

BMWK-Forschungsvorhaben  
im Rahmen des Verbundvorhabens „ACT-ANICA-Fortschrittliches indirekt beheiztes  
Carbonate-Looping-Verfahren“  
Förderkennzeichen: 03EE5025



**Advanced Indirectly Heated Carbonate Looping Process**

## Schlussbericht

Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

**Ausführende Stellen:** Technische Universität Darmstadt  
Institut für Energiesysteme und Energietechnik  
Otto-Berndt-Str. 2, 64287 Darmstadt (TUDA-03EE5025A)

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik  
Fürther Straße 244f, 90429 Nürnberg (FAU-03EE5025B)

VDZ Technology gGmbH  
Toulouser Allee 71  
41476 Düsseldorf (VDZ-03EE5025C)

thyssenkrupp Polysius GmbH,  
Graf-Galen-Str. 17, 59269 Beckum (TKIS-03EE5025D)

**Autoren:** Martin Greco-Coppi, M. Sc. (TUDA)  
Dr.-Ing. Jochen Ströhle (TUDA)  
Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple (TUDA)

Kyra Böge, M. Sc. (FAU)

Dr.-Ing. Viktoria Erfurt (VDZ)

Dipl.-Ing. Anna Dinkova (TKIS)

**Projektlaufzeit:** 01.10.2019 – 30.09.2023

Darmstadt, 22.04.2024

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Inhalt

1. AUFGABENSTELLUNG .....	3
1.1. <i>Allgemeine Ziele und Zwecke des Projektes</i> .....	3
1.2. <i>Leistungsindikatoren</i> .....	4
1.3. <i>Technology Readiness Levels einschließlich einer kurzen Begründung</i> .....	5
1.4. <i>Wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Herausforderungen</i> .....	5
2. VORAUSSETZUNGEN .....	6
3. PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS.....	9
4. WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND.....	10
4.1. <i>CO<sub>2</sub> Abscheidung aus Kalk- und Zementwerken</i> .....	10
4.2. <i>Entwicklung der Carbonate-Looping-Technologie</i> .....	11
4.3. <i>Carbonate-Looping-Technologie für Kalk- und Zementanwendungen</i> .....	12
4.4. <i>Indirekt beheiztes Carbonate-Looping-Verfahren</i> .....	13
4.5. <i>Entwicklung von Modellen</i> .....	15
5. ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN.....	16
6. VERWENDUNG DER ZUWENDUNG UND ERZIELTE ERGEBNISSE .....	18
6.1. <i>Prozessentwicklung (WP1)</i> .....	18
6.2. <i>Pilotversuche (WP2)</i> .....	31
6.3. <i>Reaktorentwicklung (WP3)</i> .....	37
6.4. <i>Prozessbewertung (WP4)</i> .....	56
6.5. <i>Entwurf einer Wirbelschicht-Demonstrationsanlage (WP5)</i> .....	59
6.6. <i>Direkte Abtrennung - IHCaL-Fahrplan (WP6)</i> .....	64
6.7. <i>Verbreitung und Nutzung (WP7)</i> .....	64
6.8. <i>Koordinierung (WP8)</i> .....	67
7. WICHTIGE POSITIONEN DES ZAHLENMÄßIGEN NACHWEISES .....	68
8. NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEIT .....	68
9. VORAUSSICHTLICHER NUTZEN.....	69
9.1. <i>Wirtschaftliche Erfolgsaussichten</i> .....	69
9.2. <i>Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten</i> .....	71
9.3. <i>Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit</i> .....	72
10. WÄHREND DER DURCHFÜHRUNG BEKANNT GEWORDENER FORTSCHRITT .....	73
11. ERFOLGTE UND GEPLANTE VERÖFFENTLICHUNGEN.....	74
12. REFERENCES.....	76

