

1 EINLEITUNG

In weiten Teilen von Wissenschaft, Politik und Gesellschaft wird angenommen, dass der beobachtete und prognostizierte Klimawandel zu einem überwiegenden Anteil vom Menschen verursacht ist. Die Emissionen sogenannter klimaschädlicher Gase gelten als Hauptursache dieses anthropogenen Klimawandels. CO₂-Emissionen wird hierbei der größte Anteil zugeschrieben. Betrachtet man weltweit die stationären CO₂-Quellen, so erzeugen hiervon die Stromerzeugungsanlagen mit ca. 78,3 % den größten Anteil (siehe Abbildung 1.1). Der Fokus bei der Anwendung von CO₂-Vermeidungsstrategien liegt deshalb derzeit zu allererst auf der Stromerzeugung, weitet sich aber zunehmend auch auf die Grundstoffindustrie aus, bei der die Zementproduktion wiederum mit ca. 6,9 % den größten Anteil bei den CO₂-Emissionen verursacht.

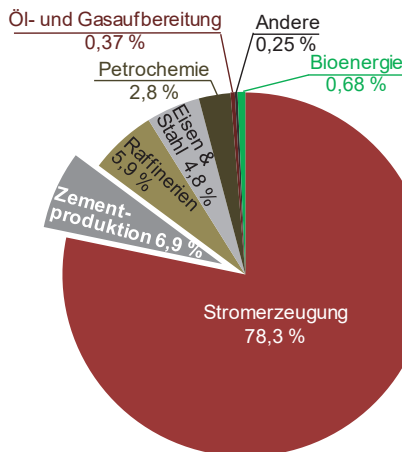


Abbildung 1.1: CO₂-Emissionen von stationären Quellen (Metz et al. [1])

Über 60 % der CO₂-Emissionen eines Zementwerks stammen dabei aus der sogenannten Calcinierungsreaktion, bei der CaCO₃ bei ca. 850–880 °C zu CaO und CO₂ reagiert. Der Rest der CO₂-Emissionen entsteht aus der Verbrennung der vorwiegend verwendeten fossilen Energieträger. Selbst durch eine komplette Wärmebereitstellung mithilfe von CO₂-neutralen Brennstoffen würde demnach weiterhin ein großer Anteil der CO₂-

Emissionen nicht vermieden werden können. Bei Nutzung der üblichen Rohstoffe für die Zementproduktion kann daher ein wesentlich größeres CO₂-Vermeidungspotential nur durch die Abtrennung, den Transport und die anschließende dauerhafte Speicherung des anfallenden CO₂ erreicht werden. Die Konzepte hierzu werden als CCS-Konzepte bezeichnet (Carbon Capture and Storage). Im Rahmen dieser Arbeit werden deshalb verschiedene Verfahren der Zementherstellung untersucht, die CCS mithilfe von bereits in der Kraftwerkstechnik entwickelten Methoden vorsehen.

1.1 Zielsetzung

Aus den oben genannten Gründen werden im Rahmen dieser Arbeit die für die Zementindustrie wesentlichen Technologiepfade der CO₂-Abtrennung untersucht. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Post-Combustion-CO₂-Capture (PCC) und der Oxyfuel-CO₂-Capture (OCC) sowie auf Kombinationen aus beiden. Auf den Umgang mit veränderten Anforderungen bzgl. der Rauchgase wird dabei ebenso eingegangen wie auf veränderte Bedingungen innerhalb des Zementherstellungsprozesses selbst.

Die anwendbaren Technologiepfade werden im Rahmen dieser Arbeit unter Einhaltung realitätsnaher Randbedingungen untersucht und verglichen. Ziel ist es, für die Technologiepfade sowohl die Bandbreite des Mehrbedarfs an Brennstoff und elektrischer Energie als auch die Bandbreite des tatsächlich vermiedenen CO₂ (CO₂-Vermeidungsrate) zu bestimmen. Wo nötig und sinnvoll, werden die vorgestellten Konzepte optimiert. Durch die Auswahl der Konzepte wird eine möglichst umfassende Menge an Optionen zur Verfügung gestellt, um auf deren Basis die aussichtsreichsten Konzepte zu bestimmen und eine konkrete Empfehlung zu geben.

