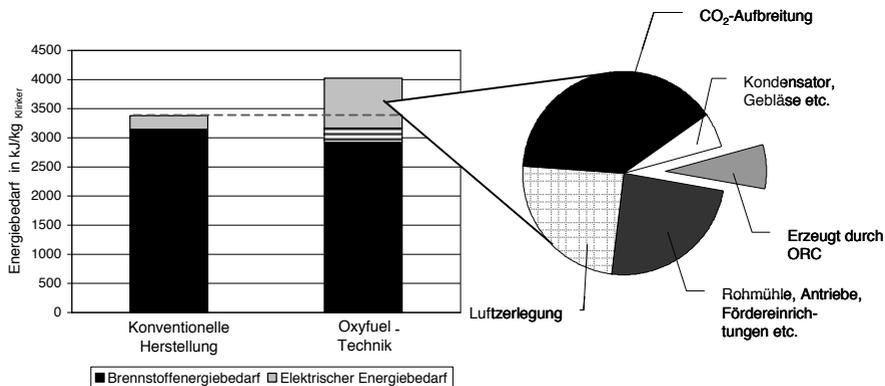


Bild 7-1 Energiebedarf eines Oxyfuel-Zementwerkes im Vergleich zum Referenzfall

Bild 7-1 zeigt den auf der Basis der Simulationsdaten ermittelten Energiebedarf pro hergestellter Tonne Klinker. Der Brennstoffenergiebedarf ist verglichen zur konventionellen Herstellung nahezu konstant bei +0,5 % und um bis zu -7 % gesenkt im Minimalfall, abhängig von der Rezirkulationsrate (in Grafik dunkelgraue Fläche). Wie oben beschrieben ist der elektrische Energiebedarf aufgrund der zusätzlichen Aggregate, wie Luftzerlegung, CO₂-Aufbereitung, zusätzlicher Gebläse für die Rückführung der Abgase und baulicher Veränderungen der existierenden Anlagenteile, wie eine zweite Klinkerkühlerstufe, erhöht. So benötigen kommerziell angebotene Systeme zur Sauerstoffbereitstellung zwischen 0,2 und 1 MWh/tO₂ und zur Kompressionsverflüssigung des Kohlendioxides 120 bis 140 kWh/tCO₂. Eine energetische Integration der zusätzlichen Aggregate und eine auf die Anforderung des Standorts angepasste Abwärmenutzung wird erforderlich, um die thermische sowie elektrische Energieeffizienz der Gesamtanlage im Oxyfuel-Betrieb zu optimieren und die indirekten CO₂-Emissionen durch einen erhöhten elektrischen Energiebedarf zu minimieren. Der herkömmliche elektrische Energiebedarf für die konventionelle Klinkerherstellung von 65 kWh/t_{Klinker} für Rohmahlung, Ofenantrieb, Fördereinrichtungen, Gebläse usw. nimmt dennoch im Oxyfuel-Betrieb lediglich 26 % des Gesamtbedarfs an Elektrizität ein. Für die Luftzerlegung muss zudem ein Anteil gleicher Höhe aufgebracht werden. Die CO₂-Aufbereitung nimmt mit 42 % den Hauptteil des elektrischen Energiebedarfs ein. Dieser ist nach [Ecr-12] nur geringfügig durch die CO₂-Reinheit des Abgases im relevanten Falschlufbereich beeinflussbar. Die restlichen 6 % entfallen auf zusätzliche Aggregate wie den Kondensator (Verdichtung des Gases) und das Gebläse. 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 Verdoppelung des elektrischen Energiebedarfs bezogen auf den produzierten Zement zu rechnen.

Über den Abhitzeessel können im Schnitt 7% ($\sim 22 \text{ kWh/t}_{\text{Klinker}}$ - Randbedingung: $0,48 < R < 0,56$, fünfstufiger Vorwärmer, mittlere bis niedrige Rohmaterialfeuchten) dieses Energiebedarfs pro Tonne Klinker anlagenintern produziert werden. In Zeiten steigender Energiepreise können weitere Maßnahmen zur Steigerung der Abgasenthalpie rentabel werden. So kann die Stromerzeugung mit Hilfe einer ergänzenden Feuerung im Kesselraum des Aggregates oder einer Reduzierung der Zyklonstufen gesteigert werden. Es darf nicht vernachlässigt werden, dass bei Zuführung die Kosten für zusätzlichen Sauerstoff sowie hochwertiges Erdgas in die Kostenkalkulation negativ eingehen. Basierend auf einer ORC-Anlage und deren Wirkungsgrad wird eine Erdgasmenge von $0,6$ bis $0,8 \text{ kg}_{\text{Erdgas}}/\text{kWh}$ zur Stromproduktion benötigt. Verglichen zu den heutigen Strompreisen von $0,08 \text{ €/kWh}$ wäre allein dieser Verbrauch an Erdgas 10-fach teurer. Bei hohen Rohmaterialfeuchten ist es daher aus wirtschaftlicher Sicht günstiger, die Prozesswärme zur Rohmaterialtrocknung zu nutzen und den zusätzlich benötigten Strom extern zuzukaufen.

Bei einer vergleichenden Gegenüberstellung von thermischem und elektrischem Nutzenergiebedarf bei konventioneller und Oxyfuel-Herstellung ergibt sich somit eine Steigerung des Gesamtenergiebedarfs zwischen 12 und 19% .

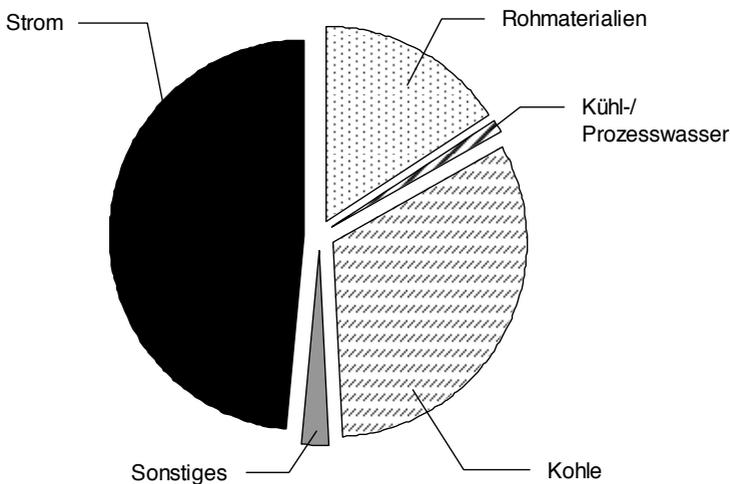


Bild 7-2 Aufteilung der variablen Betriebskosten der Klinkerherstellung unter Oxyfuel-Bedingungen

Die Auswirkung dessen auf die variablen Betriebskosten ist in Bild 7-2 graphisch dargestellt. Die Kosten für Rohmaterial durch den Abbau im Steinbruch (exklusive der Kosten für eine spätere Steinbruchrekultivierung) und Zukauf bleiben unverändert zum Referenzfall. Die Brenn-

stoffkosten, hier für Kohle, sind abhängig vom thermischen Energiebedarf und werden im Falle der Nachrüstung ebenfalls als unverändert angenommen. Mit 32 % an den Betriebskosten machen diese jedoch nicht länger den Hauptanteil aus. Dem Kühl- sowie Prozesswasser kommt ebenfalls im Oxyfuel-Prozess insbesondere durch den Kondensator und die CO₂-Aufbereitung mit 1,3 % der Betriebskosten eine größere Bedeutung zu. Der Hauptverursacher der durch den Betrieb verursachten Kosten ist der Stromverbrauch mit 49 %. Auf Basis der Kosten pro Einheit Betriebsmittel, die in Tabelle 7–1 aufgeführt sind, berechnet sich ein Wert für die variablen Betriebskosten von 33,9 €/t_{Zement}.

Tabelle 7–1 Kosten pro Einheit Betriebsmittel

Posten	Einheit	Preis	Quelle
Kalkstein	€/t	3	[IEA-08]
Sand/Eisenoxid	€/t	50	[IEA-08]
Kohle	€/t	96,5	BAFA, Quartal 1 und 2, 2012
Strom	€/kWh	0,08	Boston Consulting: European Average (2006)
Kühlwasser	€/t	0,028	[Ecr-12]
Prozesswasser	€/t	0,66	[Ecr-12]

Einen Sonderfall der Betrachtung liefert der Einsatz alternativer Brennstoffe. Hierfür wird ein Preis zwischen 15 bis 30 % des Kohlepreises nach [McK-08] angenommen. Die Kosten allein für Brennstoff bei dem berechneten Szenario von 70 % Substitutionsrate sinken hiermit um 45 bis 60 %. Dem gegenüber steht eine Steigerung des elektrischen Energiebedarfs. Die Aufteilung der Betriebskosten liegt beim Einsatz von Ersatzbrennstoffen bei 60 % Stromkosten und 16 % Brennstoffkosten. Insgesamt ergibt sich dennoch eine Verringerung der Betriebskosten mit 27,7 bis 29,0 €/t_{Zement}. Dies entspricht einer Kostensenkung von 14,5 bis 18,3 % gegenüber den berechneten Betriebskosten des Kohleszenarios.

Aufgrund des fehlenden gesetzlichen Rahmens können die Transport- sowie Speicherkosten bislang nur abgeschätzt werden. Die Transportkosten sind abhängig von der Distanz und werden mit 5 bis 16 €/t_{CO2} angegeben [Str-11]. Die Kosten für die Speicherung variieren stärker abhängig von der Verfügbarkeit, der Art und der Lage (auf dem Festland oder unter der See) zwischen 1 bis 20 €/t_{CO2} [Str-11]. Für die Berechnung der CO₂-Vermeidungskosten wurde hier über beides eine Annahme von 10 bis 15 €/t_{CO2} getroffen. Die Angabe von CO₂-Vermeidungskosten, welche die zusätzlichen Kosten bei der Zementherstellung bezogen auf die vermiedene Menge an CO₂ angeben, ist eine sinnvolle Beurteilungsgröße im Vergleich zu den CO₂-Zertifikatspreisen. In Bild 7–3 sind die einzelnen Posten bezogen auf die vermiedene Tonne CO₂ dargestellt. Der Haupteinflussfaktor unter den beschriebenen Randbedingungen sind die Betriebskosten mit ca. 50 % an den Gesamtkosten. Die Gesamtvermeidungskosten belaufen sich so auf zwischen 50 und 69 €/t_{CO2}. Infolge der oben erwähnten limitierenden Faktoren auf die Abtrennrage (vergleiche Bild 6–38) werden dennoch ca. 0,08 t_{CO2}/t_{Klinker} emittiert. Mittels der Installation eines weiteren Aggregats (VPSA) im Abgasstrom der CO₂-Aufbereitungsanlage besteht die Möglichkeit, die Abtrennrage auf 99 % zu Lasten des elektrischen Energiebedarfs zu steigern [Ecr-12]. Durch dieses zusätzliche Aggregat fallen weitere Investitionskosten an.

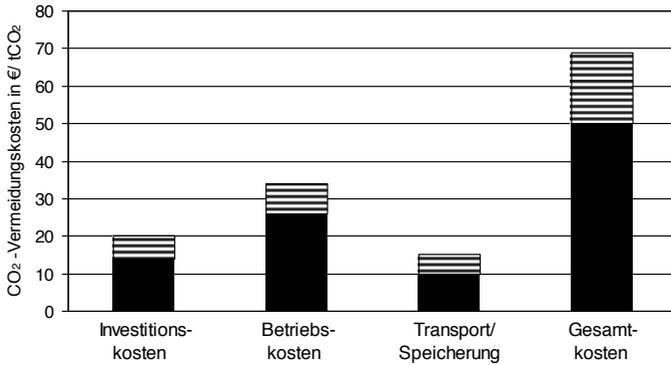


Bild 7-3 CO₂-Vermeidungskosten

Die Herstellungskosten einer Tonne Zement würden somit unter den für das Jahr 2030 getroffenen Annahmen um rund 45 bis 65 % erhöht. Es ist zudem zu erwarten, dass die Kosten insbesondere für die Investition nach einer Lernphase sinken und die Gesamtvermeidungskosten langfristig geringer sind. In den oben durchgeführten Berechnungen der Vermeidungskosten wurde der Basisfall betrachtet. Die Herstellungskosten unterliegen jedoch noch weiteren Faktoren, die ausschlaggebend für die Wirtschaftlichkeit sind. Eine Leistungssteigerung der Anlage oder die Erhöhung des Einsatzes von alternativen Brennstoffen bis zu einer Substitutionsrate von 100 % beeinflussen die spezifischen Betriebskosten.

Unter der Annahme, dass auf die Speicherung im Rahmen des CCS-Verfahrens verzichtet wird und somit auch die Abgasbehandlung entfiel, könnten zudem unter verschiedenen Aspekten wirtschaftliche Potentiale ausgeschöpft werden. Wie in Bild 7-1 dargestellt, würde so ein Hauptverursacher des elektrischen Energiebedarfs wegfallen. Ohne Abtrennung des CO₂ bietet die Oxyfuel-Technologie trotzdem im Vergleich zur herkömmlichen Herstellung einige Vorteile wie die Leistungssteigerung oder die verbesserte Zündfähigkeit von alternativen Brennstoffen in einer sauerstoffangereicherten Atmosphäre. Ferner können die NO_x-Bildung aufgrund der verringert Verfügbarkeit von Stickstoff und die Rezirkulation reduziert werden (vgl. Kapitel 3.3.1), so dass die gesetzlichen Begrenzungen des NO_x-Gehaltes ohne zusätzliche Reduktionsmaßnahmen wie SCR/SNCR-Anlagen eingehalten werden könnten. Weiterhin kann der gereinigte CO₂-Strom auch als Produkt vermarktet und muss nicht als Abfall gespeichert werden. CO₂ kann so als Grundstoff für die Synthese von beispielsweise höheren Kohlenstoffketten in Kunststoffen genutzt oder erneut in Brennstoffe wie Methanol umgewandelt werden. Kosten für die Speicherung würden so entfallen und ggf. Erlöse durch das entstehende Produkt erzielt werden, wenn die Umwandlungskosten dieses erlauben. Zusammenfassend resultiert aus diesen Faktoren eine Sensitivität der CO₂-Vermeidungskosten [Wol-13], die einer Analyse bedarf, aber den Rahmen dieser Arbeit übersteigt.

8 Diskussion

8.1 Diskussion der Methode

Im Wesentlichen wurden in dieser Arbeit experimentelle und simulationstechnische Untersuchungen durchgeführt. Diese Herangehensweise soll im Folgenden diskutiert und bewertet werden.

