



Universität Stuttgart

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik

Prof. Dr. techn. G. Scheffknecht



Anwendung des Calcium- Looping-Verfahrens zur CO₂- Abscheidung bei der Zementherstellung

Matthias Hornberger, Reinhold Spörl,
Günter Scheffknecht

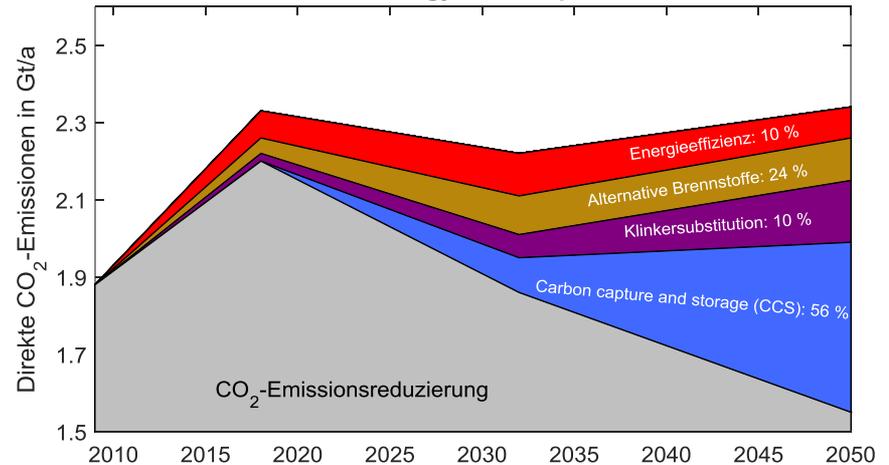
Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe
Hochtemperaturverfahrenstechnik
06.03.2018, Bremen

Notwendigkeit der CO₂-Abscheidung aus der Zementindustrie

CO₂-Emissionen

- Zementindustrie verantwortlich für ca. 8 % der weltweiten anthropogenen CO₂-Emissionen
- CO₂-Emissionen sind der Zementproduktion inhärent
 - 60 % aus Rohmehlkalkzinierung
 - 40 % aus Wärmebereitstellung
- 56 % der CO₂-Emissionsminderung durch CCS-Technologien

CO₂-Einsparpotenzial in der Zementindustrie gemäß der IEA Cement Technology Roadmap 2009



IEA Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon emissions reductions up to 2050

Notwendigkeit der CO₂-Abscheidung aus der Zementindustrie

Aktuelle Forschungsprojekte zur CO₂-Abscheidung in der Zementindustrie

- **CEMCAP** – CO₂ capture from cement production

- CO₂-Abscheidung mittels oxy-fuel Technologie (Drehrohrofen, Kalzinator, Klinkerkühler)
- CO₂-Abscheidung mittels Chilled Ammonia
- CO₂-Abscheidung durch Kombination von Membranen mit kryogener Verflüssigung
- CO₂-Abscheidung mittels Calcium Looping



- **CLEANKER** – CLEAN clinKER production by Calcium Looping process

- Demonstration der CO₂-Abscheidung mittels Calcium-Looping im Zementwerk Vernasca (Italien)
- Charakterisierende Rohmehlstudie zur Übertragung der Ergebnisse auf weitere Zementwerke