# 1. Aufgabenstellung

## 1.1. Allgemeine Ziele und Zwecke des Projektes

Das übergeordnete Ziel des Projekts ist die Entwicklung einer neuartigen Technologie mit sehr geringem Energieaufwand und geringen Kosten unter Verwendung von Sorbentien auf Kalkbasis – nämlich das indirekt beheizte Carbonat-Looping-Verfahren (IHCaL) – zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kalk- und Zementwerken. Es hat das Potenzial einer geringen Energiekostenbelastung, da das Verfahren bei hohen Temperaturen (> 650 °C) arbeitet, was die Nutzung der Wärme zur Stromerzeugung in einem hocheffizienten Dampfkreislauf ermöglicht. Im Vergleich zum Standard-Carbonat-Looping (CaL) kommt das IHCaL-Verfahren ohne Sauerstoff aus, was die Energiekosten weiter senkt. Die Wärme für die Kalzinierung wird in einer externen luftbefeuerten Brennkammer erzeugt und über Wärmeröhre an den Kalzinator übertragen (siehe Abbildung 1).

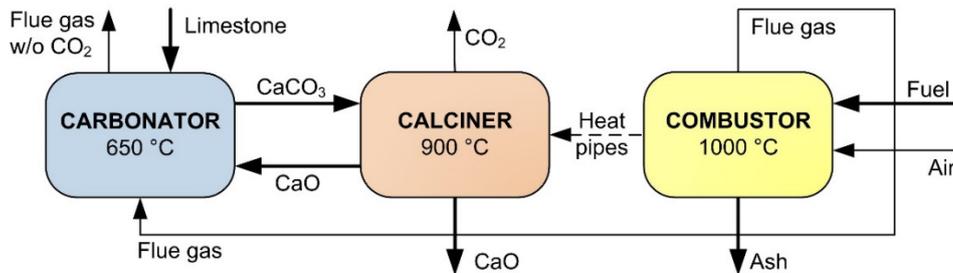


Abbildung 1. Schema des indirekt beheizten Carbonat-Looping-Verfahrens

Für die Integration des IHCaL-Verfahrens in Kalk- und Zementproduktionsanlagen hat das IHCaL-Verfahren den großen Vorteil, dass das Sorptionsmittel effizient als Rohstoff für die Kalk- und Zementproduktion verwendet werden kann, wodurch der Energiebedarf (z. B. für die Kalzinierung von Kalkstein), die Umweltbelastung und die Kosten erheblich gesenkt werden. Darüber hinaus eignen sich billige Abfallstoffe als Brennstoff für die Wirbelschichtfeuerung, was ebenfalls die Kosten senkt. Daher dürften die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten des IHCaL-Verfahrens für Kalk- und Zementproduktionsanlagen in einer ähnlichen Größenordnung wie für Kraftwerke liegen, d. h. deutlich unter 25 €/t, was in der Nähe der derzeitigen CO<sub>2</sub>-Preise liegt. Hohe CO<sub>2</sub>-Abscheidungsraten für das IHCaL-Verfahren von mehr als 90 % sind auch für Industrieanlagen zu erwarten. Das IHCaL-Verfahren hat sogar das Potenzial, Netto-Negativemissionen zu erreichen, indem ein Brennstoff mit einem hohen Anteil an biogenem Kohlenstoff, z. B. Brennstoff aus Abfällen, in der Brennkammer verwendet wird.

Die spezifischen Ziele des Projekts sind:

1. Senkung der Kosten für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kalk- und Zementwerken auf unter 25 €/t durch die Entwicklung neuartiger IHCaL-Prozesskonzepte mit einer CO<sub>2</sub>-

Abscheidungseffizienz von  $> 90\%$ , einer  $\text{CO}_2$ -Reinheit von  $> 95\%$  und einem elektrischen Nettowirkungsgrad von  $> 45\%$  für die Wärmenutzung.