In vorherigen Forschungsprojekten hat sich das auf Massen- und Energiebilanzen basierende verwendete Prozessmodell bereits als verlässlich und realitätsnah erwiesen [Kle-06]. Auf dieser bewährten Basis wurden Änderungen am Quelltext, wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben, zur Anpassung an die Oxyfuel-Technologie vorgenommen. Insbesondere für die Betrachtung der deutlich vom konventionellen Betrieb abweichenden Betriebszustände des Oxyfuel-Betriebs ist die numerische Prozessmodellierung gut geeignet. Andere Modellierungsmethoden wie beispielsweise CFD (Computational Fluid Dynamics) sind ebenfalls für diese Aufgabe geeignet, bieten allerdings nicht den Detailgrad an Prozessparametern des vorliegenden Modells und sind zudem aufwendig zu erstellen. Das genutzte Modell liefert als Ergebnis die Zusammensetzungen, Temperaturen und Mengen für die drei Komponenten Gas, Material und Staub für jeden Bilanzraum der Anlage (vgl. Beschreibung in Kapitel 6.1.1). Anhand dieser umfangreichen Datenmenge lassen sich alle wichtigen Aspekte des Klinkerbrennens, wie z.B. die Temperaturprofile, Klinkerphasen- sowie Abgaszusammensetzungen, beleuchten und der Anlagenbetrieb bewerten. Das Potential der Oxyfuel-Technologie zur Anwendbarkeit in der Zementindustrie wurde im Vergleich zu einer Referenzanlage beurteilt. Unabhängig von dieser Referenzanlage, z.B. im Hinblick auf den Energiebedarf, lassen sich die Auswirkungen auf strukturell ähnliche Anlagen übertragen.

Die Qualität der experimentell ermittelten Ergebnisse hängt signifikant vom Versuchsaufbau und -durchführung ab (Beschreibung in Kapitel 4.2). Die Laborklinkerherstellung bewies anhand der chemisch-mineralogischen Untersuchungen kontinuierliche Laborbedingungen, da keine Abweichung der Zusammensetzung auf veränderte Verweilzeiten oder Inhomogenitäten des Materials zurückzuführen war. Die Ergebnisse wurden somit nicht durch die Versuchsdurchführung verfälscht und sind somit reproduzierbar. Die Klinkerauswahl repräsentiert überdies eine Spanne an unterschiedlichen Zusammensetzungen, um die potentiell verschiedenartigen Auswirkungen auf unterschiedlich dominante Klinkerphasen zu ermitteln. In der Gegenüberstellung zu einer vergleichbaren Studie von [Syl-95] stimmen die Ergebnisse nicht vollständig überein. In dieser wurden deutlich negativere Auswirkungen der CO₂-Atmosphäre auf die Zementeigenschaften dokumentiert. Das Forschungsziel der genannten Studie war allerdings ein anderes und die dementsprechenden Änderungen im Laboraufbau, insbesondere im Hinblick auf die Kühlbedingungen, können diese unterschiedlichen Beobachtungen erklären.

Mittels der Kombination der verschiedenen Teilaspekte der vorliegenden Arbeit wurde eine Basis für die Bewertung der zu erwartenden technologischen sowie wirtschaftlichen Auswirkungen und der Änderung der Prozess- sowie Betriebsführung geschaffen.

8.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen lassen keine negativen Auswirkungen auf die späteren Zementeigenschaften erwarten. Abweichungen zum Standardzement (Herstellung unter Luftatmosphäre) liegen bei der Bestimmung der Hydratationswärme und der Festigkeitsentwicklung

insgesamt unter 3 %. Somit wurde ein Variationsbereich festgestellt, der auch für Abweichungen bei Wiederholungsprüfungen regulärer Zemente üblich ist. Darüber hinaus weisen die unter Oxyfuel-Bedingungen hergestellten Zemente höhere 2-Tage-Festigkeiten sowie Reaktivitäten auf. Bedingt wird dieses unter anderem durch die verbesserte Kühlung, einhergehend mit einer Stabilisierung bestimmter Klinkerphasen in CO₂-haltiger Atmosphäre. Die beeinflusste Calcinationsreaktion verändert die chemische Zusammensetzung nicht und wirkt sich so auch nicht unmittelbar auf die spätere Zementqualität aus. Die Verschiebung des Temperaturbereichs hat jedoch direkte Auswirkungen auf den Anlagenbetrieb, insbesondere auf die Einstellung des Vorentsäuerungsgrades und der maximalen Temperaturen im Calcinator. Letzteres ist im Zusammenhang mit dem Einsatz alternativer Brennstoffe sowie einer ggf. erhöhten Bildung von Ansätzen von Belang. Folglich weisen speziell zwei Aspekte aus diesem experimentellen Teil Rückkopplungen mit der Auslegung der Betriebsparameter auf. Zum einen ist dies der erhöhte Wärmeaustausch durch die CO₂-Komponente bei gleicher Gasmenge im Kühler und zum anderen das erhöhte notwendige Temperaturniveau im Calcinationsbereich.

Aufbauend auf den neuen Anforderungen der Oxyfuel-Technik an den Ofenbetrieb, wie z.B. der ausreichenden Klinkerkühlung bei gleichzeitiger Forderung nach nahezu vollständiger CO₂-Abtrennung oder der Integration der Rohmühle, wurde ein Anlagenschema entworfen. Insbesondere zusätzlich Aggregate wie Wärmetauscher, die eine effiziente Abwärmenutzung ermöglichen, wurden implementiert. Infolge der veränderten Gaseigenschaften im Oxyfuel-Betrieb kommt es zu Energieverschiebungen innerhalb der Ofenanlage und mit Änderung der Rezirkulationsrate ebenfalls zu einer Beeinflussung der im äußeren Bilanzraum anfallenden Wärme. Die Untersuchungen der Betriebsparameter zeigen deutlich, dass es ein Optimum für den thermischen Energieeinsatz gibt. Dieser Betriebszustand ist allerdings insbesondere im Hinblick auf die Stromerzeugung nicht zwingend das Optimum der Gesamtanlage. Erst nach einer Analyse der Spezifikationen einer bestehenden Anlage oder eines Standortes können Empfehlungen ausgesprochen werden. Ein allgemein für jedes Zementwerk gültiges energetisches Optimum, d.h. die Beschränkung auf eine bestimmte Fahrweise für den Klinkerbrennprozess existiert nicht. Bei einer Neuinstallation können die Prozessparameter, insbesondere die Rezirkulationsrate, in Abhängigkeit des Standortes optimal gewählt werden. Einflussfaktoren auf die Betriebsweise bilden hierfür die Rohmaterialfeuchte (festgelegt durch Steinbruch und Standort) und die Stabilität der Energieversorgung und deren Preis. Die Nachrüstung von Bestandsanlagen beschränkt die möglichen Freiheitsgrade, insbesondere die Rezirkulationsrate, zur Optimierung der Abwärmenutzung und somit zur energetischen Optimierung der Gesamtanlage. Nach Tabelle 6–12 ist zu urteilen, dass die Anzahl der Möglichkeiten, die Abwärmenutzung zu beeinflussen, mit zunehmendem Freiheitsgrad hinsichtlich der Rezirkulationsrate ansteigt. Auch wenn die ursprüngliche Anlage perfekt auf die umgebenden Spezifikationen abgestimmt war, müssen bei der Nachrüstung mit der Oxyfuel-Technik im Hinblick auf die Abwärmenutzung gegebenenfalls Kompromisse eingegangen werden.

Infolge der geringen Modifikationen an der ursprünglichen Anlagengeometrie bei einer Nachrüstung ist der Übergangsbetrieb zwischen Luft- und Oxyfuel-Betrieb bei An- sowie Abfahrvorgängen vergleichsweise unproblematisch. Mit geringen Anpassungen der üblichen Prozessparameter sollte eine umgebaute Ofenanlage in Luftfahrweise sowie mit Sauerstoffanreicherung betrieben werden können. Bei der Neuauslegung einer Anlage mit geringer Rezirkulationsrate müssen die Anlagenteile, insbesondere Zyklone und Calcinator (vergleiche Bild 6–37), an die veränderten Prozessströme angepasst werden. Der Betrieb im Luftmodus erfordert somit eben-

falls eine Reduzierung der Gasströme (Anfahren im Teillastbetrieb). Der Umstellbetrieb kann durch die schrittweise Zugabe des Oxidants als Verbrennungssauerstoff umgesetzt werden. Grundsätzlich eignet sich Kohlendioxid aufgrund seiner Eigenschaften besser als Stickstoff, um eine Sauerstoffflamme zu moderieren. Daher muss im Umschaltbetrieb ein adäquates Verhältnis zwischen Luft und Oxidant geschaffen werden, um Schäden an der Anlage zu vermeiden. Prinzipiell kann in diesem Fall beim Übergangsbetrieb auf die Erfahrungen mit der moderaten Sauerstoffanreicherung zurückgegriffen werden. Als integriertes System verändert die Oxyfuel-Technologie die Fahrweise eines Drehrohrofens und erweitert die zur Verfügung stehenden Prozessparameter zur Steuerung um die Rezirkulationsrate und die Menge an Oxidant.

Die Oxyfuel-Technologie bietet bei Neuinstallationen und Bestandsanlagen eine Steigerung der thermischen Energieeffizienz (Bild 6–27) sowie die Möglichkeit zu einer Produktionssteigerung (Kapitel 6.2.1) im Vergleich zum konventionellen Betrieb. Der hohe Bedarf an elektrischer Energie von Luftzerlegung, CO₂-Aufbreitung oder zusätzlichen Aggregaten wie dem Kondensator verschlechtert dennoch die gesamte Energiebilanz. Ist es in Zukunft nicht möglich, Strom kostengünstig zu produzieren, bleibt es bei einer Steigerung der Herstellungskosten um mindestens 45 %. Eine regenerative Erzeugung wirkt sich zudem vorteilhaft auf die indirekten CO₂-Emissionen aus. Der elektrische Energiebedarf an sich als Kostentreiber lässt sich lediglich in geringem Rahmen beeinflussen. Abhängig von der Energieerzeugung durch Abwärme bis zu 30 kWh/t_{Klinker} kann der extern zu beziehende elektrische Energiebedarf verringert werden. Hingegen könnten Investitionskosten bei Verzicht auf einen Abhitzekeessel wie den ORC-Prozess oder den Kondensator verringert werden. Zudem würde der Verzicht auf den Kondensator den thermischen (vergleiche Bild 6–33) sowie den elektrischen Energiebedarf (vergleiche Bild 7–1) positiv beeinflussen. Aus Gründen der Betriebssicherheit im Hinblick auf Verunreinigungen (vergleiche Bild 6–36) wird dennoch eher die trockene Abgasrezirkulation empfohlen. Außerdem müssten die Abgaswege in korrosionsbeständigen Materialien ausgeführt werden.

Der Einsatz von alternativen Brennstoffen erweist sich auch im Oxyfuel-Betrieb trotz des erhöhten elektrischen Energiebedarfs durch die Reinigung eines höheren Abgasstroms mit geringerem CO₂-Anteil als wirtschaftlich. Voraussetzung hierfür ist eine geringe Ansatzneigung durch geeignete Roh-/Brennstoffauswahl. Während das kurzzeitige Öffnen von Stoßeröffnungen zur Beseitigung von Ansätzen und die resultierende Verdünnung des Abgases von der CO₂-Aufbereitungsanlage mit einem gewissen Grad an Effizienzverlust ausgeglichen werden kann [Ecr-12], bedarf die Installation eines Bypasssystems eines höheren Aufwandes. So muss der durch den Gasbypass abgezogene Volumenstrom dem Abgaskreislauf wieder zugeführt und nicht wie üblich nach der Kondensation und Entstaubung zum Schornstein überführt werden. Der abgezogene Teilstrom vom Ofeneinlauf wird daher mit Oxidant und nicht mit Luft gekühlt. Das entstaubte und sauerstoffangereicherte Bypassgas wird durch den Kühler dem Prozess wieder zugeführt. Es entstehen keine Einbußen bei der Abtrennrage, die Betriebsweise der Ofenanlage nimmt so allerdings an Komplexität zu.

8.3 Bewertung der Ergebnisse im Vergleich zu weiteren Abtrenntechnologien

Zur Beurteilung des Potentials der in dieser Arbeit betrachteten Oxyfuel-Anwendung muss diese im Kontext konkurrierender Abtrennmethode betrachtet werden. Insgesamt ist es durch die Anwendung der Oxyfuel-Technologie auf die Gesamtanlage je nach Anlagenschaltung und CO₂-Aufbereitungsanlage möglich, 88 bis hin zu 99 % der entstehenden CO₂-Emissionen abzutrennen. Im Vergleich zu anderen Abtrennmethode wie der Post-Combustion-Technik mit

mindestens 99 % Abtrennung ist das Verhältnis von Nutzen zu Aufwand dennoch höher. Aufschluss hierüber geben im Vergleich die CO₂-Vermeidungskosten, welche sich beim Einsatz der Post-Combustion-Technologie auf ca. 100 €/t_{CO2} [Ecr-09] belaufen. Diese Kosten sind bei der Oxyfuel-Technologie mit 50- 69 €/t_{CO2} auch bei geringerer Abtrennrage im Vergleich zu der genannten Abtrennmethode um einen Faktor bis zu 2 kleiner.

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben kann die Oxyfuel-Technologie auf verschiedene Weisen in eine Zementklinker produzierende Anlage integriert werden. Während das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der vollständigen Oxyfuel-Technologie lag, wurde die teilweise Technik, die den Oxyfuel-Betrieb auf den Calcinator beschränkt, erstmals in [IEA-08] und auch in [Ecr-12] betrachtet. Bild 8-1 veranschaulicht die entstehenden CO₂-Emissionen verglichen zu den abgetrennten CO₂-Emissionen für beide Anwendungen.