Calcium-Looping- CO₂-Abscheidung

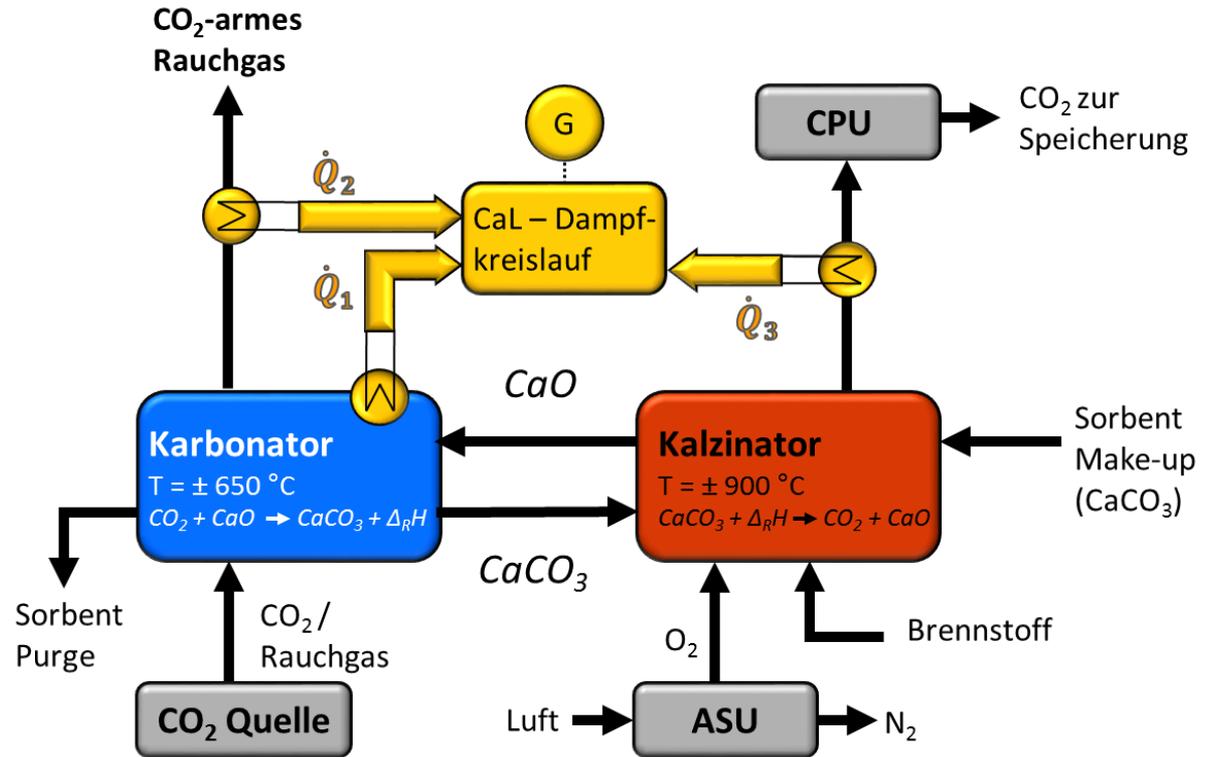
Calcium-Looping-CO₂-Abscheidung

Grundprinzip

- CO₂-Abscheidung durch zyklische Kalzinierung/ Karbonatisierung



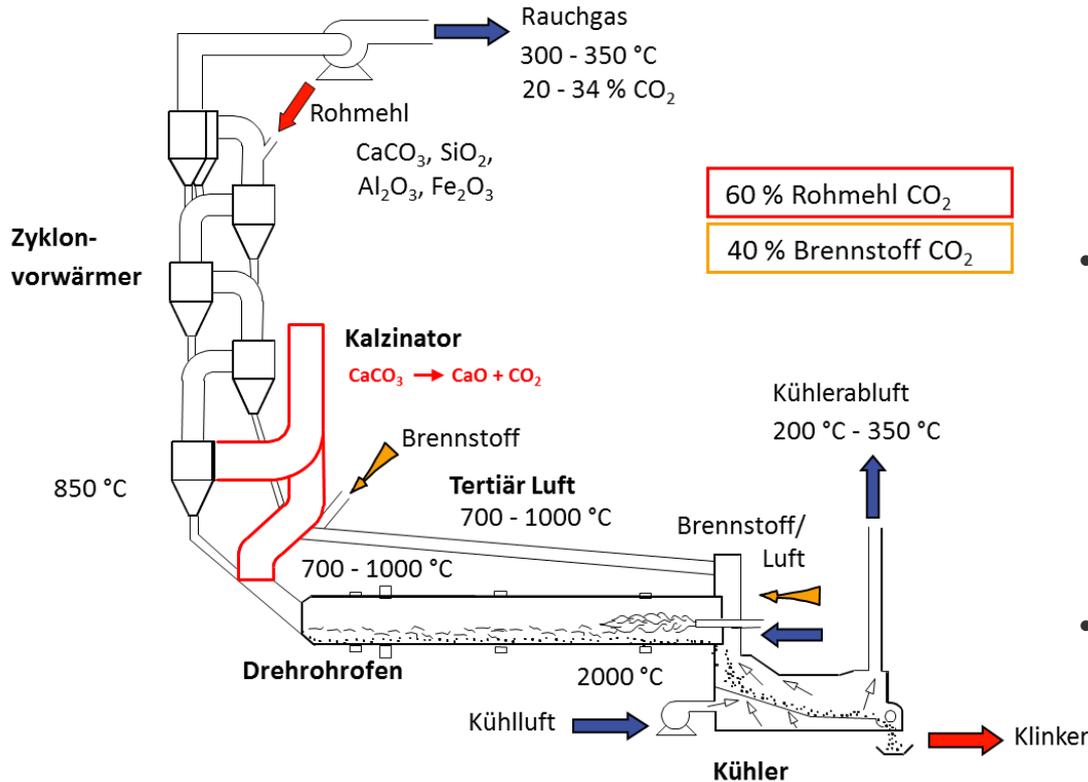
- ungiftiges, natürliches, günstiges Sorbens
- hohes Temperaturniveau ermöglicht/erfordert effiziente Energierückgewinnung



Integration des Calcium-Looping- Prozesses in die Zementproduktion

CaL-Integration in der Zementindustrie

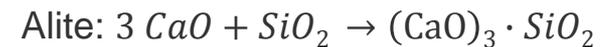
Klinkerproduktion



- Rohmehl gemischt aus:

- Kalkstein/ Kreide
- Ton
- Kalksteinmergel

- Klinkerreaktionen (Strukturänderung bei ~ 1450 °C)



...