1.2 Methodik

Die Berechnung und Bewertung erfolgt mithilfe von Simulationen in der kommerziell verfügbaren Software Aspen Plus®. Dabei wird von den in Kapitel 3 erläuterten physikalischen und chemischen Eigenschaften der beteiligten Stoffkomponenten, Randbedingungen und Prozessparametern sowie Kennzahlen zur Bewertung ausgegangen. Als Ausgangsbasis dient ein Referenzkonzept, das in Kapitel 4 vorgestellt wird. In den Kapiteln 5 bis 8 werden die konkreten CCS-Konzepte erläutert und die Berechnungsergebnisse aufgeführt. Als wichtigste Vergleichskriterien werden dabei stets der Klinkerspezifische Primärenergiebedarf q_{Pr} , die Klinker-spezifischen CO₂-Emissionen ξ_{CO_2} und der spezifische Primärenergiemehrbedarf bezogen auf die im Vergleich zum Referenz-

konzept vermiedenen spezifischen CO₂-Emissionen herangezogen (CO₂-spezifischer Primärenergiemehrbedarf ω).

Der Klinker-spezifische Primärenergiebedarf q_{Pr} wird dabei in Gleichung (1-1) definiert als die Summe des im Zementwerk erforderlichen Klinker-spezifischen Brennstoffenergiebedarfs q_{Br} und des für die benötigte elektrische Energie erforderlichen Klinker-spezifischen Brennstoffenergiebedarfs $q_{Pr,el}$. Bei der Stromerzeugung wird von einem elektrischen Nettowirkungsgrad von 40 % ausgegangen. Der elektrische Energiebedarf wird daher mit einem Faktor von 100 %/40 % im Vergleich zum Brennstoffenergiebedarf bewertet.

$$q_{Pr} = q_{Br} + q_{Pr,el} = \frac{\dot{Q}_{Br}}{\dot{m}_{Kl}} + \frac{100 \%}{40 \%} \cdot \frac{P_{el}}{\dot{m}_{Kl}} \quad (1-1)$$

Bei den Klinker-spezifischen CO₂-Emissionen ξ_{CO_2} werden sowohl die direkten spezifischen Emissionen aus dem Zementwerk $\xi_{CO_2,d}$ als auch die durch den elektrischen Energieverbrauch indirekt verursachten Klinker-spezifischen Emissionen $\xi_{CO_2,i}$ berücksichtigt. Entsprechend Gleichung (1-2) wird dabei für die indirekt verursachten CO₂-Emissionen stets ein Faktor von 0,575 kgCO₂/kWh_{el} angenommen (vgl. [2]).

$$\xi_{CO_2} = \xi_{CO_2,d} + \xi_{CO_2,i} = \frac{\dot{m}_{CO_2,d}}{\dot{m}_{Kl}} + 0,575 \frac{\text{kgCO}_2}{\text{kWh}_{el}} \cdot \frac{P_{el}}{\dot{m}_{Kl}} \quad (1-2)$$

Der CO₂-spezifische Primärenergiemehrbedarf ω wird mithilfe von Gleichung (1-3) ermittelt und ist für jedes Konzept als Quotient aus den Differenzbeträgen der beiden oben definierten Größen zu den jeweiligen Referenzwerten definiert.

$$\omega = \frac{\Delta q_{Pr}}{\Delta \xi_{CO_2}} = \frac{q_{Pr} - q_{Pr,Ref}}{\xi_{CO_2,Ref} - \xi_{CO_2}} \quad (1-3)$$

Mithilfe der definierten Kennzahlen ist es möglich, Prozesse mit sehr unterschiedlichen Energiebedarfen, einer sehr unterschiedlichen Verteilung der benötigten Energiearten und sehr unterschiedlichen CO₂-Vermeidungspotentialen sinnvoll miteinander zu vergleichen.

2 STAND DES WISSENS

Zementklinker wird heute neben dem vereinzelt noch angewandten Halbtrockenverfahren zum überwiegenden Teil nach dem Trockenverfahren in Drehrohröfen mit Zyklonvorwärmer hergestellt [3]. Daher wird dieses Verfahren in der vorliegenden Arbeit als Ausgangsbasis für alle weiteren Konzepte verwendet.