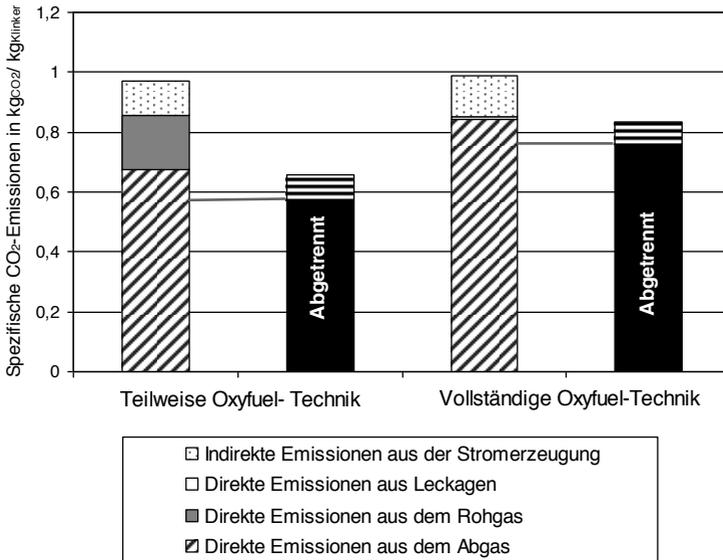


Bild 8-1 Spezifische CO₂-Emissionen der verschiedenen Anlagenschaltungen

Abgetrennt werden in beiden Fällen nur die Emissionen aus dem sogenannten Abgas. Abhängig von der CPU-Leistung können hiervon maximal 99 % abgetrennt werden. Der Variationsbereich bei der teilweisen Oxyfuel-Technologie ist aufgrund verschiedener Betriebsweisen abhängig von den Modifikationen an den Anlagen (Nachrüstung oder Beibehaltung des Zyklonvorwärmers) zudem größer. Das aus dem konventionellen Strang hervorgehende Rohgas bleibt unbehandelt, so dass unvermeidene CO₂-Emissionen entstehen. Von unvermeidene Emissionen aus Undichtigkeiten an der Anlage wird bei der teilweisen Oxyfuel-Technologie nicht berichtet. Direkte Emissionen aus Leckagen oder zusätzlicher Feuerung belaufen sich bei den in dieser Arbeit angestellten Berechnungen auf maximal 0,02 kg_{CO2}/kg_{Klinker}. Infolge der teilweisen Oxyfuel-Betriebsweise gelangt dennoch ein nicht vernachlässigbarer Anteil an CO₂-Emissionen in die Atmosphäre. Die Abtrennrage der teilweisen Oxyfuel-Technologie ist um 15 bis 34 % niedriger als beim vollständigen Betrieb. Global betrachtet fallen bei der Klinkerherstellung mit vollständiger

Oxyfuel-Technik höhere spezifische CO₂-Emissionen an. Diese Differenz beruht hauptsächlich auf den höheren indirekten Emissionen, die bei der Stromerzeugung aus fossilen Energieträgern unvermieden bleiben. Aufgrund des geringeren Sauerstoffbedarfs und der geringeren zu behandelnden Abgasströme ist der elektrische Energiebedarf der teilweisen Technik (82%ige Steigerung) geringer als der der vollständigen Technik (104%ige Steigerung). Aus der Annahme einer regenerativen Stromerzeugung folgt aufgrund des höheren thermischen Energiebedarfs ein höherer Wert an spezifischen Emissionen bei der teilweisen Technik. Ein vergleichbarer Effekt ist bei der Gegenüberstellung der Kosten zu verzeichnen. Während die Herstellungskosten bezogen auf die produzierte Tonne Zement bei der teilweisen Technik geringer sind, sind die CO₂-Vermeidungskosten (bezogen auf die vermiedene Tonne CO₂) angesichts der geringeren Abtrennrates höher. In [Ecr-12] ergab ein direkter Vergleich der beiden Technologien (auf derselben Berechnungsbasis) ca. 10 % höhere Vermeidungskosten für die teilweise Oxyfuel-Technologie. Zusammenfassend sind beide Technologien technisch machbar und mit einem gewissen Aufwand nachrüstbar. Die Beeinflussung der Calcination ist bei beiden Technologien unumgänglich und eine möglichst gute Abdichtung der Anlage hilfreich.

Schlussendlich birgt die Oxyfuel-Technik verschiedene Vor- sowie Nachteile, welche zusammengefasst der Tabelle 8–1 zu entnehmen sind. Im Wesentlichen wurde gezeigt, dass es aus Sicht der Betriebsparameter machbar ist, ein Zementwerk mit Oxyfuel-Technik nachzurüsten. Eine anhand der zusätzlichen Parameter optimierte Anlage steigert überdies die thermische Energieeffizienz, so dass der ursprüngliche Nachteil des integrierten Systems ausgeglichen wird. Im heutigen politischen und wirtschaftlichen Rahmen ist die Oxyfuel-Technik jedoch zu kostspielig und der Aufwand zu hoch hinsichtlich der notwendigen Sicherheitsaspekte und Genehmigungsverfahren.

Tabelle 8–1 Bewertungsmatrix der Oxyfuel-Technologie

Vorteile	Nachteile
Steigerung der thermischen Energieeffizienz und der Produktionskapazität möglich	Steigerung des elektrischen Energiebedarfs
Mehr Freiheitsgrade bei der Einstellung der Prozessparameter ermöglichen weiteres Optimierungspotential	Integriertes System birgt neue Herausforderungen an den Betrieb und erfordert Prozessanpassungen
Nachrüstung ist möglich	Kostspielige Anlagenmodifikationen und Sicherheitskonzepte notwendig
Aus heutiger Sicht die günstigste CO ₂ -Abtrennmethode	Steigerung der Herstellungskosten um min. 40 %
CO ₂ -Abtrennung zwischen 90 und 99 % möglich	Gesetzliche Rahmenbedingungen für Speicherung des CO ₂ ungewiss

9 Zusammenfassung

Die Minderung von verfahrens- sowie rohstoffbedingten CO₂-Emissionen ist in der Zementindustrie seither von großer Bedeutung. Für eine weiterführende CO₂-Emissionsminderung über die traditionellen Methoden hinaus eignen sich in technischer Hinsicht die „Carbon Capture and Storage“ (CCS)-Technologien, welche die Abtrennung des CO₂ aus dem Prozess sowie den Transport und die anschließende Speicherung in geeigneten Lagerstätten umfassen. Neben der Speicherung wird heute ebenfalls verstärkt die Weiterverwendung/-verarbeitung des CO₂ diskutiert. Die Oxyfuel-Technologie bildet im Vergleich zu anderen Abtrennmethoden die energetisch effizienteste Variante. Ziel dieser Technik ist die relativ unkomplizierte Abtrennung durch eine Aufkonzentrierung des CO₂ mittels der Verbrennung mit annähernd reinem Sauerstoff. Zur Moderierung der Temperaturprofile in der Ofenanlage wird zusätzlich CO₂ rezirkuliert. Als integriertes System beeinflusst die Technik den Anlagenbetrieb sowie die chemisch-mineralogischen Brenngutreaktionen.

Erfahrungen mit der Anwendung der Oxyfuel-Technik zur CO₂-Abtrennung liegen bisher nur in der Kraftwerksindustrie durch Pilotversuche vor. Diese sind aufgrund der Prozessführung und des Produktes auf die Zementindustrie nur teilweise übertragbar. In der Zementindustrie wird heute lediglich geringfügig Sauerstoff zur Produktionssteigerung oder zur Optimierung der Mitverbrennung alternativer Brennstoffe angereichert. Ziel dieser Arbeit war daher die Untersuchung der technologischen Auswirkungen sowie des Emissionsminderungspotentials durch die Anwendung der Oxyfuel-Technik im Zementklinkerbrennprozess.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dass die Oxyfuel-Technologie auf den Zementklinkerbrennprozess technisch anwendbar ist. Folgende Kernaussagen lassen diese Schlussfolgerung zu:

- Die Zementeigenschaften werden durch eine CO₂-angereicherte Atmosphäre bei der Herstellung nicht signifikant negativ beeinflusst.
- Der prinzipielle Aufbau eines Zementwerkes bleibt erhalten und kann bei ausreichendem Platzangebot mit den notwendigen Aggregaten nachgerüstet werden.
- Die Teilung des Klinkerkühlers erlaubt eine optimale Abwärmeausnutzung unter Wahrung der CO₂-Dichtigkeit und steigert somit die Effizienz der Gesamtanlage. Durch angemessene externe Wärmetauscheranlagen kann sowohl die Rohmaterialtrocknung gewährleistet als auch bei Bedarf Strom aus Abwärme erzeugt werden.
- Ein optimaler Betriebszustand lässt sich für verschiedene Anlagenstrukturen (Bestandsanlagen mit/ohne Calcineranlage, Neuinstallationen mit Anpassung des Vorwärmerdesigns) und lokale Spezifikationen (Grad der Rohmaterialfeuchte, Stromversorgungssicherheit) ermitteln. Die Rezirkulationsrate bildet dabei die größte Steuergröße.
- Die Mitverbrennung alternativer Brennstoffe wird durch den variablen Sauerstoffgehalt positiv beeinflusst.

Hintergründe zu diesen Aussagen und weitere Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die experimentellen Untersuchungen zur Feststellung der Auswirkungen einer stark CO₂-angereicherten Ofenatmosphäre auf die Materialumwandlung umfassten die wesentlichen Schritte der Klinkerherstellung: Die Entsäuerung des Kalksteins und die Klinkerphasenbildung während

des Klinkerbrands und der Klinkerkühlung. Mit erhöhtem CO_2 -Umgebungspartialdruck bestätigte sich eine Gleichgewichtsverschiebung der Entsäuerungsreaktion um bis zu 80 K höhere Temperaturen, abhängig vom Verwachsungsgrad der Silizium- und Calcium-Komponenten im Rohmehl. Dieser Sachverhalt wirkt sich unmittelbar auf den Anlagenbetrieb aus.

Negative Auswirkungen variierender Brenn- und Kühlatmosphären auf die Klinkerphasenbildung wurden chemisch-mineralogisch nicht festgestellt. Die Analyse der Zementeigenschaften (Hydratationswärme, Festigkeitsentwicklung etc.) aus den Laborzementen zeigte geringfügige Divergenzen unter 3 % zwischen dem Referenzklinker und dem unter Oxyfuel-Bedingungen hergestellten Klinker. Keiner der Zemente ließ zudem eine Farbänderung infolge von bivalentem Eisen erkennen. Aufbauend auf diesen Experimenten wird die Produktqualität während des Oxyfuel-Betriebs als gewährleistet angesehen.

Ein Anlagenschema wurde entworfen, das die Abgasrezirkulation implementiert, die Abtrennräte maximiert und aus wärmetechnischer Sicht am effizientesten ist. Da die Rekuperation von Wärme im Klinkerkühler ausschlaggebend für eine gute Energiebilanz ist, ist eine Teilung des Kühlers in zwei Segmente vorgesehen. Im heißen Bereich des Kühlers soll eine Mischung aus Sauerstoff (Oxidant) und rezirkuliertem Abgas zugegeben werden, während die zweite Stufe mit Umgebungsluft betrieben wird. Diese wird anschließend zur Rohmaterialtrocknung genutzt, um eine luftdichte Rohmühle zu vermeiden. Bedingt durch die verschiedenen Zusammensetzungen der anfallenden Gasströme ist ein externer Wärmetauscher zum Ausgleich der Abwärmeströme für die energetische Optimierung entscheidend. Prinzipiell konkurrieren zwei Arten der Abwärmenutzung, die Rohmaterialtrocknung und die Stromerzeugung, die durch den Wärmetauscher in direkter Wechselbeziehung stehen. An erster Stelle muss genügend Energie zur Rohmaterialtrocknung vorhanden sein. Hierfür wird bei Bedarf der Kühlerabluftstrom mittels des externen Wärmetauschers mit dem rezirkulierten CO_2 -haltigen Abgas aus der Ofenanlage aufgeheizt. Die Oxyfuel-Technik erfordert den Betrieb einer energieintensiven Luftzerlegungsanlage (LZA) und einer CO_2 -Aufbereitungsanlage (CPU). Zur Steigerung der Energieeffizienz der Gesamtanlage ist die energetische Integration dieser Aggregate über eine Eigenstromerzeugung durch Abwärmenutzung ebenfalls von Bedeutung.

Aufbauend auf diesem Anlagenschema wurde ein bestehendes Prozessmodell erweitert, anhand dessen mittels Parametervariationen eine Simulationsstudie zur Beurteilung des Oxyfuel-Anlagenbetriebs durchgeführt wurde. Durch die Rezirkulationsrate und die Menge an zugefügtem Sauerstoff werden zusätzliche Freiheitsgrade gewonnen, die die konventionelle Prozessauslegung flexibilisieren. Grundsätzlich wird durch die veränderte Gaszusammensetzung der Ofenatmosphäre eine Energieverschiebung in der Anlage bemerkbar. Die unterschiedlichen Gaseigenschaften von CO_2 (z.B. spezifische Wärmekapazität) bewirken diese Verlagerung, ein verändertes Wärmeübertragungsprofil sowie Strömungsprofil im Vorwärmer.

Die Betrachtungen wurden hauptsächlich unter zwei Gesichtspunkten durchgeführt:

1. Betrieb einer nachgerüsteten Bestandsanlage (ohne Modifikation der Anlage):
 - Ausgehend von einer potentiellen Nachrüstung liegt der optimale Betriebsbereich bei einem Sauerstoffgehalt von 23 Vol.-% im Verbrennungsgas für die BAT-Anlage, um die Auswirkungen der unterschiedlichen Gaseigenschaften des CO_2 zu kompensieren. Abhängig von

den Spezifikationen einer realen Anlage könnte der Sauerstoffbedarf geringfügig abweichen, jedoch einen Wert von 25 Vol.-% nicht übersteigen. Weist eine Anlage nur eine geringe Neigung zur Ansatzbildung auf, kann ebenfalls eine Produktionssteigerung in Betracht gezogen werden. Mittels einer externen Wärmetauscheranlage können mittlere Rohmaterialfeuchten bis 7 % getrocknet oder bis zu 30 kWh/t_{Klinker} Elektrizität erzeugt werden. Unter Berücksichtigung höherer Rohmaterialfeuchten ist eine zusätzliche Feuerung unumgänglich, die zu unvermeidenden Emissionen führt und somit die Abtrennrate um bis zu 1 % senkt. Beim Einsatz von alternativen Brennstoffen stellt sich eine positive Wirkung durch die variablen Sauerstoffgehalte auf das Zündverhalten und entgegen einer Wärmeverschleppung heraus. Auf ähnliche Weise konnte des Weiteren eine übliche Anlagenvariante ohne Calcinator optimiert werden.

2. Betrieb einer Neuinstallation:

- Besteht die Möglichkeit, ein Werk vollständig neu zu konstruieren, ist die Zielgröße nicht nur die thermische Energieeffizienz, sondern ein globales Energieminimum (thermisch und elektrisch) über alle Anlagenaggregate. Grenzen sind der Variation der Rezirkulationsrate über die maximal zulässige thermische Belastung der Sinterzone oder des Dichtungsaggregats am Kühler durch eine verminderte Rekuperationszone gesetzt. Es wurde ein Rezirkulationsbereich von 0,36 bis 0,56 ($R = V_{\text{Rezirkuliert}}/V_{\text{Gesamtgas}}$) und korrespondierend dazu ein Sauerstoffgehalt im Verbrennungsgas von 21 bis 36 Vol.-% betrachtet. Einhergehend mit einer Verringerung der Rezirkulationsrate sinkt der thermische Energiebedarf bis zu einem globalen Minimum bei $R = 0,425 - 0,44$. Eine weitere Verringerung bewirkt ein Ansteigen des Energiebedarfs aufgrund eines Kapazitätsstromverhältnisses im Vorwärmer, welches keine adäquate Vorwärmung des Materials zulässt.

Die Rezirkulationsrate als Steuergröße ist nicht nur beschränkt auf den Ofenbetrieb durch die Beeinflussung von Wärmeübertragungsprofilen, sondern ist ebenfalls geeignet, 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 des Materialvorkommens abgestimmt werden. Im Hinblick auf ein ausgewogenes Temperaturprofil sowie die Minimierung des Energiebedarfs hat sich eine Rezirkulationsrate von $0,44 \pm 0,02$ als optimal erwiesen. Die Trocknung von mittleren bis hohen Rohmaterialfeuchten ist ohne eine zusätzliche Feuerung bei gleichzeitig realisierbarer Stromerzeugung möglich.