- Klinkerzusammensetzung:

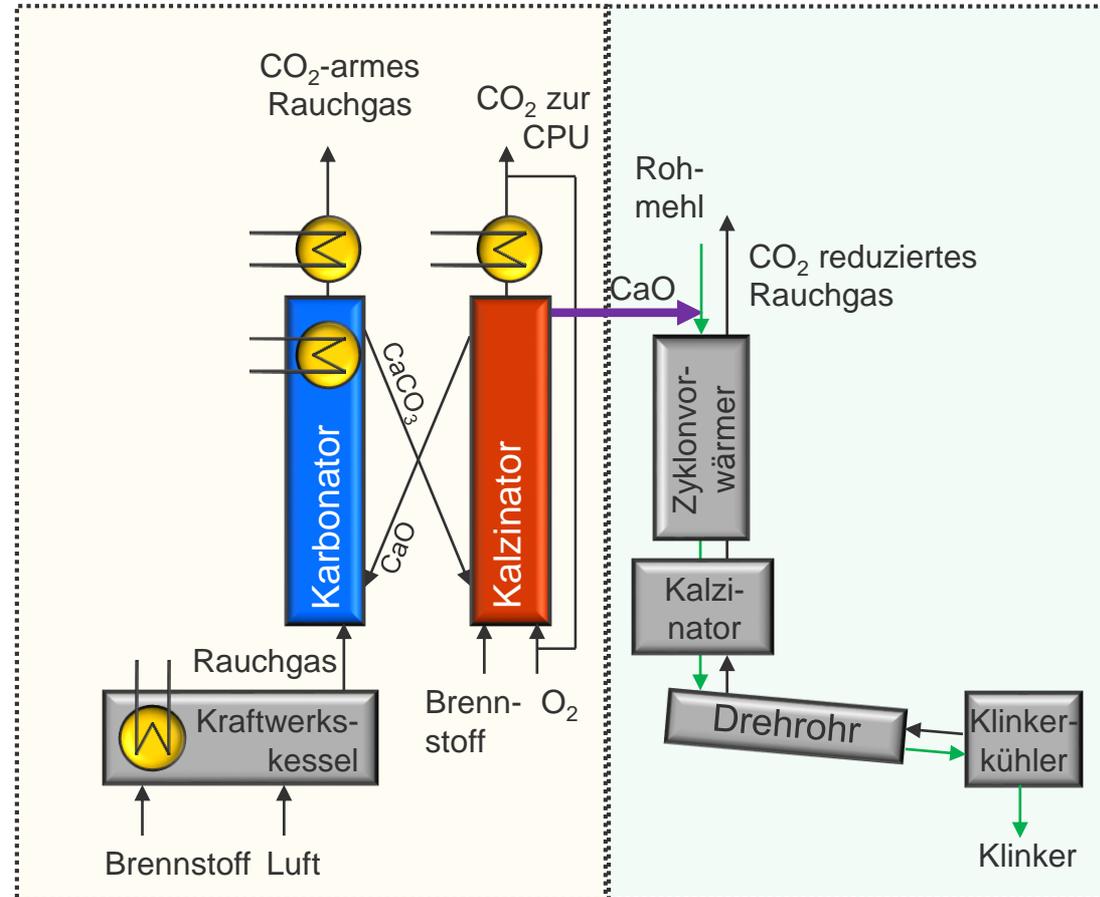
- CaO : 60 – 70 %
- SiO_2 : 20 – 25 %
- Al_2O_3 : 2 – 6 %
- Fe_2O_3 : 0 – 6 %

Quelle: Verein Deutscher Zementwerke (VDZ)