2. Anstreben negativer Netto- $\text{CO}_2$ -Emissionen durch Nutzung von Sekundärbrennstoffen mit hohem biogenen Anteil.
3. Erreichen von mehr als  $90\%$  Nutzung des Sorptionsmittels als Rohstoff für die Kalk- und Zementproduktion durch ein hohes Maß an Integration von Wärme- und Stoffströmen.
4. Senkung des Energiebedarfs und der Ausrüstungskosten um  $30\%$  im Vergleich zur derzeitigen Auslegung durch die Entwicklung neuer Reaktorkonzepte.
5. Demonstration der IHCaL-Technologie in relevantem Umfeld (d. h. TRL 6) durch Langzeit-Pilotversuche im  $300\text{-kW}_{\text{th}}$ -Maßstab unter realistischen Bedingungen (d. h. Brennstoffe, Sorptionsmittel und Betriebsbedingungen) für Kalk- und Zementanwendungen, wodurch die langfristige Leistung/Stabilität von Sorptionsmitteln und Wärmerohren nachgewiesen wird.
6. Ermöglichung eines schnellen und zuverlässigen Scale-up der Technologie durch die Entwicklung genauer 1D- und 3D-Modelle des dualen Wirbelschichtreaktorsystems mit einer Unsicherheit von weniger als  $10\%$ .
7. Schaffung einer Grundlage für den Vergleich des IHCaL-Prozesses mit konkurrierenden  $\text{CO}_2$ -Abscheidungslösungen (Aminwäsche, Oxyfuel-Verbrennung) für Kalk- und Zementwerke durch die Bewertung der Risiken, der wirtschaftlichen Leistung und der Umweltauswirkungen des IHCaL-Prozesses in vollem Maßstab.
8. Beschleunigung des Einsatzes der IHCaL-Technologie durch Bereitstellung des grundlegenden Designs, des Anlagenlayouts und einer Kostenschätzung für eine halbindustrielle IHCaL-Demonstrationsanlage im  $20\text{-MW}_{\text{th}}$ -Maßstab an einem Zementproduktionsstandort, die die Technologie in einem Folgeprojekt auf die nächste Reifestufe (d.h. TRL 7) bringen könnte.

## 1.2. Leistungsindikatoren

Die Ziele in Bezug auf die wichtigsten Leistungsindikatoren (KPI) für dieses Projekt sind in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1: Leistungsindikatoren (KPI) des ANICA-Projektes

KPI	Definition	Ziel	Beweismittel
CO <sub>2</sub> -Abscheidungseffizienz	Anteil des im gesamten Prozess erzeugten CO <sub>2</sub> , der in hochkonzentrierter Form abgeschieden wird	> 90 %	Kohlenstoff-Massenbilanz von Pilotversuchen und Prozesssimulationen
CO <sub>2</sub> Reinheit	Trockener volumetrischer Anteil von CO <sub>2</sub> im konzentrierten CO <sub>2</sub> Strom (hier: aus dem Kalzinator)	> 95 %	CO <sub>2</sub> Konzentrationsmessung am Ausgang des Kalzinators während der Pilotversuche; Prozesssimulationen
Nettowirkungsgrad bei der Kraft-Wärme-Kopplung	Nettostromerzeugung in Bezug auf die dem Prozess entzogene Wärme	> 45 %	Prozesssimulationen
Verwendung von Sorptionsmitteln	Anteil des verbrauchten Sorptionsmittels, der im selben Prozess oder in einem anderen Industriezweig wiederverwendet werden kann	> 90 %	Analysen von Sorptionsmitteln aus Pilotversuchen; Prozesssimulationen
CO <sub>2</sub> -Vermeidungskosten	Zusätzliche Produktionskosten, die durch das CO <sub>2</sub> Abscheidungsverfahren pro vermiedener Tonne CO <sub>2</sub>	< 25 €/t	Technisch-wirtschaftliche Bewertung
Netto-CO <sub>2</sub> Emissionen	Nettofreigabe von CO <sub>2</sub> pro Tonne Produkt (Kalk, Zement)	< 0	Lebenszyklus-Analyse