2.1 Grundlagen der Zementherstellung nach dem Trockenverfahren

Die grundlegenden Prozessschritte bei der Zementherstellung nach dem Trockenverfahren sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Als Rohmaterial für die Zementherstellung dient ein Gemisch aus im wesentlichen Calciumcarbonat (CaCO_3), Siliciumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Eisenoxid (Fe_2O_3). Diese sind in Gesteinen wie Kalkstein, Kreide und Ton oder deren natürlich vorkommendem Gemisch, dem Kalksteinmergel, enthalten und werden im Steinbruch (1) abgebaut. Neben den natürlichen Rohstoffen kommen auch Sekundärrohstoffe, wie z. B. Kalkschlämme, Gießereialtsande und Flugaschen, zum Einsatz. Die bei der Zementklinkerproduktion eingesetzten Brennstoffe wirken sich in ihrer Zusammensetzung ebenfalls auf die Zusammensetzung des Zementklinkers aus. Je nach der gewünschten Klinkerzusammensetzung und der Brennstoffzusammensetzung werden die Rohstoffe nach einer geeigneten Vorzerkleinerung im Mischbett (2) weitestgehend homogenisiert und während des Verbundbetriebs anschließend in die Rohmühle (3) aufgegeben [3]. Während des Mahlvorgangs wird das Rohmehl mithilfe eines Teils des Rauchgases aus dem Vorwärmer gleichzeitig getrocknet. Das Rohmehl aus der Rohmühle und der im Elektrofilter (4) abgeschiedene Flugstaub werden in Misch- und Vorratssilos (5) gefördert und dort homogenisiert. Im Verbundbetrieb ist der Durchsatz der Rohmühle größer als für die nachfolgenden Prozessschritte erforderlich. Die zwischen Rohmühle und Zyklonvorwärmstufen (6) angeordneten Silos werden dabei allmählich aufgefüllt. Im Direktbetrieb ist die Rohmühle außer Betrieb. Das Rauchgas des Zyklonvorwärmers wird dann folglich nicht in die Rohmühle geleitet. Die Silos werden dabei entsprechend geleert. Sowohl im Verbund- als auch im Direktbetrieb wird das Rauchgas in der Regel in einem Verdampfungskühler gekühlt und anschließend entstaubt, bevor es über den Kamin abgeleitet wird.

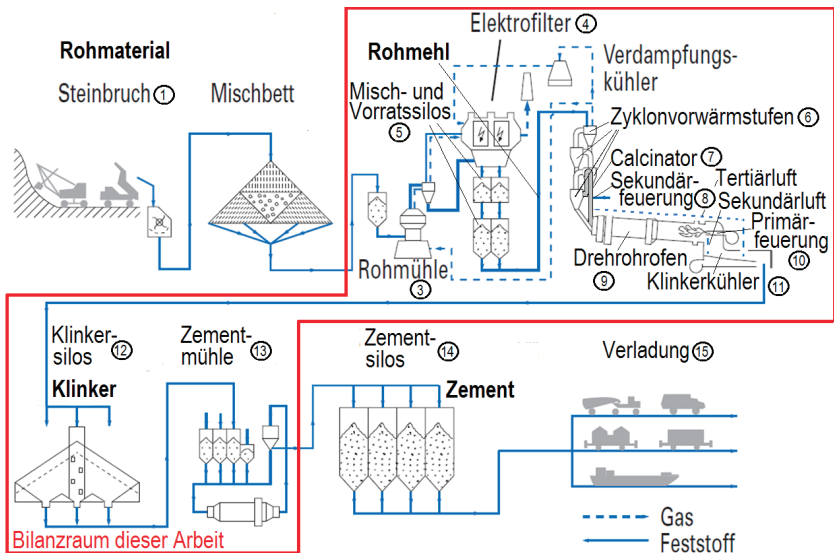


Abbildung 2.1: Schematischer Verfahrensablauf bei der Zementherstellung (nach [3])