CaL-Integration in der Zementindustrie

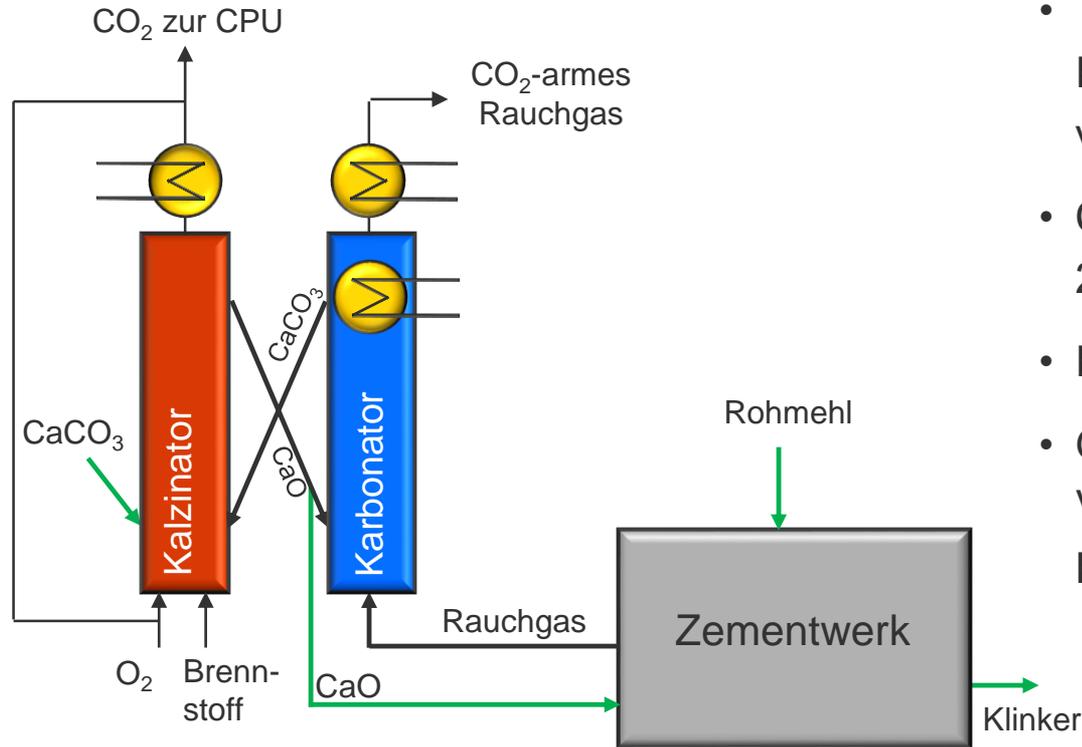
Kopplung Kraftwerk incl. CaL mit Zementwerk

- Substitution des Rohmehlkalksteins mit CaL-Purge aus dem Kraftwerksprozess
- Simultane Dekarbonatisierung von Kraftwerken und Zementwerken
- Transport des CaL-Purge über weite Entfernungen nicht rentabel
- Klinkerqualität muss gewährleistet werden



CaL-Integration in der Zementindustrie

Tail-end Konfiguration



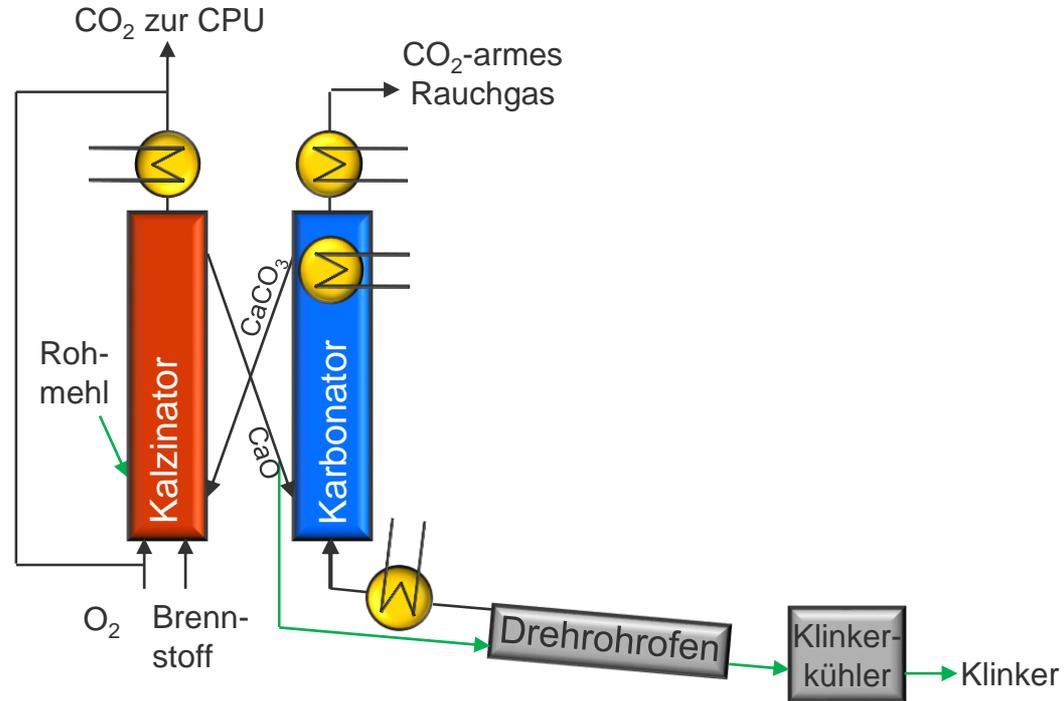
- Teil des Rohmehls wird im CaL-Prozess zur CO_2 -Abscheidung verwendet
- CO_2 Konzentration im Rauchgas: 20 ... 30 %
- Einfache Integration/Nachrüstung
- Geringere Energieeffizienz im Vergleich zur *highly integrated* Konfiguration
 - SPECCA: $3,26 \text{ MJ}_{\text{Hu}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$