Die feuchte Abgasrezirkulation ist bezüglich des thermischen sowie elektrischen Energiebedarfs günstiger. Der Faktor der Korrosionsgefahr insbesondere durch höhere Gehalte an Verunreinigungen wie SO₂ und somit der Betriebssicherheit steht allerdings im Vordergrund, weshalb ein zwischengeschalteter Kondensator empfohlen wird.

Einen weiteren Stellwert nehmen die Abgaszusammensetzung und deren direkte Beeinflussung des Energiebedarfs der CPU ein. Die Anreicherung des CO₂ im Abgas wird hauptsächlich bestimmt durch die Wahl des Brennstoffs, den Sauerstoffüberschuss der Verbrennung, die Sauerstoffreinheit der LZA und insbesondere das Ausmaß an Falschlufteinbruch in die Anlage. Ba-

sierend auf einem Falschlufteinbruch von 6 % wird eine ausreichend gute CO₂-Anreicherung mit ca. 83 Vol.-% im zu behandelnden Abgas unabhängig von der Rezirkulationsrate ermittelt.

Die Abtrennrates des Prozesses wird maßgeblich von der CO₂-Aufbereitungsanlage bestimmt. Die Rezirkulationsrate weist keinen signifikanten Einfluss auf. Verringert wird die Abtrennrates lediglich durch eine potentiell notwendige zusätzliche Feuerung zur Rohmaterialtrocknung und Schwund im Kühler, was zu geringfügigen CO₂-Gehalten in der Abluft führt. Die Obergrenze ist durch eine maximale Leistung der CPU bei 99 % begrenzt und liegt im Minimalfall bei 88 %.

Prinzipiell ist es durch eine geeignete Prozessparameterauswahl und geringfügige anlagentechnische Modifikationen möglich, eine bestehende Ofenanlage ohne thermische Energieeinträge verglichen zum Referenzzustand zu betreiben. Notwendige Veränderungen des Anlagendesigns betreffen den Entwurf eines zweistufigen Kühlers und eines geeigneten Brenners. Insbesondere bei Nachrüstungen tritt das Problem des Platzmangels in den Vordergrund. Eine Neuinstallation bietet größere Optimierungsmöglichkeiten hinsichtlich der Standortspezifikationen. Die Umschaltvorgänge bzw. der konventionelle Betrieb gestalten sich aufgrund des stark angepassten Designs jedoch komplexer. Das übliche Konzept der Problembearbeitung, wie das Öffnen von Wartungstüren und Klappen, ist durch die Dichtheitsanforderung eingeschränkt. Aus diesem Grund werden verbesserte Sicherheits- und Kontrolleinrichtungen benötigt.

Basierend auf diesen Erkenntnissen und unter Zuhilfenahme von geschätzten Investitionskosten wurde eine wirtschaftliche Betrachtung durchgeführt. Der Haupteinflussfaktor auf die Herstellungskosten sind die notwendigen Energiekosten. Bezogen auf die Tonne produzierten Zementes verdoppelt sich der elektrische Energiebedarf durch die energieintensiven Schritte der Luftzerlegung und der CO₂-Aufbereitung. Dieses schlägt sich in einer Steigerung der Herstellungskosten um 45 bis 65 % nieder. Inklusiv der Transport- und Speicherkosten ergeben sich somit CO₂-Vermeidungskosten von 50 bis 69 EUR/t_{CO2}. Ein Vergleich mit anderen Abtrennmethoden zeigt, dass der Einsatz der Oxyfuel-Technik nach dem heutigen Stand der Technik trotz dieser hohen Vermeidungskosten die kostengünstigste Variante zur CO₂-Abtrennung darstellt.

Zusammenfassend bietet die Oxyfuel-Technologie für die Zementindustrie ein hohes technisches Potential, CO₂-Emissionen über die traditionellen Maßnahmen hinaus zu senken. Der Oxyfuel-Betrieb lässt sich durch eine geeignete Einstellung der Prozessparameter den veränderten Bedingungen anpassen und bringt überdies Vorteile mit sich, wie die Steigerung der thermischen Energieeffizienz der Ofenanlage und mögliche Produktionssteigerungen. Nachteilig ist der nahezu verdoppelte elektrische Energiebedarf, der die Herstellungskosten deutlich erhöht. Aus den theoretischen Betrachtungen lässt sich die Anwendbarkeit der Technik auf den Klinkerbrennprozess bestätigen. Im Hinblick auf eine technische Umsetzung wäre jedoch weitere Forschung notwendig. Unter den heutigen Randbedingungen ist die Technik dennoch wirtschaftlich nicht rentabel.

10 Verzeichnis der Formelzeichen und Indizes

Tabelle 10-1 Erläuterung der Formelzeichen

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
A	Fläche	m ²
C	Wärmekapazitätsstrom	kJ/(s*K)
c _p	Spezifische Wärmekapazität	kJ/(kg*K)
ε	Betriebscharakteristik (Wirkungsgrad)	-
G	Freie Enthalpie	kJ/mol
H	Enthalpie	kJ/mol
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W/(m ² *K)
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m*K)
\dot{m}	Massenstrom	kg/h
NTU	Wärmeübertragungseinheiten	-
p	Druck	bar
p _{CO₂,GI}	CO ₂ -Gleichgewichtsdruck der Entsäuerungsreaktion	bar
φ	Berichtigungsfaktor	-
ψ	Kapazitätsstromverhältnis	-
\dot{Q}	Wärmestrom	kJ/s
R	Ideale Gaskonstante	8,314 J/(mol*K)
S	Entropie	J/(mol*K)
s	Schichtdicke	m
T	Temperatur	K oder °C
\dot{V}	Volumenstrom	Nm ³ /h

11 Literaturverzeichnis

- [Aha-10] Aha, U. et al.: Korrosion und Instandhaltungsoptimierung CO₂-armer Braunkohlekraftwerke unter geänderten Prozessbedingungen und -parametern. VGB PowerTech 6/2010, S. 53 -58
- [Amb-07] Ambrogi, G., Menke T.: Enhanced combustion. ICR, September 2007, S. 29 -34
- [Bau-04] Baukal, C.: Chapter 20: Air-Oxy/Fuel Burners. Industrial Burners Handbook, Boca Raton: CRC Press, 2004
- [Ber-09] Bergmann, H.: EU CCS Demonstration Programme - ZEP's Position. VGB PowerTech, 2009, 08, 36-40
- [Boe-10] Böhm, M.: Einfluss der Brenn- und Kühlbedingungen auf die Eigenschaften von Portlandzementklinker bei Einsatz von Sekundärbrennstoffen. AiF-Forschungsvorhaben 15251N, Schlussbericht, Düsseldorf, 2010
- [Bre-06] Brennecke, S.: Synthese von Klinkerphasen und thermoanalytische Untersuchungen zu ihrer Hydratation im Vergleich mit Phasengemischen und technischem Klinker. Diplomarbeit, TU Clausthal, 2006
- [Buh-05] Buhre, B. et al.: Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. Progress in Energy and Combustion Science 31, 2005, S. 283-307
- [Buc-12] Buchinger, G., Glinz, H.J.: Carbon Capture in Products, interner Vortrag/Gespräch, VDZ, Düsseldorf, 15. Februar 2012
- [Cal-12] Callide Oxyfuel Project, <http://www.callideoxyfuel.com> (abgerufen 05.09.2012)
- [Cie-09] Cieutat, D. et. al.: The Oxy-combustion burner development for the CO₂ pilot at Lacq. Energy Procedia, 2009, 01, 519 - 526
- [CCS-06] CCSD: Palfreyman, D., Cottrell, A., Scaife, P., Wibberley, L.: Technoeconomics of oxygen-fired pf power generation with CO₂-Capture, Part 3: Callide Oxyfuel feasibility study. Technology assessment report 77, 2006
- [Cop-74] Copple, L. W.: Oxygen enrichment. Portland Cement Association, 1974
- [Cor-10] Coraggio, L.: Retrofitting oxy-fuel technology in asemi-industrial plant: flame characteristics and NO_x production from a low NO_x burner fed with natural gas. Conference paper, 33rd International symposium on Combustion, Livorno, 2010
- [Cov-94] Coveney, D. F., Hicks, J. K.: Oxygen enrichment for improvements in emissions control while burning waste fuels. Portland Cement Association, 1994

- [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
- [Dub-01] Dubbel-Taschenbuch für den Maschinenbau: Gelbe, H., Mörl, L.: Komponenten des thermischen Apparatebaus. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2001
- [Ecr-07] ECRA: Hoenig, V., Hoppe, H., Emberger, B.: Carbon Capture Technology - Options and Potentials for the Cement Industry TR 004/2007, Düsseldorf, 2007
- [Ecr-09] ECRA: Hoenig, V., Hoppe, H., Koring, K., Lemke, J.: ECRA CCS Project – Report about Phase II. Technical Report TR-ECRA-106/2009, Düsseldorf / Germany, 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
- [Foa-84] Foalle, K. D.: Oxygen enhanced combustion. World Cement, 12/1984, S. 354 – 356
- [Fos-08] Fosbøl, P.: Carbon Dioxide Corrosion. Ph.D. Thesis, TU Denmark, 2008
- [Fra-67] Frankenberger, R.: Die Verwendung von Sauerstoff beim Brennen von Zementklinker. Zement Kalk Gips, 1967, 4, 140-145
- [Gay-65] Gaydos, R. A.: Oxygen enrichment of combustion air in rotary kilns. Research Department, Bulletin 188, Portland Cement Association, 1965
- [Got-01] Gotro, C. A.: Oxygen enrichment at Cemex's Victorville plant. Portland Cement Association, 2001
- [Gra-11] Granados, D.A., Mejía, J., Chejne, F., Gómez, C.A.: Numerical Simulation of Oxy-Fuel Combustion in a Cement Kiln. 2nd International Conference on Energy Process Engineering - Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants, 20. - 22, Juni 2011, Frankfurt/Main
- [Gri-85] Grigel, W., Oberheuser, G., Wolter, A.: Untersuchungen zur Heterogenität von Rohmaterialien und Rohmehlen und ihre Aussage hinsichtlich des Brennverhaltens. Zement Kalk Gips, 1985, 10, 589- 590
- [Grö-06] Grönkvist, S., Bryngelsson, M., Westermark, M.: Oxygen efficiency with regard to carbon capture. Energy 31/2006, S. 3220-3226
- [Gün-74] Günther, R.: Verbrennung und Feuerungen, Springer-Verlag, 1974
- [Hei-11] Heithoff, J. et al.: Voraussetzungen für CCS. VGB PowerTech 6/2011, S. 28-35

- [Hoe-10] Hoenig, V., Koring, K.: Steigerung der Energieeffizienz und Minderung der CO₂-Emissionen von Drehofenanlagen der Zementindustrie durch Oxyfuel-Technologie. AiF-Forschungsvorhaben 15322N, Schlussbericht, Düsseldorf, 2010
- [Hol-09] Hollingshead, A., Venta G.: Carbon Dioxide Reduction Technology Effectiveness Assessment - Initial Evaluation. PCA R&D Serial No. SN3125, 2009
- [Hoy-94] Hoyle, W. et al.: Use of Oxygen To Enhance Kiln Burning At Mountain Cement Company. Report, Mountain Cement Co., Laramie, USA, 1994
- [IEA-08] International Energy Agency/ Mott MacDonald: CO₂ Capture in the Cement Industry. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, 2008
- [IEA-09] International Energy Agency: Technology Roadmap, Carbon Capture and Storage, 2009, www.iea.org
- [IEA-11] International Energy Agency/ Unido: Technology Roadmap, Carbon Capture and Storage in Industrial Applications, 2011, www.iea.org
- [Jes-67] Jeschar, R.: Über den Mechanismus der Entsäuerung von Kalkstein. Zement-Kalk-Gips, 1967, 1, 11- 19
- [Kai-82] Kainer, H.: Kopplung von Wärme- und Stoffaustausch mit chemischer Kinetik bei der Zersetzung von natürlichen Carbonaten. Dissertation, Clausthal, 1982
- [Kir-11] Kirrmann, C.: Edefu Project – Proogress work package 5, Präsentation, Review meeting, 06/2011, Brüssel
- [Kle-04] Klein, H., Hoenig, V.: Experimentelle Untersuchung und Modellierung des Verhaltens von Spurenelementen im Zementklinkerbrennprozess, AiF-Forschungsvorhaben 13230N, Schlussbericht, Düsseldorf, 2004
- [Kle-06] Klein, H., Hoenig, V.: Modellrechnungen zum Brennstoffenergiebedarf des Klinkerbrennprozesses. Cement International, 3/2006, S. 44- 63
- [Kne-05] Kneer, R., Abel, D., Niehuis, R., Maier, H. R., Modigell M., Peters, N.: Entwicklung eines CO₂-emissionsfreien Kohleverbrennungsprozesses zur Stromerzeugung. VDI-Berichte Nr. 1888, Düsseldorf, 2005
- [Kob-04] Kobayashi, H.: Chapter 21: Oxy-Fuel Burners. Industrial Burners Handbook, Boca Raton: CRC Press, 2004
- [Kor-08] Koring, K.: Technologische Auswirkungen der Sauerstoffanreicherung auf den Zementklinkerbrennprozess. Diplomarbeit, TU-Clausthal, 2008

- [Kor-09] Koring, K., Hoenig, V.: Einsatz der Oxyfuel-Technologie zur CO₂ -Emissionsminderung von Drehofenanlagen der Zementindustrie. VDI-Berichte Nr. 2056, Düsseldorf, 2009
- [Kra-11] Kranzmann, A., et al. (BAM): Corrosion and Corrosion Protection in Oxyfuel Power Plants. 2nd Oxyfuel Combustion Conference, 2011
- [Kup-85] Kupper, D.: Entsäuerungsverhalten von Zement-Rohstoffgemischen. Dissertation, Clausthal, 1985
- [Kur-12] Kuramochi, T. et al.: Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes. Progress in Energy and Combustion Science 38, 2012, S. 87-112
- [Lau-09] Laux, St.; Mocsari, J.; Webel, M.; Hope, St.: Benefits of oxygen injection. International Cement Review, 2009, S.66-67
- [Lau-11] Laux, S., Mocsari, J.: Oxygen-enhanced combustion of alternative fuels. Global Cement Magazine, 02/2011, S.33 -36
- [Leg-01] Leger, C. B., Friday, J. G.: Oxygen enrichment for cement kiln firing. Portland Cement Association, 2001
- [Lin-00] Linde: Berichte aus Technik und Wissenschaft, Achema 2000, Sonderausgabe Nr. 80, Wiesbaden, Mai 2000
- [Loc-00] Locher, F.W.: Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, 2000
- [Loc-02] Locher, G.: Mathematische Modelle zum Prozess des Brennens von Zementklinker, Teile 1- 5. Zement-Kalk-Gips, 2002; 1, S.29- 38; 1, S.39- 50; 3, S.68- 80; 6, S.46- 57; 7, S.25- 37
- [Mac-10] Mott MacDonald, Global Technology Roadmap for CCS in Industry, Sectoral Assessment: Cement, 2010
- [Man-01] Manias, C., Shafer, B., Hill, S.: The strategic use of oxygen. World Cement, 3/ 2001, S. 52 – 60
- [Man-09] Manickam, B. et al.: Enriched Oxygen Combustion Simulation for Rotary Kiln Application. Proceedings of the European Combustion Meeting, 2009
- [May-01] Mayes, G.: Oxygen enrichment at the TXI Midlothian cement plant. Portland Cement Association, 2001
- [McE-73] McEntee, F.: Oxygen enrichment. Portland Cement Association, 1973