### 1.3. Technology Readiness Levels einschließlich einer kurzen Begründung

In **früheren Arbeiten wurde** das IHCaL-Verfahren erfolgreich im Hinblick auf die CO<sub>2</sub> Abscheidung aus einem Steinkohlekraftwerk als Nachrüstungsoption getestet. Hohe CO<sub>2</sub> Abscheideraten von mehr als 90 % für das IHCaL-Verfahren wurden in früheren 300 kW<sub>th</sub> Pilotversuchen nachgewiesen [1]. Daher wurde das IHCaL-Verfahren unter industriell relevanten Bedingungen für Kraftwerke gemäß **TRL 5** validiert.

**Dieses Projekt** wird die IHCaL-Technologie auf **TRL 6** bringen, da die Technologie unter industriell relevanten Bedingungen demonstriert wird, wobei dieselben Brennstoffe, Sorptionsmittel und Betriebsbedingungen verwendet werden, wie sie in großtechnischen IHCaL-Anlagen für Kalk- und Zementanwendungen zu erwarten sind. Es wird die Grundlage für die Demonstration eines Systemprototyps in betrieblicher Umgebung durch den grundlegenden Entwurf einer 20-MW-Demonstrationsanlage<sub>th</sub> (**TRL 7**) schaffen.

### 1.4. Wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Herausforderungen

Die IHCaL-Technologie erfordert einen zusätzlichen Brennstoffeinsatz, und die erzeugte Wärme wird effizient in Strom umgewandelt. Da Strom jedoch nicht das Hauptprodukt einer solchen Industrieanlage ist, sollten die Investitions- und Brennstoffkosten so gering wie möglich

gehalten werden, um die Attraktivität von IHCaL für die Zement- und Kalkherstellung weiter zu steigern. Das Projekt geht auf dieses Problem ein, indem es die Heizleistung des Kalzinators und damit die Größe des Reaktorsystems reduziert. Außerdem werden die Brennstoffkosten durch die Verwendung von Brennstoffen aus Abfällen minimiert.

Energieverluste und Kosten können durch ein hochintegriertes System reduziert werden, z.B. durch die Verwendung von Zementrohmehl anstelle von Kalkstein als IHCaL-Sorptionsmittel. Die Verwendung von Zementrohmehl als Sorptionsmittel in den Wirbelschichtreaktoren der CO<sub>2</sub>-Abscheidungsanlage kann jedoch einige Schwierigkeiten verursachen, da es andere Bestandteile wie Siliziumdioxid, Tonerde und Eisen enthält, die die mineralischen Klinkerphasen bilden, was sich negativ auf die Aktivität des Sorptionsmittels für die CO<sub>2</sub> Absorption auswirken kann. Darüber hinaus können die relativ kleine Partikelgröße und die Klebrigkeit des Rohmehls einige Probleme in Bezug auf die Fluidisierungseigenschaften (Geldart A/C-Partikel) und die Verschmutzung der Wärmerohre in einer blubbernden Wirbelschicht mit sich bringen. Das Projekt wird diese Risiken durch Pilotversuche mit Rohmehl als Sorptionsmittel bewerten. Alternativ dazu wird im Rahmen des Projekts ein Konzept auf der Grundlage von Flugstromreaktoren entwickelt, obwohl die Machbarkeit der Verwendung von Wärmerohren in solchen Systemen noch nicht nachgewiesen wurde.

Wirbelschichten eignen sich im Allgemeinen gut für die Umwandlung von Brennstoffen, die sich nur schwer als Energiequelle nutzen lassen und deren Handhabung und Logistik kompliziert ist, wie z. B. feste Abfälle. Obwohl Wirbelschichten in der IHCaL-Technologie verwendet werden, wurde die Verwendung solcher Brennstoffe noch nie mit eingetauchten Wärmerohren getestet. Im Rahmen des Projekts wird dieses Problem durch Pilotversuche mit Brennstoffen aus Abfällen angegangen, um vor der kommerziellen Anwendung einen Konzeptnachweis zu erbringen.