Specific energy consumption for CO_2 avoided:

CaL-Integration in der Zementindustrie

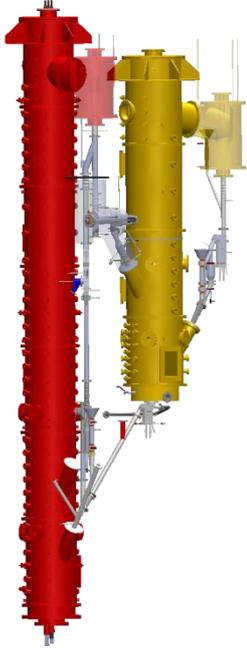
Highly integrated Konfiguration

- Gesamtes Rohmehl wird im CaL Prozess zur CO₂ Abscheidung verwendet
- CO₂ Konzentration im Rauchgas: ~15 %
- Flugstromreaktoren oder Wirbelschichtreaktoren mit nachgeschaltetem Mahlschritt
- SPECCA: 2,32 MJ_{Hu}/kg_{CO2}



IFKs Calcium- Looping-Pilotanlage

IFKs 200 kW_{th} Calcium-Looping-Pilotanlage



IFK's Calcium Looping
Pilotanlage in SWS-
ZWS-Konfiguration

Reaktorkonfigurationen: ZWS-ZWS, SWS-ZWS

Ausgemauerte Reaktoren ohne elektrische Beheizung

Stationäre Wirbelschicht (1x)

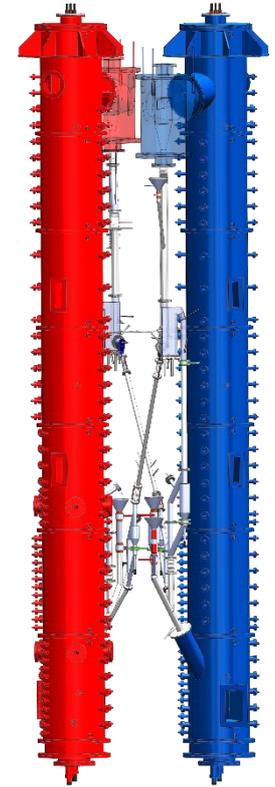
- Durchmesser: 330 mm; Höhe: 6 m

Zirkulierende Wirbelschicht (2x)

- Durchmesser: 200 mm; Höhe: 10 m

Heiße Rauchgasrezirkulation (oxy-fuel Betrieb)

Gasanalyse (CO₂, O₂, SO₂, NO_x, H₂, CO, CH₄, C_xH_y)



IFK's Calcium Looping
Pilotanlage in ZWS-
ZWS-Konfiguration

**Erkenntnisse aus
Untersuchungen zur
Calcium-Looping-
CO₂-Abscheidung in
der Zementindustrie**

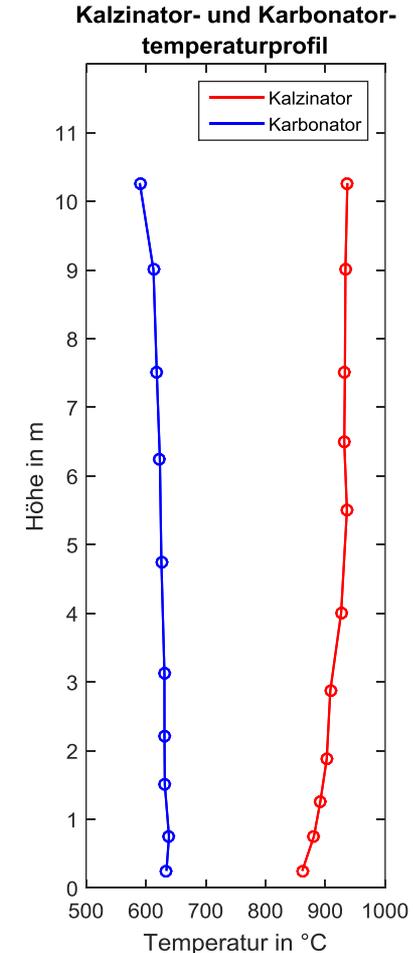
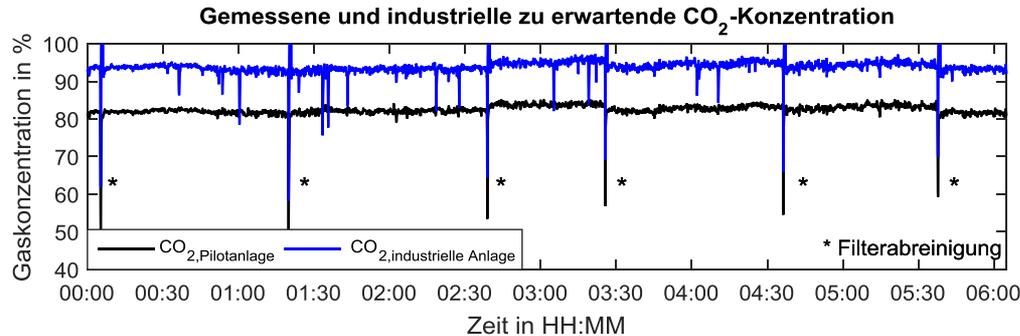
Wichtigste Forschungsergebnisse