- [McK-08] McKinsey & Company, i.A. vom Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Änderung der europäischen Richtlinie zum Emissionshandel: Auswirkungen auf die deutsche Zementindustrie, Abschlussbereich, 2008
- [Mön-05] Mönckert, P., Dhungel, B., Wörner, H., Maier, J., Scheffknecht, G.: Experimentelle Untersuchung und Bewertung zur Oxyfuel-Verbrennung fossiler Brennstoffe in einem Flugstromreaktor. VDI-Berichte Nr. 1888, 2005
- [Mön-07] Mönckert, P., Reber, D., Maier, J., Scheffknecht, G.: Verhalten von Stickoxiden bei der Oxyfuel-Verbrennung mit Rauchgasrezirkulation. VDI-Berichte Nr. 1988, 2007
- [Mus-02] A. Mushulovich: Oxygen enrichment: case studies. R&D Serial No. 2542, Portland Cement Association, 2002
- [Mül-10] Müller-Pfeiffer, M.: Einsatz von Sauerstoff zur Optimierung des Ausbrands von Sekundärbrennstoffen. VDZ Fachtagung Zement-Verfahrenstechnik 2010, Düsseldorf
- [Mül-93] Müller, D.: Erstellung eines modellhaften Wärmenutzungskonzepts an einer Anlage zur Zementproduktion. Diplomarbeit, TU-Clausthal, 1993
- [Obe-11] Oberhauser, S., Kather, A.: CO₂-Capture from Cement Plants Applying Oxyfuel Concepts. 2nd International Conference on Energy Process Engineering - Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants, 20.-22. Juni 2011, Frankfurt/Main
- [Pau-11] Paul, R.: Effiziente Verbrennung für Industrieöfen mit der Sauerstoffverbrennung. Gaswärme International (60) Nr.1-2/2011, S. 39 -42
- [Pie-11] Pierkes, R.: Interner Analysenbericht, VDZ, Düsseldorf, 2011
- [Sch-08] Scheffknecht, G.; Maier, J.: Firing Issues Related to the Oxyfuel Process. VGB PowerTech, 2008, 11, S. 91-97
- [Sch-11] Scheffknecht, G., et al.: Oxy-fuel coal combustion - A review of the current state-of-the-art. International Journal of Greenhouse Gas Control 5S, 2011, S. 16 -35
- [Sha-01] Shafer, B.: Oxygen enrichment at California Portland Cement Company's Mojave plant. Portland Cement Association, 2001
- [Sha-02] M. Shah: Oxy-Fuel Combustion for CO₂ capture from PC boilers, Praxair Inc., Tonawanda, 2002
- [Str-08] Strömberg, L., et al.: Update on Vattenfall's 30MW_{th} Oxyfuel Pilot Plant in Schwarze Pumpe. Energy procedia 00, 2008

- [Str-11] Strömberg, L., Bergmann, H.: The cost of CO₂ capture, transport and storage. Four ZEP reports with unique content and basic cost data, VGB PowerTech, 2011, 11, S. 30-35
- [Syl-79] Sylla, H.-M.: Einfluß reduzierenden Brennens auf die Eigenschaften des Zementklinkers. AiF-Abschlussbericht, Forschungsvorhaben Nr. 3768, Düsseldorf, 1979
- [Syl-95] Sylla, H.-M.: Einfluß der Klinkerzusammensetzung und Klinkerkühlung auf die Zementeigenschaften. Verfahrenstechnik der Zementherstellung; VDZ Kongress 1993, 1995, S. 135-145
- [Tan-05] Tan, R.; Corragio, G.; Santos, S.: Oxy-Coal Combustion with Flue Gas Recycle For the Power Generation Industry – A literature Review. IFRF Doc. No. G 23/y/1, 2005
- [Tot-12] Total: Special reports Capture and geological storage of CO₂ : the Lacq demonstration, <http://www.total.com/en/special-reports/capture-and-geological-storage-of-co2/capture-and-geological-storage-of-co2-the-lacq-demonstration-200969.html> (abgerufen 05.09.2012)
- [Uni-10] United Nations Industrial Development Organization, Carbon Capture and Storage in Industrial Applications: Technology Synthesis Report, Working Paper, November 2010
- [Vat-11] Bloemer, K., Gerstner, K.: Hängepartie um CCS-Gesetz erzwingt Aus für Milliardeninvestition in der Lausitz. Vattenfall Pressemitteilung vom 05.12.2011 <http://www.vattenfall.de/de/pressemitteilungen-detailseite.htm?newsid=E3B4752A90F9447FA1B1D95CA6860B77> (abgerufen 26.01.2012)
- [VDI-94] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, GVC (Hrsg): VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. 7. erw. Aufl. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994
- [VDZ-04] Verein Deutscher Zementwerke, VDZ: SO₂-Minderung / Stoffkreisläufe. Merkblatt Vt 13, Düsseldorf, 2004
- [VDZ-08] Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Zement-Taschenbuch 51. Ausgabe. Verlag Bau+Technik GmbH, 2008
- [VDZ-12] Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2011, Düsseldorf, 2012
- [Vos-70] Vosteen, B.: Die physikalische und chemische Kinetik der thermischen Zersetzung von Kalk. Dissertation, Braunschweig, 1970

- [Wag-77] Wagner, W.: Wärmeträgertechnik mit organischen Medien. Technischer Verlag Resch, München, 1977
- [Wal-11] Wall, T. et al.: Demonstrations of coal-fired oxy-fuel technology for carbon capture and storage and issues with commercial deployment. International Journal of Greenhouse Gas Control 5S, 2011, S. 5 -15
- [WBS-09] WBSCD/ CSI/ IEA: Cement Technology Roadmap 2009, Carbon emissions reductions up to 2050, www.wbscdcement.org/technology
- [Web-04] Weber, R.: Lecture Notes in Heat Transfer. Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 2004
- [Wil-09] Wilhelm, R., Weigl, S., Beckmann, M.: Oxyfuel-Verbrennung – Bilanzierung und Schadstoffbildung. 24. Deutscher Flammentag, 2009, VDI-Berichte 2056, S. 307-312
- [Wol-06] Wolter, A.: Vorlesungsskript - Technologie der Bindemittel. Clausthal-Zellerfeld, 2006
- [Wol-13] Wolter, A.: Persönliches Gespräch. Clausthal-Zellerfeld, 2013
- [Wor-04] Worrel, E., Galitsky, C.: Energy efficiency improvement opportunities for cement making. Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, 2004
- [Woy-95] Woycenko, D. M., van de Kamp, W. L., Roberts, P. A.: Combustion of pulverized coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas. APG Research Program, International Flame Research Foundation Niederlande, 1995
- [Woy2-95] Woycenko, D.M. et. al.: Combustion of Pulverized Coal in a Mixture of Oxygen and Recycled Flue Gas. IFRF Doc F98/Y/4, 1995
- [Zem-08] Zeman, F.: Study of Clinker Formation in Atmospheres Dominated by Nitrogen and Carbon Dioxide. Columbia University, New York / USA, 2008
- [Zem-09] Zeman, F.: Oxygen combustion in cement production. Energy Procedia, 01/2009, S.187-194

A Tabellen

Tabelle A-1 Chemische Zusammensetzung der synthetischen Klinkerserien 1 – 5

Parameter [M.-%]	Klinker 1	Klinker 2	Klinker 3	Klinker 4	Klinker 5
Aluminiumoxid	4,22	3,90	4,76	4,16	4,58
Calciumoxid	66,02	66,98	66,10	66,55	67,48
Kohlendioxid	0,17	0,09	0,27	0,29	0,09
Eisen(III)-oxid	6,50	2,49	2,38	1,22	3,98
Glyhverlust	0,45	0,23	0,56	0,55	0,24
Wasser	0,28	0,14	0,29	0,26	0,15
Kaliumoxid	0,49	0,83	0,97	0,70	0,51
Magnesiumoxid	0,81	1,24	2,35	0,51	0,99
Mangan(III)-oxid	0,17	0,03	0,04	0,05	0,07
Natriumäquivalent	0,46	0,74	0,86	0,51	0,47
Natriumoxid	0,14	0,19	0,22	0,05	0,13
Phosphor(V)-oxid	0,12	0,01	0,22	0,14	0,17
Silizium(IV)-oxid	20,62	23,50	21,37	25,40	21,65
Schwefel als SO ₃	0,27	0,43	0,77	0,43	0,77
Titanoxid	0,19	0,17	0,26	0,23	0,25
KST glv-frei	99,3	94,0	101,0	86,6	101,68
SM glv-frei	1,92	3,68	2,99	4,72	2,53
TM glv-frei	0,65	1,56	2,00	3,40	1,15
SG glv-frei	45,2	44,9	69,9	65,3	128,13
C2F glv-frei	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C2S glv-frei	3,00	18,89	7,55	36,66	11,20
C3A glv-frei	0,20	6,13	8,63	9,00	2,30
C3S glv-frei	74,70	64,49	71,70	48,49	73,50
C4AF glv-frei	19,90	7,60	7,29	3,74	11,00

Tabelle A-2 Röntgenfluoreszenzanalyse der synthetischen Klinkerserien 1 – 5

Brennbed.	Kühlfäh.	Klinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	H ₂ O	GLV	CaO/lier
Standard	Einheit	1	20,64	4,33	0,29	0,17	6,35	0,20	1,11	65,73	0,33	0,31	0,25	0,32	0,19	0,26	0,16
CO ₂	CO ₂	Standard	20,60	4,30	0,29	0,22	6,34	0,20	1,12	65,46	0,33	0,32	0,24	0,45	0,24	0,34	0,22
Standard	Standard	CO ₂	20,71	4,29	0,28	0,21	6,31	0,20	1,10	65,81	0,31	0,31	0,21	0,14	0,17	0,23	0,30
Standard	CO ₂	Standard	20,59	4,29	0,29	0,19	6,31	0,20	1,11	65,74	0,31	0,27	0,21	0,13	0,16	0,24	0,28
75% CO ₂ /25% O ₂	CO ₂	Standard	20,62	4,24	0,29	0,16	6,35	0,20	1,11	65,73	0,31	0,32	0,23	0,09	0,13	0,18	0,19
Standard	Standard	CO ₂	20,56	4,26	0,29	0,15	6,40	0,19	1,13	65,65	0,32	0,34	0,21	0,08	0,13	0,15	0,31
70% CO ₂ /30% O ₂	CO ₂	Standard	23,25	3,98	0,19	0,05	2,53	0,06	1,52	66,90	0,45	0,50	0,28	0,05	0,09	0,13	0,18
Standard	Standard	CO ₂	22,68	3,98	0,19	0,05	2,55	0,06	1,50	66,48	0,43	0,55	0,28	0,13	0,11	0,15	0,22
CO ₂	CO ₂	Standard	23,29	3,99	0,19	0,07	2,54	0,06	1,55	67,37	0,40	0,51	0,27	0,24	0,18	0,21	0,14
Standard	Standard	CO ₂	23,39	4,00	0,19	0,05	2,54	0,06	1,54	66,90	0,43	0,49	0,27	0,14	0,11	0,16	0,25
75% CO ₂ /25% O ₂	CO ₂	Standard	23,03	3,97	0,19	0,05	2,49	0,06	1,51	66,53	0,46	0,59	0,26	0,14	0,10	0,23	0,22
Standard	Standard	CO ₂	23,11	4,04	0,19	0,06	2,52	0,06	1,55	66,87	0,46	0,58	0,28	0,23	0,12	0,19	0,20
70% CO ₂ /30% O ₂	CO ₂	Standard	21,12	4,82	0,28	0,14	2,35	0,04	2,38	65,82	0,77	0,69	0,33	0,10	0,28	0,38	1,00
Standard	Standard	CO ₂	21,14	4,83	0,28	0,21	2,40	0,04	2,38	65,83	0,77	0,73	0,34	0,10	0,25	0,28	1,10
CO ₂	CO ₂	Standard	21,19	4,79	0,28	0,19	2,39	0,04	2,59	66,24	0,82	0,74	0,34	0,05	0,24	0,18	1,02
Standard	Standard	CO ₂	21,72	4,78	0,28	0,21	2,39	0,04	2,40	66,29	0,77	0,71	0,34	0,10	0,23	0,22	1,09
75% CO ₂ /25% O ₂	CO ₂	Standard	21,19	4,79	0,28	0,17	2,37	0,04	2,62	66,32	0,80	0,81	0,38	0,10	0,26	0,21	1,25
Standard	Standard	CO ₂	21,03	4,75	0,27	0,16	2,37	0,04	2,58	66,23	0,79	0,79	0,34	0,06	0,23	0,20	1,04
70% CO ₂ /30% O ₂	CO ₂	Standard	25,57	4,34	0,26	0,17	1,28	0,06	0,82	67,31	0,38	0,38	0,09	0,05	0,09	0,16	0,22
Standard	Standard	CO ₂	25,29	4,25	0,25	0,16	1,28	0,06	0,83	66,82	0,43	0,45	0,06	0,16	0,16	0,19	0,17
CO ₂	CO ₂	Standard	25,43	4,28	0,25	0,16	1,28	0,07	0,83	67,19	0,42	0,46	0,10	0,12	0,12	0,09	0,16
Standard	Standard	CO ₂	25,39	4,29	0,26	0,16	1,27	0,06	0,83	66,82	0,42	0,41	0,08	0,13	0,14	0,18	0,16
75% CO ₂ /25% O ₂	CO ₂	Standard	25,12	4,30	0,26	0,10	1,27	0,06	0,81	66,70	0,47	0,52	0,07	0,21	0,14	0,20	0,18
Standard	Standard	CO ₂	25,31	4,28	0,26	0,12	1,27	0,06	0,83	67,11	0,42	0,48	0,10	0,23	0,15	0,24	0,16
70% CO ₂ /30% O ₂	CO ₂	Standard	21,12	4,62	0,27	0,20	3,97	0,10	1,27	66,76	0,70	0,33	0,19	0,07	0,12	0,21	0,16
Standard	Standard	CO ₂	21,25	4,63	0,28	0,21	3,98	0,10	1,31	67,10	0,69	0,37	0,21	0,10	0,13	0,20	0,22
CO ₂	CO ₂	Standard	21,14	4,62	0,27	0,21	4,00	0,10	1,30	66,98	0,70	0,37	0,20	0,10	0,12	0,11	0,22
Standard	Standard	CO ₂	21,06	4,54	0,27	0,20	3,95	0,10	1,26	66,68	0,66	0,34	0,18	0,07	0,10	0,17	0,18
75% CO ₂ /25% O ₂	CO ₂	Standard	21,23	4,6	0,28	0,18	3,85	0,1	1,31	67,03	0,72	0,39	0,28	0,08	0,11	0,14	0,21
Standard	Standard	CO ₂	21,11	4,62	0,27	0,19	3,88	0,10	1,27	66,93	0,77	0,42	0,21	0,10	0,12	0,18	0,21