Das Rohmehl wird in den einzelnen Zyklonvorwärmstufen des Vorwärmers durch das Rauchgas aus dem Calcinator (7) vorgewärmt. Bei den Zyklonvorwärmstufen handelt es sich um eine Kombination aus einer intensiven Vermischung des Rohmehls mit dem Rauchgas, sodass Wärme an das Rohmehl übertragen wird, und einer anschließenden Trennung des Gas-Feststoff-Gemisches in einem Zyklon. Das vorgewärmte Rohmehl tritt anschließend in den Calcinator ein. Dieser stellt eine Zyklonvorwärmstufe mit zusätzlichem Eintrag von Brennstoff und Verbrennungsluft und verlängerter Verweilzeit des Gas-Feststoff-Gemisches dar. Letzteres geschieht durch einen Flugstromreaktor, in dem das Gas-Feststoff-Gemisch zunächst nach oben und anschließend über eine Umlenkung wieder nach unten gefördert wird. Die Verbrennung innerhalb des Calcinators stellt die sogenannte Sekundärfeuerungsstufen (8) dar. Im Calcinator findet zu einem Großteil die endotherme Calciniereaktion (Entsäuerung) statt, in der CaCO_3 zu CaO und CO_2 reagiert. Das größtenteils entsäuerte Rohmehl (Calciniereungsgrad $\alpha \approx 90\%$) wird nach der intensiven Vermischung und der Reaktion im Calcinator-Zyklon vom Gasstrom getrennt und in den Drehrohrofen geleitet.

Im Drehrohrofen (9) erfolgen die Restentsäuerung und eine weitere Erwärmung des Heißmehls, bei der sich aus den Hauptkomponenten CaO, SiO₂, Fe₂O₃ und Al₂O₃ die charakteristischen Klinkerphasen 3CaO·SiO₂ (C₃S), 2CaO·SiO₂ (C₂S), 3CaO·Al₂O₃ (C₃A) und 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ (C₄AF) bilden. Am Kopf des Drehrohrofens befindet sich die Primärfeuerung (10), welche die hierzu nötige Energie bereitstellt.

Die Kühlung des aus dem Drehrohrofen austretenden heißen Zementklinkers erfolgt im Klinkerkühler (11), der als Vorschubrostkühler ausgeführt ist. Die Kühlluft durchströmt dabei von unten im Kreuzstrom die in horizontaler Richtung geförderte Klinkerschüttung. Die aus dem ersten Teil des Kühlers austretende heiße Kühlluft wird als Verbrennungsluft für die Drehrohrofenfeuerung (sogenannte Sekundärluft) und für die Calcinatorfeuerung (sogenannte Tertiärluft) verwendet. Der Klinker wird daraufhin in einem Zwischenbrecher zerkleinert und im nächsten Teil des Klinkerkühlers auf die Endtemperatur heruntergekühlt, wobei zusätzliche Kühlluft erforderlich ist, die nach dem Austritt gekühlt, entstaubt und an die Umgebung geleitet wird. Der fein- bis grobkörnige Klinker wird in Klinkersilos (12) zwischengelagert.

Anschließend wird dem Klinker Gipsstein oder ein Gips-Anhydrid-Gemisch zugesetzt, die Mischung in der Zementmühle (13) gemahlen und für den Abtransport in Zementsilos (14) gelagert.

In dieser Arbeit erstreckt sich der Bilanzraum vom Eintritt des Rohmaterials in die Rohmehlmühle bis zum Austritt des Klinkers aus der Zementmühle. Für diesen Bilanzraum existiert für herkömmliche Zementwerke bereits ein industrielles Projektierungstool, mit dessen Hilfe die Stoff- und Energiebilanzen erstellt werden können. Dies bildet die Basis für das in dieser Arbeit erstellte Aspen Plus®-Modell für das Grundkonzept eines Zementwerks, das wiederum die Basis für die erstellten und untersuchten CCS-Modelle bildet.

2.2 Grundkonzepte der CO₂-Abtrennung

Bei fossil befeuerten Kraftwerken werden als Abscheidetechnologien im Wesentlichen Post-Combustion-CO₂-Capture (PCC), Oxyfuel-CO₂-Capture (OCC) und Pre-Combustion-CO₂-Capture verfolgt. Einen Überblick über geplante und bereits umgesetzte internationale CCS-Projekte bieten z. B. das Scottish Centre for Carbon Storage [4] sowie das Carbon Capture and Sequestration Technologies Program des MIT [5]. Ziel ist jeweils die geeignete Konditionierung des Rauchgases, also die Aufkonzentration des im jeweiligen

Prozess entstehenden CO₂ und seine Verdichtung zum anschließenden Transport in Pipelines und zur unterirdischen Speicherung. Die zugrunde liegenden Ideen der jeweiligen Technologiepfade können entsprechend Abbildung 2.2 zusammengefasst werden. Sie lassen sich prinzipiell auf Zementwerke übertragen und an diese anpassen. Ebenso gilt dies für die Berechnung der jeweils erforderlichen zusätzlichen Prozesseinheiten.