## **2. Voraussetzungen**

### **Technische Universität Darmstadt (TUDA)**

Am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der TU Darmstadt wird seit 2007 das Carbonate-Looping-Verfahren intensiv untersucht. Im Rahmen einer durch COORETEC geförderten Machbarkeitsuntersuchung wurde für das Verfahren ein Prozessmodell entwickelt, mit welchem die Nachrüstung eines Steinkohlekraftwerks technisch und ökonomisch bewertet wurde. Im Rahmen des COORETEC-Vorhabens LISA wurde eine 1 MW<sub>th</sub> Pilotanlage zur Untersuchung des Standard Carbonate-Looping-Verfahrens aufgebaut und erfolgreich betrieben. Außerdem wurden 1D Wirbelschichtmodelle in das genannte Prozessmodell integriert und anhand der Ergebnisse der 1 MW<sub>th</sub> Versuche validiert. Im Rahmen des Nachfolgeprojekts LISA 2 wurden an der erweiterten 1 MW<sub>th</sub> Pilotanlage Langzeitversuche mit

verschiedenen Brennstoffen durchgeführt sowie das Prozessmodell und 3D CFD-Modelle für das Standard Carbonate-Looping-Verfahren weiterentwickelt und umfassend validiert. Im Vorhaben MONIKA wurde die Eignung des CaL-Verfahrens für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Müllverbrennungsanlagen untersucht. Im Rahmen des RFCS-Projekts CARINA wurde ein Prozessmodell für den indirekt beheizten Carbonate-Looping-Prozess entwickelt, mit welchem die Nachrüstung eines Steinkohlekraftwerks sowie ein Neubau technisch und ökonomisch bewertet wurden. Außerdem wurde mit Hilfe eines Kaltmodells ein Konzept für eine Pilotanlage erarbeitet. Letztendlich wurde eine 300 kW<sub>th</sub>-Pilotanlage ausgelegt, errichtet und in Betrieb genommen. Die Anlage besteht aus einer 8 m hohen zirkulierenden Wirbelschicht (Karbonator) sowie einem Wärmerohr-Wärmeübertrager bestehend aus zwei stationären Wirbelschichten (Kalzinator und Brennkammer), welche durch eine Mittelwand stofflich voneinander getrennt und durch 72 Wärmerohre „thermisch“ miteinander verbunden sind. In vier Versuchskampagnen konnte bereits über einen Zeitraum von mehreren 100 Stunden kontinuierlich CO<sub>2</sub> abgeschieden werden.

### **Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)**

Der Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik der FAU Erlangen-Nürnberg war Projektpartner im RFCS-Projekt CARINA [2] und fertigte die Heatpipes für die 300 kW<sub>th</sub> Pilotanlage der TU Darmstadt. Die Fertigung und Nutzung von Hochtemperatur-Heatpipes ist auch Schwerpunkt aktueller Arbeiten des Lehrstuhls zur Biomasse- und Kohlevergasung ("Heatpipe Reformer") und zur Integration von Hochtemperatur-Heatpipes in SOFC-Brennstoffzellen im Rahmen des Forschungsverbundes Bavarian Hydrogen Center. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Entwicklung und Optimierung von Wirbelschichtreaktoren für die Verbrennung und Vergasung von Biomasse und Braunkohle, beispielsweise im Rahmen des vom Lehrstuhl koordinierten RFCS-Projekts "CO<sub>2</sub>freeSNG", in dessen Rahmen die Vergasung von Braunkohle mit der Heatpipe-Reformer Technologie für die Erzeugung von Erdgassubstituten untersucht wird.