Tabelle A-3 Klinkerphasen berechnet nach Bogue und Klinkermoduli der synthetischen Klinkerserien I - 5

Brennbed.	Kühlbed.	Klinker	M.-%					C ₄ AF	Kalkstandard II	Silikatmodul	Tonerte-modul	Sulfatsie-rungsgrad
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	II					
Referenz CO ₂	Referenz	1	72,80	4,45	0,72	19,39	99,10	1,93	0,68	55,90		
			72,45	4,78	0,68	19,39	99,10	1,94	0,68	56,40		
			72,76	4,66	0,66	19,33	99,20	1,95	0,68	58,20		
			73,59	3,85	0,71	19,30	99,90	1,94	0,68	61,80		
			73,58	3,91	0,49	19,41	99,80	1,95	0,67	55,20		
75% CO ₂ / 25% O ₂ 70% CO ₂ / 30% O ₂	Referenz	2	73,52	3,80	0,47	19,58	99,90	1,93	0,67	56,60		
			65,50	17,45	6,28	7,71	95,40	3,57	1,57	56,80		
			68,79	13,96	6,31	7,85	97,90	3,47	1,56	51,70		
			66,67	16,32	6,25	7,72	95,1	3,56	1,57	51,2		
			64,22	18,71	6,30	7,75	94,60	3,57	1,57	56,10		
Referenz CO ₂	Referenz	3	66,17	16,70	6,36	7,65	96,20	3,56	1,59	54,70		
			66,06	16,62	6,47	7,68	95,60	3,52	1,61	52,70		
			72,48	6,55	8,90	7,23	102,10	2,94	2,05	76,20		
			72,04	6,81	8,81	7,37	101,80	2,92	2,01	72,50		
			73,34	5,69	8,68	7,31	101,90	2,95	2,00	76,50		
Referenz CO ₂	Referenz	4	73,36	5,74	8,67	7,30	101,80	2,96	2,00	73,60		
			73,55	5,43	8,70	7,23	102,00	2,96	2,02	67,34		
			74,93	4,19	8,64	7,26	103,00	2,95	2,01	71,60		
			48,35	36,38	9,28	3,87	86,90	4,55	3,39	85,80		
			49,51	35,27	9,11	3,89	87,90	4,58	3,33	94,00		
Referenz CO ₂	Referenz	5	49,49	35,26	9,13	3,87	87,40	4,58	3,35	82,50		
			48,44	36,26	9,23	3,85	87,50	4,57	3,39	91,20		
			50,1	34,47	9,27	3,88	88,4	4,51	3,38	87,9		
			50,16	34,58	9,17	3,85	87,80	4,57	3,38	78,10		
			74,36	4,76	5,56	12,14	100,00	2,46	1,16	133,60		
Referenz CO ₂	Referenz	5	74,46	4,70	5,53	12,09	100,40	2,47	1,16	117,50		
			74,96	4,16	5,48	12,17	100,80	2,45	1,16	123,78		
			75,33	4,04	5,40	12,11	101,50	2,48	1,15	127,90		
			75,05	4,29	5,68	11,72	100,8	2,51	1,2	102,7		
			75,20	3,96	5,69	11,82	101,10	2,49	1,19	122,50		

Tabelle A-4 Zwischenklinkerphasen der bei 1050°C gebrannten realen Ofenmehle

Parameter in M.-%	Ofenmehl 2 Referenz	Ofenmehl 2 100 % CO ₂	Ofenmehl 3 Referenz	Ofenmehl 3 100 % CO ₂
Belit, Ca ₂ SiO ₄	29,8	29,9	65,5	64,9
C3A (kub), Ca ₃ Al ₂ O ₆	1,1	0,9	3,1	2,7
C3A (orth), Ca ₃ Al ₂ O ₆	3,0	3,3	1,1	1,9
Brownmillent, Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	3,2	3,2	4,6	4,8
Freikalk, CaO	41,8	42,3	22,7	22,2
Periklas, MgO	2,9	3,0	0,5	0,5
Quarz, SiO ₂	5,0	5,4	-	0,5
Calcit, CaCO ₃	4,3	2,2	-	-
Mayenit, Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	5,6	5,8	1,6	1,6
Gehlenit, Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	2,6	2,9	Spuren	Spuren
Wollastonit, CaSiO ₃	Spuren	0,9	0,8	0,7
Mikroclin, KAlSi ₃ O ₈	Spuren	Spuren	-	-
Muscovit, KAl ₂ Si ₃ O ₁₁ *H ₂ O	Spuren	-	-	-
Rückstand nach M/S- Aufschluss	33,4	27,9	14,7	14,9

Tabelle A-5 Klinkerphasen der bei 1450°C gebrannten realen Ofenmehle

Parameter in M ₁ -%	Ofenmehl 2 Referenz	Ofenmehl 2 100 % CO ₂	Ofenmehl 3 Referenz	Ofenmehl 3 100 % CO ₂
Alit, C ₃ SiO ₅	64,3	69,3	72,9	69,1
Belit, Ca ₂ SiO ₄	10,2	6,0	13,5	14,1
C ₃ A (kub), C ₄ Al ₂ O ₆	3,1	2,8	5,2	3,2
C ₃ A (orth), C ₄ Al ₂ O ₆	7,1	6,3	6,8	8,2
Brownmillerit, Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	7,1	7,1	1,0	2,8
Freikalk, CaO	5,3	6,2	0,7	1,1
Periklas, MgO	2,1	1,9	-	Spuren
Arcanit, K ₂ SO ₄	0,8	Spuren	Spuren	Spuren
Aphthitalit K ₃ Na(SO ₄) ₂	-	-	Spuren	-
Thénardit, Na ₂ SO ₄	-	-	Spuren	-
Calcit, CaCO ₃	-	-	-	0,5
Rückstand nach M/S- Aufschluss	18,8	18,5	10,3	11,0

Tabelle A-6 Quantitative Analyse der Röntgenbeugung der synthetischen Klinkerserien 1 – 5

Brennbed.	Kühlbed.	Klinker	Alit C ₃ S	Belit C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A (kub)	C ₃ A (orth)	Arcanit	Aphthalit	Periklas	Freikalk	Anhydrit	Sulfat-Spurnit	Casbit	Quarz			
Einheit			M.-%															
Referenz	CO ₂	1	73,5	69	180	0,0	1,3	Spuren	Spuren	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	Spuren	0,0		
			72,5	66	193	Spuren	1,2	Spuren	Spuren	Spuren	0,1	0,1	0,0	0,0	Spuren	Spuren	0,0	
			72,0	73	190	0,2	1,2	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	Spuren	0,0
			73,5	50	19,5	0,3	1,0	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	Spuren	0,0
			73,0	69	180	Spuren	1,3	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Referenz	75% CO ₂ / 25% O ₂	2	73,5	58	190	0,3	1,0	Spuren	Spuren	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		
			75,0	12,0	7,0	1,1	3,8	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	Spuren	0,0	Spuren	0,0	0,1	
			77,0	11,0	6,0	1,0	3,9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,0	Spuren	0,0	Spuren	
			76,0	11,0	7,0	1,0	3,6	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,1	0,0	Spuren	0,0	Spuren	
			75,0	12,0	7,0	1,0	3,9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,1	0,0	Spuren	0,0	Spuren	
Referenz	75% CO ₂ / 25% O ₂	3	75,0	11,0	7,0	1,2	3,6	0,2	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	Spuren	0,0	Spuren		
			76,0	11,0	6,5	1,1	4,0	0,2	0,2	0,2	0,4	Spuren	0,0	Spuren	0,0	Spuren		
			78,5	3,0	3,5	7,5	4,0	0,2	0,5	0,7	0,0	1,5	0,7	0,0	0,4	0,0	0,0	
			78,0	3,5	3,5	7,5	4,0	0,2	0,4	1,5	1,0	1,5	1,0	0,0	0,4	0,0	0,0	
			77,0	4,5	4	7,5	3,5	0,2	0,4	1,6	0,9	1,6	0,9	0,0	0,3	0,0	0,0	
Referenz	75% CO ₂ / 25% O ₂	4	77,5	3,5	4	8,0	3,5	0,1	0,5	1,5	1,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0		
			77,0	4,5	3,5	6,0	5,0	0,3	0,5	1,5	1,1	1,0	0,0	0,4	0,0	0,0		
			77,0	4,5	3,0	6,5	5,0	0,2	0,5	1,4	1,2	1,1	0,0	0,4	0,0	0,0		
			52,0	36,5	0,9	9,0	Spuren	0,2	0,1	0,2	0,4	0,2	0,4	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	
			52,5	36,0	0,9	9,5	Spuren	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,4	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	
Referenz	75% CO ₂ / 25% O ₂	5	53,0	35,5	0,7	9,5	Spuren	0,2	0,1	0,1	0,4	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren		
			52,0	36,0	1,0	9,5	Spuren	0,2	0,1	0,2	0,5	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren		
			52,5	35,5	0,7	9,5	0,1	0,2	0,1	0,2	0,4	0,5	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren		
			52,0	35,5	0,6	10,0	0,1	0,2	0,1	0,3	0,5	0,5	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren		
			77,5	7,0	11,0	2,1	0,7	Spuren	0,5	0,2	0,2	0,3	0,0	0,0	Spuren	0,0	0,1	
Referenz	75% CO ₂ / 25% O ₂	5	77,0	6,0	12,0	2,0	1,0	Spuren	0,4	0,1	0,3	0,0	0,2	Spuren	0,0	0,0		
			77,0	7,5	11,0	2,2	0,8	Spuren	0,5	0,1	0,3	0,0	0,0	Spuren	0,0	Spuren		
			76,0	8,0	11,0	2,5	0,7	Spuren	0,5	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,1	Spuren		
			76,5	7,5	11,0	2,5	0,3	Spuren	0,5	0,2	0,3	0,0	0,0	0,1	Spuren			
			77,0	7,0	11,0	2,4	0,5	Spuren	0,5	0,2	0,3	0,0	0,0	0,1	Spuren			

B Bilder

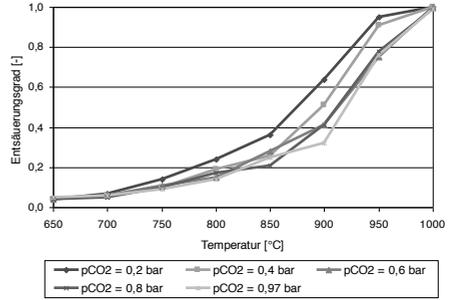
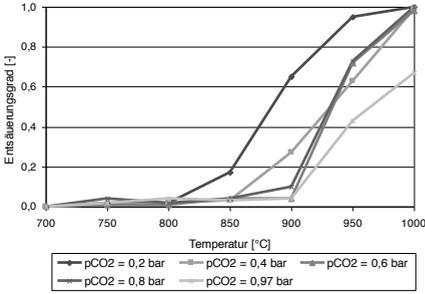


Bild B-1 Links: Gleichgewichtsverschiebung der Entsäuerungsreaktion von reinem Calciumcarbonat, abhängig vom CO₂-Partialdruck Rechts: Gleichgewichtsverschiebung der Entsäuerungsreaktion von Ofenmehl 1 abhängig vom CO₂-Partialdruck

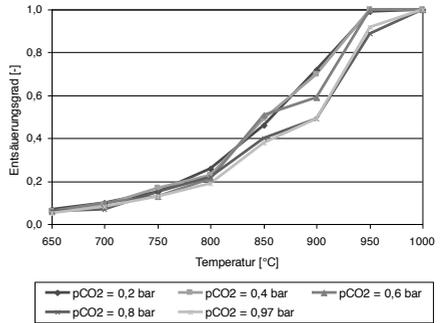
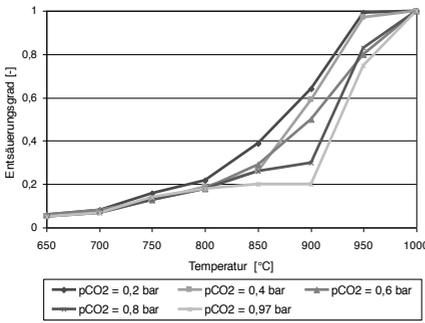


Bild B-2 Links: Gleichgewichtsverschiebung der Entsäuerungsreaktion von Ofenmehl 2, abhängig vom CO₂-Partialdruck Rechts: Gleichgewichtsverschiebung der Entsäuerungsreaktion von Ofenmehl 3 abhängig vom CO₂-Partialdruck