Calcium-Looping-Betrieb

- Hohe spezifische Massenströme von neuem Sorbens

möglich ($\frac{\dot{N}_{CaO, CaL}}{\dot{N}_{CO_2, Karbonator, ein}} < 4 \text{ mol}_{CaO} / \text{mol}_{CO_2}$)

- Kalzinator
 - hoher Energiebedarf für Kalzinierung neuen Sorbens
 - Kalzinierungsreaktion moderiert (Partikel)temperatur, hohe O₂ Gehalte (>50 Vol.-%) /geringe Rezirkulation (<30 %) werden ermöglicht



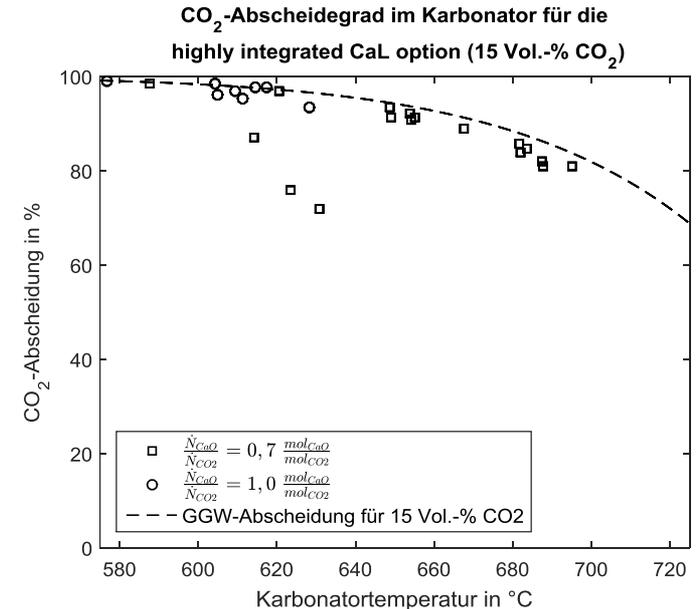
Wichtigste Forschungsergebnisse

Calcium-Looping-Betrieb

- Hohe spezifische Massenströme an Sorbens

möglich ($\frac{\dot{N}_{CaO,CaL}}{\dot{N}_{CO_2,Karbonator, ein}} < 4 \text{ mol}_{CaO}/\text{mol}_{CO_2}$)

- Karbonator
 - CO_2 -Abscheidung limitiert durch Kalzinierungs-/Karbonatisierungs-Gleichgewicht
 - Hohe Sorbensaktivität durch Zugabe an frischen Sorbens (ermöglicht durch Wiederverwertung des CaL-Purge im Zementwerk)



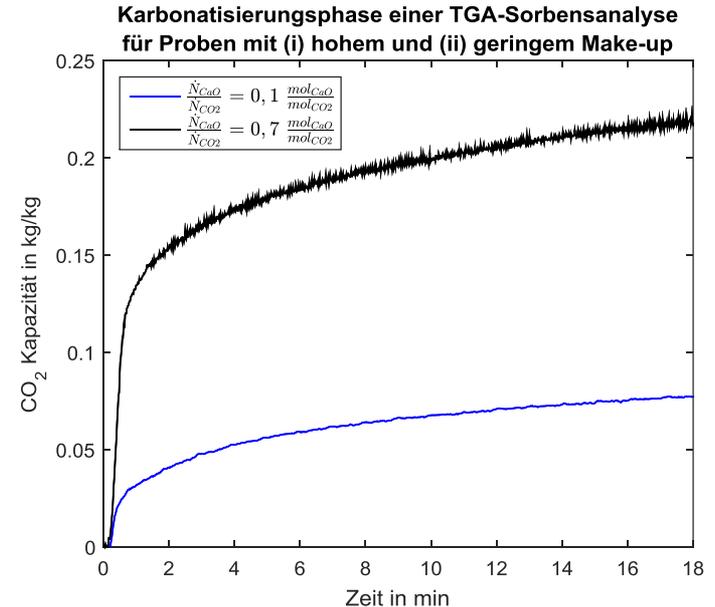
Wichtigste Forschungsergebnisse

Calcium-Looping-Betrieb

- Hohe spezifische Massenströme an Sorbens

möglich ($\frac{\dot{N}_{CaO,CaL}}{\dot{N}_{CO_2,Karbonator, ein}} < 4 \text{ mol}_{CaO}/\text{mol}_{CO_2}$)