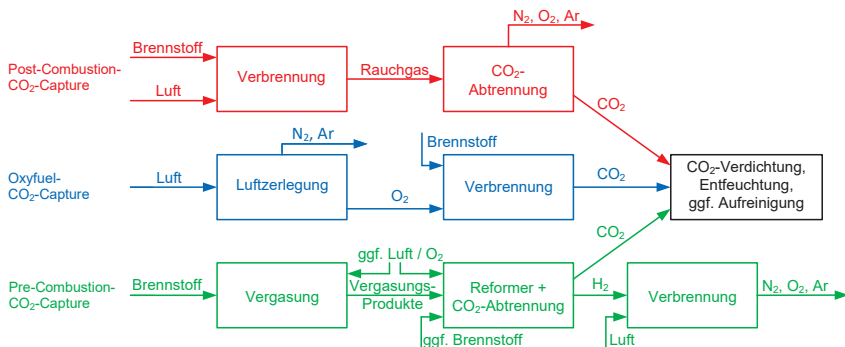


Abbildung 2.2: Technologiepfade zur CO₂-Abtrennung (nach [1])

Während sich bei fossil befeuerten Kraftwerken die gesamten CO₂-Emissionen auf die Feuerung zurückführen lassen, stammen bei modernen Zementwerken in etwa zwei Drittel des emittierten CO₂ aus der Calcinierungsreaktion. Durch Pre-Combustion-CO₂-Capture lässt sich dieses CO₂ nicht abtrennen, weshalb dieser Technologiepfad in dieser Arbeit von vornherein nicht weiter betrachtet wird.

Bezüglich der Anforderungen an den Zustand und die Reinheit des zu speichernden CO₂ sind sowohl für Kraftwerksprozesse als auch für Zementwerksprozesse mit CCS die Stoffkomponenten von Bedeutung, die bereits im jeweils konventionellen Prozess entstehen und in das Rauchgas gelangen. Im Wesentlichen sind dies N₂, H₂O, O₂, Ar, CO, SO_x, NO_x, HCl und Schwermetalle. Zum anderen sind die Komponenten von Bedeutung, die beim Abtrennungsprozess hinzukommen können, die vor allem für PCC eine Rolle spielen. Hierbei sind das jeweilige CO₂-Absorbens sowie die entsprechenden Degradationsprodukte des Absorbens zu nennen. Sowohl mögliche Einflüsse dieser Komponenten auf den Transportweg, im Wesentlichen Korrosion in Pipelines und Verdichtern, als auch die Einflüsse auf den Speicher müssen dabei berücksichtigt werden. Hinsichtlich des Transports zur Speicherstelle wurde allerdings bei Kather et al. [6] und Paschke [7] er-

mittelt, dass für die dort untersuchten Kraftwerksrauchgase vor allem der Wasseranteil für die durch den überkritischen CO₂-Strom verursachten Korrosionsraten entscheidend ist. Der zu speichernde CO₂-Strom wird daher bei nahezu allen ernstzunehmenden Konzepten bereits zwischen oder nach den Verdichterstufen durch Molsiebadsorber nahezu vollständig von Wasser befreit. Dadurch ist davon auszugehen, dass Schadstoffe wie SO_x, NO_x, HCl und CO₂-Adsorbentien sowie Degradationsprodukte bei einem Zementwerk mit CCS für die CO₂-Pipeline keine Beeinträchtigung darstellen, solange sich die Konzentration dieser Komponenten vor dem Verdichtungsprozess von der bei Kraftwerksprozessen mit CCS, wie in Kather et al. [8], Kather et al. [9], Oexmann [10] oder Kempkes [11], nicht wesentlich unterscheidet. Für die in dieser Arbeit behandelten Zementwerkskonzepte wird das Rauchgas gegebenenfalls so konditioniert, dass dies auch der Fall ist. Hinsichtlich der möglichen Speicher sind entsprechend bislang erschienener Richtlinien des Europäischen Parlaments [12, 13] und des Deutschen Bundestags [14] keinerlei konkrete Grenzwerte für die Begleit- und Schadstoffe festgelegt. Auch in dem im Rahmen des COORETEC-Programms [15] bearbeiteten Projekts COORAL wird in Rütters et al. [16] nur darauf hingewiesen, dass es nicht möglich sei, aus den Arbeiten allgemeingültige Empfehlungen für die Anforderungen an die CO₂-Reinheit für CO₂-Speicher abzuleiten. Selbst heutzutage ist es deshalb nur möglich auf Vorschläge länger zurückliegender Arbeiten zurückzugreifen, wie beispielsweise aus dem Projekt ENCAP [17], Anheden et al. [18] oder Köpke [19]. In Arbeiten zu CCS bei fossilen Kraftwerken [8, 9, 10, 11] wird letztendlich davon ausgegangen, dass der zu speichernde Strom nach der Verdichtung praktisch frei von den entsprechenden Schadstoffen ist und bei der PCC zu 100 % aus CO₂ und bei OCC vollständig aus CO₂, N₂, O₂ und Ar besteht. Diese Annahme wird auch für die CCS-Konzepte für Zementwerke in dieser Arbeit getroffen. In der vorliegenden Arbeit wird von einer Zielreinheit für das zu speichernde CO₂ von 96 % ausgegangen, wobei die Komponenten N₂, O₂ und Ar in beliebiger Verteilung in den restlichen 4 % vorhanden sein dürfen. Analog zu [8] und [9] wird für die vorliegende Arbeit ein Schnittstellendruck für den Transport von 110 bar definiert, um einen ausreichenden Sicherheitsabstand zum kritischen Druck für reines CO₂ zu gewährleisten und um die Druckverluste in der Pipeline zu überwinden. An der Injektionsstelle kann das überkritische, zu speichernde CO₂ dann gegebenenfalls auf einen noch höheren Druck gepumpt werden.