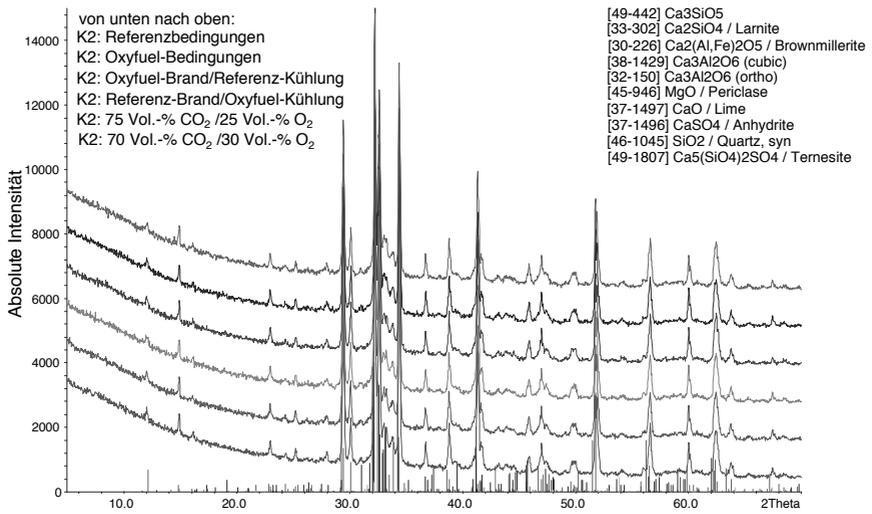


Bild B-3 Röntgenbeugungsdiffraktometrie der Klinkerserie 2

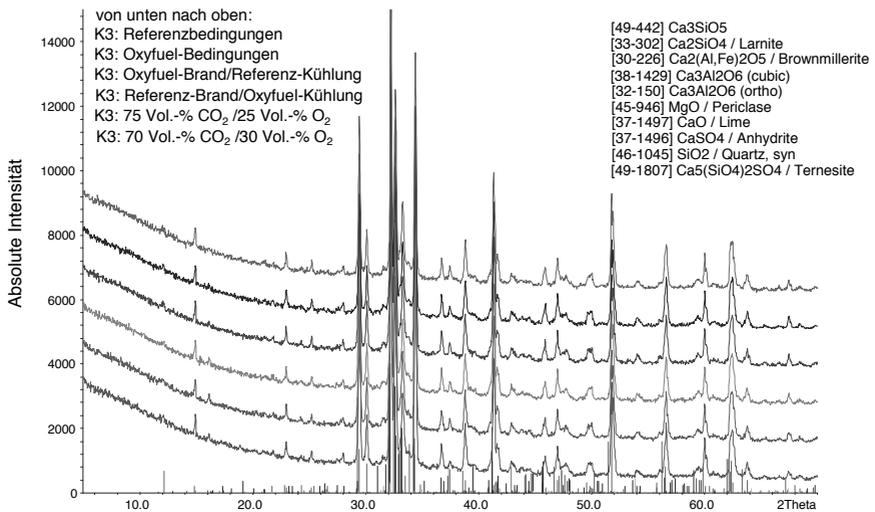


Bild B-4 Röntgenbeugungsdiffraktometrie der Klinkerserie 3

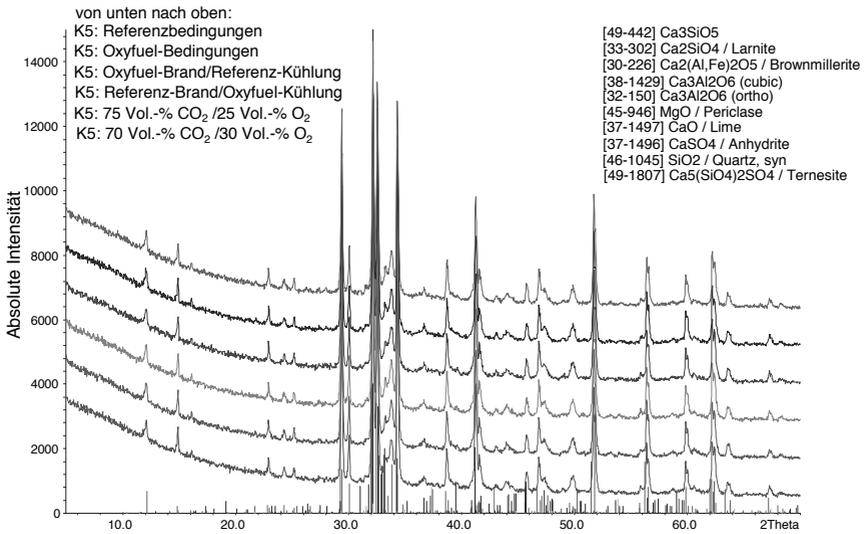


Bild B-5 Röntgenbeugungsdiffraktometrie der Klinkerserie 5

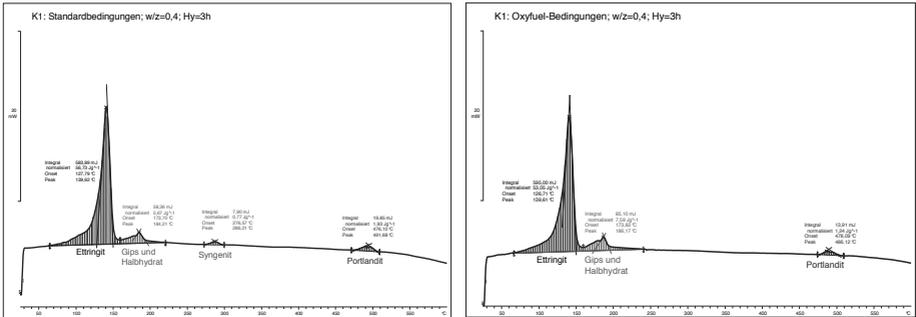


Bild B-6 DSC-Messung des hydratisierten Zements, hergestellt aus Klinker 1, gebrannt/gekühlt unter Standardbedingungen (links) und Oxyfuel-Bedingungen (rechts)

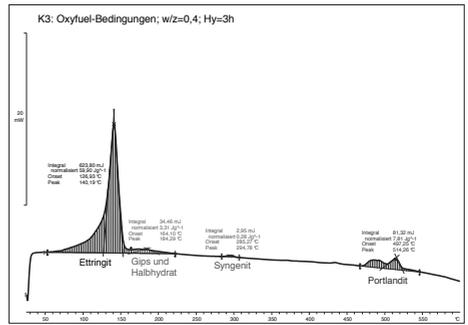
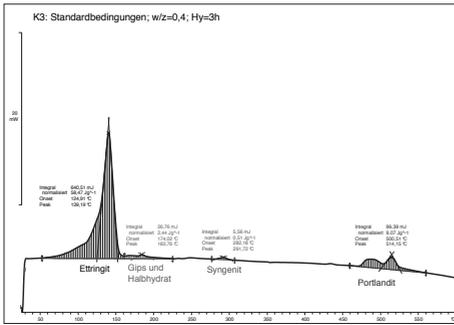


Bild B-7 DSC Messung des hydratisierten Zements, hergestellt aus Klinker 3, gebrannt/gekühlt unter Standardbedingungen (links) und Oxyfuel-Bedingungen (rechts)

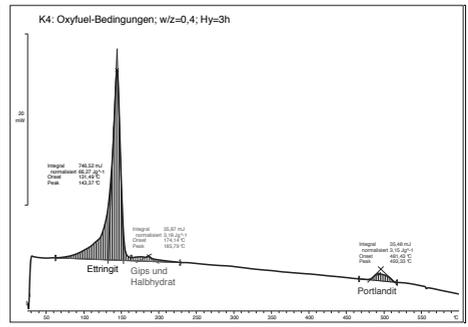
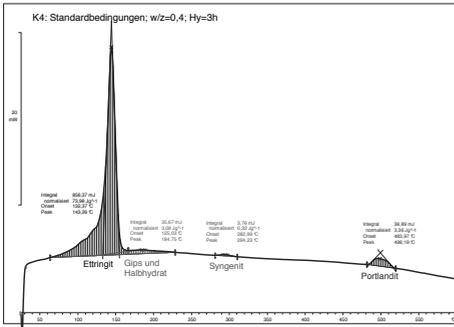


Bild B-8 DSC Messung des hydratisierten Zements, hergestellt aus Klinker 4, gebrannt/gekühlt unter Standardbedingungen (links) und Oxyfuel-Bedingungen (rechts)

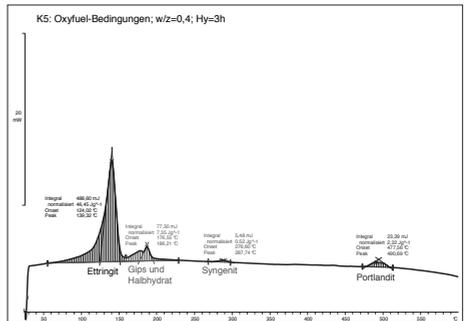
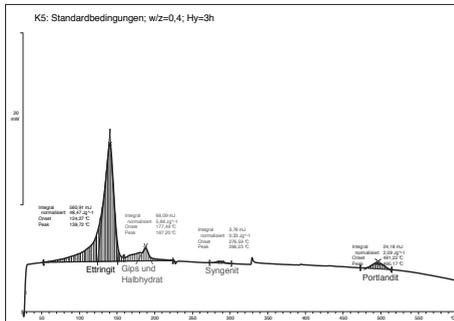


Bild B-9 DSC Messung des hydratisierten Zements, hergestellt aus Klinker 5, gebrannt/gekühlt unter Standardbedingungen (links) und Oxyfuel-Bedingungen (rechts)

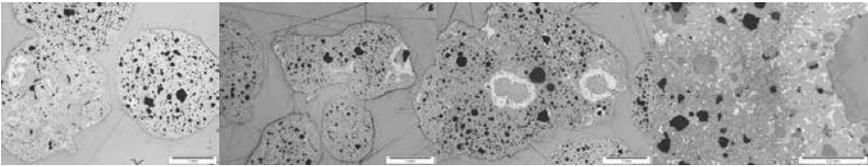


Bild B-10 Gefügeaufnahmen des Klinkers 1, hergestellt unter Standardbedingungen, zu sehen: Granalien, Belitnester, Grundmasseanreicherung, Details der Klinkerstruktur (obere Reihe links drei Bilder im Maßstab: 1 mm, obere Reihe rechts und untere Reihe Bilder im Maßstab: 0,02 mm)

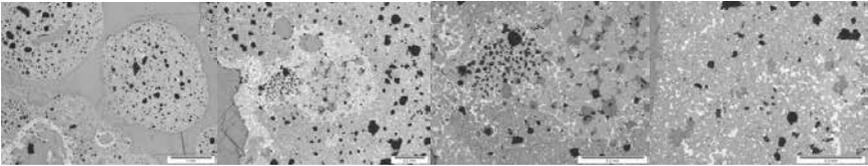


Bild B-11 Gefügeaufnahmen des Klinkers 1, hergestellt unter Oxyfuel-Bedingungen, zu sehen: Granalien, Belitnester mit Freikalk, Grundmasseanreicherung, Details der Klinkerstruktur (obere Reihe links zwei Bilder im Maßstab: 1 mm, übrige Bilder im Maßstab: 0,02 mm)

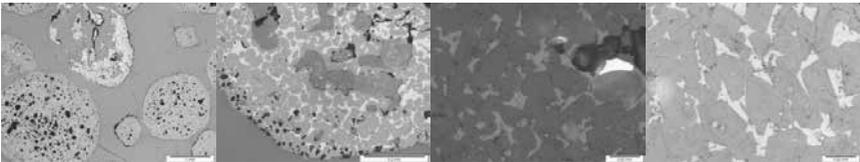


Bild B-12 Gefügeaufnahmen des Klinkers 1, hergestellt unter 75% CO₂/25% O₂-Atmosphäre, zu sehen: Granalien, Freikalksaum, Metallabrieb, Details der Klinkerstruktur (links zwei Bilder im Maßstab: 1 mm, rechts zwei Bilder im Maßstab: 0,02 mm)

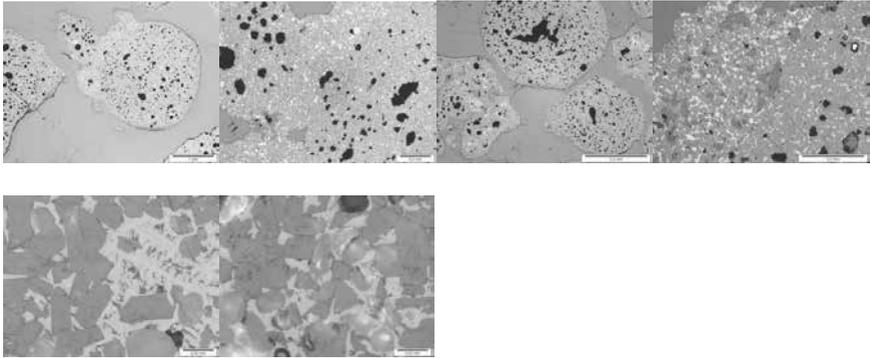


Bild B-13 Gefügeaufnahmen des Klinkers 1, gebrannt unter Oxyfuel-Bedingungen und gekühlt unter Standardbedingungen, zu sehen: Granalien mit Kontaktsaum, Belitnester, Grundmasseanreicherung, Details der Klinkerstruktur (obere Reihe links drei Bilder im Maßstab: 1 mm, übrige Bilder im Maßstab: 0,02 mm)

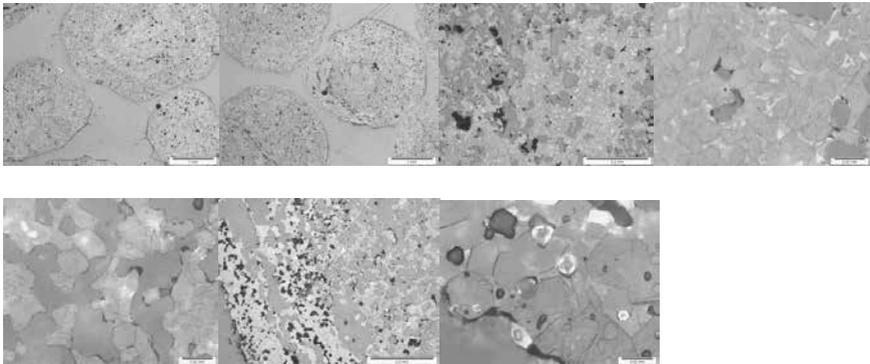


Bild B-14 Gefügeaufnahmen des Klinkers 3, hergestellt unter Standardbedingungen, zu sehen: Granalien, stabilisierter Belit mit Freikalk, Mikrostruktur (obere Reihe links zwei Bilder im Maßstab: 1 mm, übrige Bilder im Maßstab: 0,02 mm)

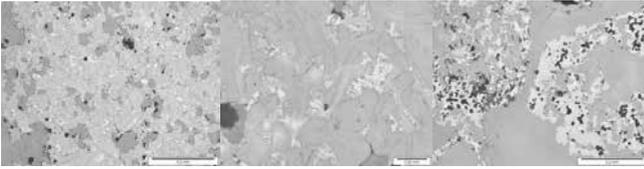
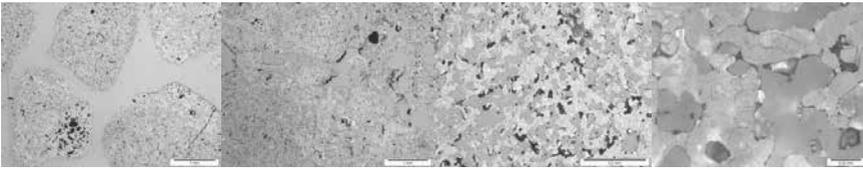


Bild B-15 Gefügeaufnahmen des Klinkers 3, gebrannt unter Oxyfuel-Bedingungen und gekühlt unter Standardbedingungen, zu sehen: Granalien, Mikrostruktur mit wenig differenzierter Grundmasse, stabilisierter Belit mit Freikalk (obere Reihe links zwei Bilder im Maßstab: 1 mm, übrige Bilder im Maßstab: 0,02 mm)

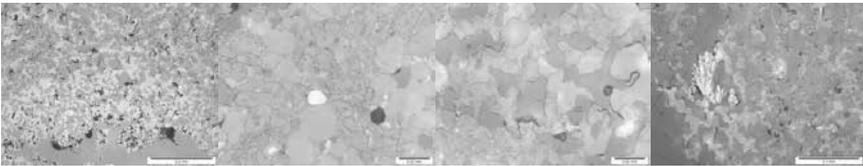
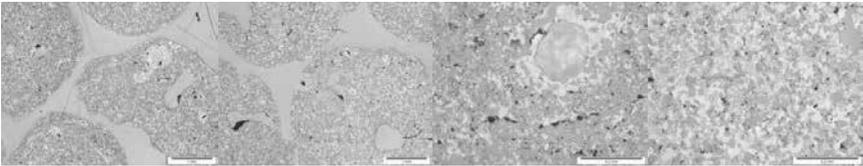