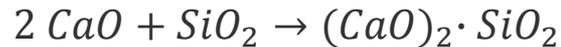
- Karbonator
 - CO₂-Abscheidung limitiert durch Kalzinierungs-/Karbonatisierungs-Gleichgewicht
 - Hohe Sorbensaktivität durch Zugabe an frischen Sorbens (ermöglicht durch Wiederverwertung des CaL-Purge im Zementwerk)



Wichtigste Forschungsergebnisse

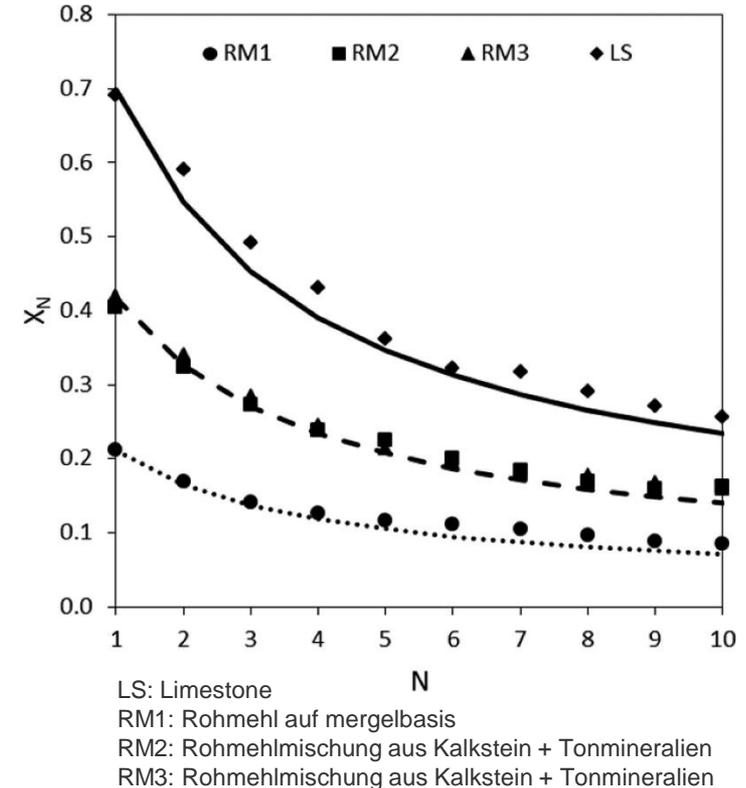
Einfluss des Sorbens/Rohmehls

- Hohe Make-up-Ströme
 - Sorbensabrieb wird (über)kompensiert
 - Hohe Sorbens CO₂-Kapazität
- Rohmehl auf Mergelbasis neigt zur Bildung von Klinkerphasen während der Kalzinierung



- Reduzierung der CO₂-Aufnahmekapazität auf Residualniveau innerhalb weniger Zyklen durch Bindung von freiem CaO

Verlauf der CO₂-Aufnahmevermögen verschiedener Sorbenzien über der Kalzinierungs-/ Karbonatisierungszyklen



CO₂ Carrying Capacities of Cement Raw Meals in Calcium Looping Systems, Alonso, Mónica; Alvarez Criado, Yolanda; Fernandez, Jose; Abanades, Carlos. Energy and Fuels, 2017