2.3 Stand des Wissens für CCS in der Zementherstellung

Zur Anwendung von CCS in der Zementindustrie wurden in der Vergangenheit bereits einige Arbeiten veröffentlicht. In Hegerland et al. [20] werden bereits Untersuchungen zur Anwendung einer vollständigen PCC innerhalb eines Zementwerks in Brevik, Norwegen, durchgeführt. In Zeman und Lackner [21] werden die Anwendung der PCC sowie die Anwendung der vollständigen OCC auf Zementwerke untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse basieren auf teilweise stark vereinfachten Annahmen. Der Fokus liegt dabei auf dem Einfluss der veränderten Rauchgasbedingungen auf den Calcinerungs- und auf den Klinkerbrennvorgang und weniger auf der energetischen Bewertung der Oxyfuel-Technologie im Zementwerk.

Barker et al. [22] führen erstmals ausführlichere Berechnungen sowohl für die PCC als auch für die OCC in einem Zementwerk durch. Diese Berechnungen beschränken sich jedoch auf wenige ausgewählte Prozesse. Beispielsweise wird bei der OCC nur die Partial-Oxyfuel-CO₂-Capture (POCC) mit einer Oxyfuel-Feuerung im Calcinator und einer konventionellen Feuerung im Drehrohrofen betrachtet.

Die European Cement Research Academy beschäftigt sich mit ihrem ECRA CCS Project sowohl mit PCC als auch mit OCC (Hoenig et al. [23, 24, 25]). Der Fokus liegt dabei auf der Entwicklung optimaler Prozessparameter für die Full-Oxyfuel-CO₂-Capture (FOCC), insbesondere hinsichtlich der Oxyfuel-Feuerung des Drehrohrofens.

2.3.1 Grundlagen und Stand des Wissens bei der Post-Combustion-CO₂-Capture (PCC)

Ziel bei der PCC ist es, den möglichst reinen CO₂-Strom dadurch zu erzeugen, dass das Rauchgas aus dem konventionellen Prozess mithilfe geeigneter Maßnahmen in den zu speichernden CO₂-reichen Strom und die übrigen Bestandteile des Rauchgases aufgespalten wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass hierbei die Anwendung von Rauchgaswäschen mit chemischen Lösungsmitteln das für den kurz- bis mittelfristigen Einsatz am weitesten entwickelte und am besten geeignete Verfahren ist (Kather et al. [26], Rochelle [27]). Hierzu bedarf es neben zusätzlicher Maßnahmen zur Reduzierung von Schadstoffen wie SO_x und NO_x zum Schutz des jeweiligen chemischen Lösungsmittels vor allem einer entsprechenden PCC-Anlage sowie einer Vorrichtung zur Erzeugung des benötigten Prozessdampfes für die Regeneration des Lösungsmittels. Das Prozessschema einer solchen PCC-Anlage ist in einer üblichen Ausführung in Abbildung 2.3 dar-