Bild B-16 Gefügeaufnahmen des Klinkers 4, hergestellt unter Standardbedingungen, zu sehen: Granalien, Belitester ohne/mit Freikalk, Mikrostruktur, C₂F-Leisten (obere Reihe links zwei Bilder im Maßstab: 1 mm, übrige Bilder im Maßstab: 0,02 mm)

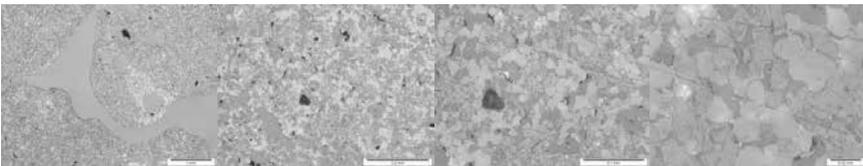


Bild B-17 Gefügeaufnahmen des Klinker 4 hergestellt unter Oxyfuel-Bedingungen, zu sehen: Granalien, Mikrostruktur (links Bild im Maßstab: 1 mm, übrigen Bilder im Maßstab: 0,02 mm)

Schriftenreihe der Zementindustrie

bisher erschienen

- 1/1949¹⁾ **Britische Norm: Portland-Zement (normal und schnell erhärtend) (B.S. 12:1974) und Portland-Hochofen-Zement (B.S. 146:1947)**
- 2/1949¹⁾ **Packen, Verladen und Transport von Zement**
mit Beiträgen von E. Plassmann; E. Ruhland; O. Färber
- 3/1950¹⁾ **Gipsschlackenzement – Quellzement**
mit Beiträgen von F. Köberich; F. Keil; F. Gille
- 4/1950¹⁾ **Analysengang für Normzemente**
Bearbeitet vom Laboratoriums-Ausschuß des Vereins Deutscher Portland- und Hüttenzementwerke e. V.
- 5/1951¹⁾ **Durchführung von Staubmessungen in Zementwerken**
F. Keil
Bestimmung der Feuchtigkeit in den Ofenabgasen nach dem Zweitthermometerverfahren
H. Ihlefeldt
- 6/1951¹⁾ **Zur Frage der Lebensdauer der deutschen Betonstraßen**
F. Keil
Erfahrungen mit dem Federhammer zur zerstörungsfreien Prüfung von Beton
K. Obenauer
- 7/1951¹⁾ **Die Prüfung der Mahlfineinheit mit dem Gerät von Blaine**
F. Gille
- 8/1952¹⁾ **Staubfragen**
mit Beiträgen von F. Möllhoff; F. Gille; H. Ihlefeldt; E. Ruhland
- 9/1952¹⁾ **Ausmauerungsfragen**
mit Beiträgen von H. Neumüller; H. zur Strassen; F. Köberich; G. Mußgnug; H. Rechmeier
- 10/1952¹⁾ **Untersuchung über das Magnesia-Treiben von Portlandzement: Herstellung von Dünnschliffen und An-Dünnschliffen, insbesondere von wasserempfindlichen Proben**
F. Gille
- 11/1953¹⁾ **Luftporen-Beton**
F. Keil unter Mitarbeit von H. Mathieu, K. Obenauer und H. Roesler
- 12/1953¹⁾ **Beiträge zur Konstitution des Portlandzement-Klinkers**
F. Gille
- 13/1953¹⁾ **Schachtofenfragen**
Mit Beiträgen von H. von Elsner, H. Ihlefeldt, S. Spohn, H. Lühr und W. Anselm
- 14/1953¹⁾ **Mahlbarkeit von Zementklinker und Kalkstein**
mit Beiträgen von A. Schmid; H.G. Zeisel
- 15/1954¹⁾ **Eigenschaften von granulierten Hochofenschlacken und künstlichen basischen Gläsern**
F. Keil; F. Gille
- 16/1954¹⁾ **Ausländische Zementnormen - A.S.T.M. und B.S.S.**
- 17/1955¹⁾ **Drehofenuntersuchung an Öfen mit Abhitzeesseln und Kalzinatoren**
Bearbeitet von J. Parpart und von der Maschinentechnischen Abteilung des Forschungsinstitutes der Zementindustrie, Düsseldorf
- 18/1955¹⁾ **Bestimmung des Gehalts an Feststoffen in den Abgasen der Zementwerke und deren Kornzusammensetzung (Dissertation TH Aachen)**
H. Ihlefeldt

¹⁾ vergriffen

- 19/1956¹⁾ **Beeinflussung der Mahlbarkeit von Festkörpern durch Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen (Dissertation TH Aachen)**
E. Ziegler
- 20/1956¹⁾ **Der Einfluß des Mineralbestandes auf den Mahlwiderstand von Zementklinker (Dissertation Bergakademie Clausthal)**
G. Ackermann
- 21/1958¹⁾ **Über den Einfluß der Dampfbehandlung auf Zementklinker verschiedener Zusammensetzung (Dissertation TH Aachen)**
A. Narjes
- 22/1958 **Einfluß des Gipses auf Klinker mit verschiedenem Aluminatgehalt**
R. Kuhs
- 23/1959 **Zementwerk und Umgebung**
mit Beiträgen von G. Kragh; E. Spohn; H. Lent; E. Ruhland
- 24/1960 **Über das Verhalten der Alkalien beim Zementbrennen (Dissertation Bergakademie Clausthal)**
C. Goes
- 25/1960 **Hydraulische Eigenschaften von kalkreichen Gläsern des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**
F. W. Locher
- 26/1961 **Staubniederschlagsmessungen in der Umgebung eines Zementwerkes**
G. Funke
- 27/1961 **Staubfragen II**
- 28/1961 **Einfluß einer Temperaturänderung auf die Festigkeit von Zementstein und Zementmörtel mit Zuschlagstoffen verschiedener Wärmedehnung (Dissertation TH Aachen)**
G. Wischers
- 29/1962 **Bestimmung der Phasenzusammensetzung von Zementen**
mit Beiträgen von F.W. Locher; H.-G. Smotzyk; E. Woermann; H. Krämer; K. Grade
- 30/1962 **Beton in den USA**
bearb. von K. Walz; P. Misch; H. H. Schönrock
- 31/1964 **Das Verhalten des Schwefels beim Brennen von Zementklinker (Dissertation Bergakademie Clausthal)**
S. Sprung
- 32/1965 **Über die Länge von Kohlenstaubflammen in Drehöfen (Dissertation TH Braunschweig)**
W. Ruhland
- 33/1967 **Mahlfeinheit von Zement. Richtlinien für die Bestimmung**
Arbeitskreis „Feinheitsbestimmung“ des VDZ
- 34/1968 **Die Schlagfestigkeit des Betons (Dissertation TH Braunschweig)**
J. Dahms
- 35/1969 **Die Wirkung von Dämpfen organischer Flüssigkeiten bei der Zerkleinerung von Zementklinker in Trommelmühlen (Dissertation TU Clausthal)**
H. M. von Seebach
- 36/1969 **Beitrag zur Berechnung des Wärmeübergangs in Zementdrehöfen (Dissertation TU Clausthal)**
R. Frankenberger

¹⁾ vergriffen

- 37/1970 **Analysengang für Zemente**
Arbeitskreis „Analytische Chemie“
- 38/1971 **Uferschutzwerke aus Beton: Empfehlungen für die Planung und den Bau von Uferschutzwerken aus Beton (Fassung 1971) - Merkblatt für Deckwerksteine aus Beton für den Uferschutz (Fassung 1971)**
Arbeitskreis „Uferbefestigungen“ des VDZ
- 39/1972 **Beitrag zum Bruchmechanismus von auf Druck beanspruchtem Normal- und Leichtbeton mit geschlossenem Gefüge (Dissertation Ruhr-Universität Bochum)**
M. Lusche
- 40/1973 **Vorbeugende Maßnahmen gegen Alkalireaktion im Beton: Vorträge auf einer Veranstaltung des Forschungsinstituts der Zementindustrie am 20. Februar 1973 im Auditorium Maximum d. Universität Hamburg**
- 41/1974 **Die Ansatzringe in Zementdrehöfen (Dissertation TU Clausthal)**
D. Opitz
- 42/1976 **Kornverteilung und Normfestigkeit von Portlandzement (Dissertation Universität Karlsruhe)**
R. Keienburg
- 43/1982 **Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursache und Lösung (Habilitation TH Aachen)**
S. Sprung
- 44/1985 **Verbesserung der Energieausnutzung beim Mahlen von Zement (Dissertation TH Aachen)**
K. Kuhlmann
- 45/1985 **Einfluß der Granulometrie von Zement auf die Eigenschaften des Frischbetons und auf das Festigkeits- und Verformungsverhalten des Festbetons (Dissertation TH Aachen)**
K. Rendchen
- 46/1985 **Die Konsistenz von Zementleim, Mörtel und Beton und ihre zeitliche Veränderung (Dissertation TH Aachen)**
J. Krell
- 47/1986 **Das Verhalten des Thalliums beim Brennen von Zementklinker (Dissertation TU Clausthal)**
G. Kirchner
- 48/1987 **Theoretische und betriebliche Untersuchungen zum Brennstoffenergieverbrauch von Zementdrehofenanlagen mit Vorcalciniierung (Dissertation TU Clausthal)**
H. Rosemann
- 49/1987 **Theoretische und betriebliche Untersuchungen zur Bildung und zum Abbau von Stickstoffmonoxid in Zementdrehofenanlagen (Dissertation TU Clausthal)**
A. Scheuer
- 50/1989 **Verformungsverhalten, Energieaufnahme und Tragfähigkeit von Normal- und Leichtbeton im Kurzzeitdruckversuch (Dissertation TU Darmstadt)**
E. Siebel
- 51/1991 **Stoffliche und konstruktive Eigenschaften hydraulisch gebundener Tragschichten (Habilitation Universität Dortmund)**
M. Schmidt
- 52/1991 **Ursachen des Schwindens von Beton und Auswirkungen auf Betonbauteile (Habilitation TH Darmstadt)**
H. Grube
- 53/1992 **Chemischer Angriff auf Beton: Hinweise zur Anwendung der DIN 4030**
W. Rechenberg; E. Siebel

- 54/1992 **Mahlbarkeit der Hauptbestandteile des Zements und ihr Einfluß auf den Energieaufwand beim Mahlen und die Zementeigenschaften (Dissertation TH Aachen)**
B. Schiller
- 55/1993 **Bestimmung von Spurenelementen in Stoffen der Zementherstellung**
Arbeitskreis „Analytische Chemie“ im VDZ
- 56/1994 **Reaktion und Abscheidung von Spurenelementen beim Brennen des Zementklinkers (Dissertation TH Aachen)**
B. Kirchartz
- 57/1995 **Regelung des Energiestroms zur Drehofenfeuerung bei der Herstellung von Portlandzementklinker (Dissertation TU Clausthal)**
D. Edelkott
- 58/1998 **Verarbeitungseigenschaften von Zement bei der Fertigmahlung in Mahlanlagen mit Gutbett-Walzenmühle (Dissertation TH Aachen)**
R. Schnatz
- 59/1998 **Zum Verhalten des jungen Betons unter zentrischem Zwang beim Abfließen der Hydratationswärme (Dissertation TH Aachen)**
W. Hintzen
- 60/1999 **Theoretische und betriebliche Untersuchung feuerungstechnischer Maßnahmen zur NO_x-Minderung an Drehofenanlagen der Zementindustrie (Dissertation TU Clausthal)**
S. Gajewski
- 61/2000 **Herstellung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen durch gemeinsames oder getrenntes Mahlen und Mischen (Dissertation TU Clausthal)**
M. Müller-Pfeiffer
- 62/2001 **Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügegenwicklung und die Festigkeit von Beton (Dissertation Bauhaus-Universität Weimar)**
T. Reschke
- 63/2002 **Umsetzung der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess (Dissertation TU Clausthal)**
U. Zunzer
- 64/2003 **Herstellung dauerhafter zementgebundener Oberflächen im Trinkwasserbereich: Korrosionsanalyse und technische Grundanforderungen (Dissertation WWU Münster)**
P. Boos
- 65/2004 **Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portlandzementklinker und Portlandzemente (Dissertation Bauhaus-Universität Weimar)**
J. Rickert
- 66/2005 **Herstellung und Steuerung der Verarbeitbarkeitseigenschaften selbstverdichtender Betone (Dissertation TU Berlin)**
S. Kordts
- 67/2005 **Auswirkungen des Phosphateintrages in Drehofenanlagen der Zementindustrie auf Klinkermineralogie und Zementeigenschaften (Dissertation TU Clausthal)**
S. Puntke
- 68/2005 **NO_x-Minderung durch gestufte Verbrennung und deren Wechselwirkung mit dem SNCR-Verfahren bei Vorcalcineranlagen der Zementindustrie (Dissertation TU Clausthal)**
N. Bodendiek
- 69/2006 **Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins (Dissertation TU Clausthal)**
E. Schäfer

- 70/2006 **Minderung rohmaterialbedingter SO₂-Emissionen in der Zementindustrie (Dissertation TU Clausthal)**
T. Seidler
- 71/2007 **Zum Frostwiderstand gefügedichter Betone mit geringen Wassermengewerten (Dissertation TU Braunschweig)**
V. Feldrappe
- 72/2009 **Zur Konstruktion von Hüttensand, seiner quantitativen Bestimmung und seinem Festigkeitsbeitrag im Zement (Dissertation TU Clausthal)**
C. Schneider
- 73/2009 **Wirkungsmechanismen Luftporen bildender Betonzusatzmittel und deren Nachhaltigkeitspotenzial (Dissertation Ruhr-Universität Bochum)**
E. Eickschen
- 74/2009 **Betonprüfungen zur Beurteilung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion: Auswirkungen der klimatischen Bedingungen auf die Übertragbarkeit von Prüfergebnissen (Dissertation TU Braunschweig)**
J. Bokern
- 75/2010 **Einfluss des Mahlsystems und der Mahlatmosphäre auf die Zementeigenschaften (Dissertation TU Clausthal)**
S. Seemann
- 76/2010 **Die Hydratation von Hüttensanden und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung zur Optimierung von Hochofenzementeigenschaften (Dissertation TU Clausthal)**
V. E. Tigges
- 77/2011 **Assessing the autogenous shrinkage cracking propensity of concrete by means of the restrained ring test
Die Bewertung der autogenen Schwindrisseignung von Beton mit Hilfe des Ring-Tests (Dissertation TU Dresden)**
S. Eppers
- 78/2013 **Zum Einfluss schwindreduzierender Zusatzmittel und Wirkstoffe auf das autogene Schwinden und weitere Eigenschaften von Zementstein (Dissertation Bauhaus-Universität Weimar)**
P. Schäffel

vdz.