Wichtigste Forschungsergebnisse

Vergleichende Energiebilanz

		Zementwerk ohne CO ₂ Abscheidung	tail-end CaL Konfiguration	integrated CaL Konfiguration
Integrationstiefe	%	--	20	100
$\dot{N}_{CaO,0}/\dot{N}_{CO_2}$	mol _{CaO} /mol _{CO2}	--	0,16	4,1
$\dot{N}_{Ca,Carb}/\dot{N}_{CO_2}$	mol _{CaO} /mol _{CO2}	--	4,8	4,0
CO₂-Gesamtabscheidegrad*	%	--	94,2	97,7
CO₂-Abscheidegrad im Karbonator	%	--	88,8	80,0
Brennstoffbedarf gesamt	MJ _{HU} /t _{clk}	3223	8672	4740
Brennstoffbedarf Drehrohrofen	MJ _{HU} /t _{clk}	1224	1210	1180
Brennstoffbedarf Vorkalzinator	MJ _{HU} /t _{clk}	1999	1542	3560
Brennstoffbedarf CaL Kalzinator	MJ _{HU} /t _{clk}	--	5920	
Strombilanz				
Brutto Stromproduktion	kWh _{el} /t _{clk}	--	579	163
ASU Strombedarf	kWh _{el} /t _{clk}	--	-117	-73
CO ₂ Kompression	kWh _{el} /t _{clk}	--	-146	-111
Gebälseleistung CaL	kWh _{el} /t _{clk}	--	-25	-11
Hilfsaggregate Zementwerk	kWh _{el} /t _{clk}	-132	-132	-132
Netto Stromproduktion/-bedarf	kWh_{el}/t_{clk}	-132	159	-164

Integration of Ca-Looping systems for CO₂ capture in cement plants, M. Spinelli, I. Martinez, E. De Lena, G. Cinti, M. Hornberger, R. Spörl, J.C. Abanades, S. Becker, R. Mathai, K. Fleiger, V. Hoenig, M. Gatti, R. Scaccabarozzi, S. Campanari, S. Consonni, M.C. Romano, Energy Procedia (GHGT-13 Special Edition)

* berechnet auf Grundlage von Spinelli et al.

Wichtigste Forschungsergebnisse

Vergleichende Energiebilanz

		Zementwerk ohne CO ₂ Abscheidung	tail-end CaL Konfiguration	integrated CaL Konfiguration
Integrationstiefe	%	--	20	100
$\dot{N}_{CaO,0}/\dot{N}_{CO_2}$	mol _{CaO} /mol _{CO2}	--	0,16	4,1
$\dot{N}_{Ca,Carb}/\dot{N}_{CO_2}$	mol _{CaO} /mol _{CO2}	--	4,8	4,0
CO₂-Gesamtabscheidegrad*	%	--	94,2	97,7
CO₂-Abscheidegrad im Karbonator	%	--	88,8	80,0
Brennstoffbedarf gesamt	MW _{th}	111,9	301,1	164,6
Brennstoffbedarf Drehrohrofen	MW _{th}	42,5	42,0	41,0
Brennstoffbedarf Vorkalzinator	MW _{th}	69,4	53,5	123,6
Brennstoffbedarf CaL Kalzinator	MW _{th}	--	205,6	
Strombilanz				
Brutto Stromproduktion	MW _{el}	--	+ 72,4	+ 20,4
ASU Strombedarf	MW _{el}	--	- 14,6	- 9,1
CO ₂ Kompression	MW _{el}	--	- 18,3	- 13,9
Gebläseleistung CaL	MW _{el}	--	- 3,1	- 1,4
Hilfsaggregate Zementwerk	MW _{el}	- 16,5	- 16,5	- 16,5
Netto Stromproduktion/-bedarf	MW_{el}	- 16,5	+ 19,9	- 20,5

Integration of Ca-Looping systems for CO₂ capture in cement plants, M. Spinelli, I. Martinez, E. De Lena, G. Cinti, M. Hornberger, R. Spörl, J.C. Abanades, S. Becker, R. Mathai, K. Fleiger, V. Hoenig, M. Gatti, R. Scaccabarozzi, S. Campanari, S. Consonni, M.C. Romano, Energy Procedia (GHGT-13 Special Edition)

* berechnet auf Grundlage von Spinelli et al.

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung und Ausblick

- Wiederverwendung des CaL-Purge im Zementwerk ermöglicht äußerst günstige Betriebsbedingungen für die Calcium Looping Technologie
- Kalzinierungsreaktion wirkt moderierend
- Wirbelschicht Calcium Looping Technologie ist mit CO₂-Abscheideraten bis zu 98 % im Pilotmaßstab (200 kW_{th}) demonstriert und kann zur CO₂ Abscheidung im Zementwerken eingesetzt werden
- Möglichkeit des Flugstrom Calcium Looping Konzepts im Labormaßstab demonstriert
- Demonstration des Flugstrom Calcium Looping Konzepts im CLEANKER Projekt

Acknowledgement



This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement no 641185

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 Framework Programme under Grant Agreement no 764816

***Disclaimer:** The European Commission support for the production of this publication does not constitute endorsement of the contents which reflects the views only of the authors, and the Commission cannot be held responsible for any use which may be made of the information contained therein*



Universität Stuttgart

Vielen Dank!



Günter Scheffknecht

E-Mail Guenter.Scheffknecht@ifk.uni-stuttgart.de

Telefon +49 (0) 711 685-68913

Fax +49 (0) 711 685-63781

Universität Stuttgart

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik

Pfaffenwaldring 23 • 70569 Stuttgart