### **VDZ Technology gGmbH (VDZ)**

Der VDZ Technology gGmbH (VDZ) mit Sitz in Düsseldorf ist ein international renommiertes Forschungsinstitut, das seit mehr als 145 Jahren durch seine Forschung zu einer wettbewerbsfähigen und umweltfreundlichen Zementproduktion und einer qualitativ hochwertigen Betonbauweise beiträgt. Neben der Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Zement und Beton liegen seine Schwerpunkte insbesondere bei der Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emissionen und Einsparung von Ressourcen bei der Herstellung von Zement und Beton. In diesem Zusammenhang wird zu den Bereichen Kohlenstoffabscheidung, -nutzung und -speicherung (CCUS), klinkerarme Zemente, neue Bindemittel, Kreislaufwirtschaft und Ressourceneffizienz für Zement und seine Anwendungen in zahlreichen europäischen und national geförderten Projekten intensiv geforscht. Darüber hinaus besitzt der VDZ Expertise in

den Bereichen Ökobilanzierung, Energieeffizienz, Prozessoptimierung, digitale Prozessunterstützung, Prozessmodellierung und -simulation. Der VDZ erarbeitet Lösungen zu Fragen der Zementherstellung, der chemischen und mineralogischen Stoffkunde, der Beton- und Mörtelherstellung und zu Umweltthemen.

Seit Jahrzehnten entwickelt und anwendet der VDZ ein praxisorientiertes Pyroprozessmodell, das den Zementklinkerbrennprozess für unterschiedliche Anlagenauslegungen und Betriebszustände realitätsnah simulieren kann. Im Projekt hat VDZ ein neues Anlagenkonzept mit neuen Modulen für den integrierten Calcium-Looping-Prozess entwickelt und die im Projekt insbesondere in Pilotstudien und Laborarbeiten gewonnenen Erkenntnisse nachhaltig in die bestehenden Modellrechnungen integriert. Basierend auf seinen Forschungsaktivitäten hat der VDZ umfangreiches Wissen auf dem Gebiet der CCUS-Technologien generiert. In Kombination mit seiner Kernkompetenz im Bereich der Klinkerproduktion ist der VDZ in der Lage, seine Mitglieder und Kunden hinsichtlich der komplexen CO<sub>2</sub>-Vermeidungsstrategien zu beraten.

### **thyssenkrupp Polysius GmbH (TKIS)**

thyssenkrupp BU Polysius ist einer der wenigen Komplettanbieter für die Zementindustrie – von der Einzelmaschine bis zur Komplettanlage. Auch für die Modernisierung bestehender Systeme hat TKIS überzeugende Antworten. In der Verfahrenstechnik verfügt TKIS über Know-how bei der Entwicklung von Systemen mit Kohlendioxid-Abscheidungstechnologie. Ganz nach kundenspezifischen Anforderungen kombiniert TKIS innovative Maschinen, Technologien und Prozesse zu intelligenten Produktionslinien. Die TKIS-Anlagen nutzen modernste Produktionsverfahren, um Ressourcen und Umwelt zu schonen und den Betreibern ein Höchstmaß an Produktivität und Wirtschaftlichkeit zu garantieren.

TKIS war und ist an mehreren Projekten zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung in der Zementindustrie beteiligt, z.B. das H2020-Projekt CEMCAP zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus der Zementproduktion, AC2OCem ein ACT-Projekt zur Oxyfuel-Verbrennung in der Zementindustrie. Im Rahmen des FreeCem-Projekts wird derzeit ein solarbeheizter Calcium-Looping-Prozess gekoppelt mit der Zementproduktion entwickelt.

Die TKIS-Forschungsaktivitäten im unter anderem in Neubeckum ansässigen Forschungs- und Entwicklungszentrum und die Forschungsaktivitäten mit externen Partnern bilden die Grundlage, um den stetig wachsenden Anforderungen der Weltmärkte gerecht zu werden und die im Rahmen unserer ergebnisorientierten Forschung gewonnenen Erkenntnisse in zukunftsweisenden Produkten umzusetzen.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Arbeitsprogramm des ANICA-Projekts wurde in acht Arbeitspakete (WPs) unterteilt, wie in Abbildung 2.

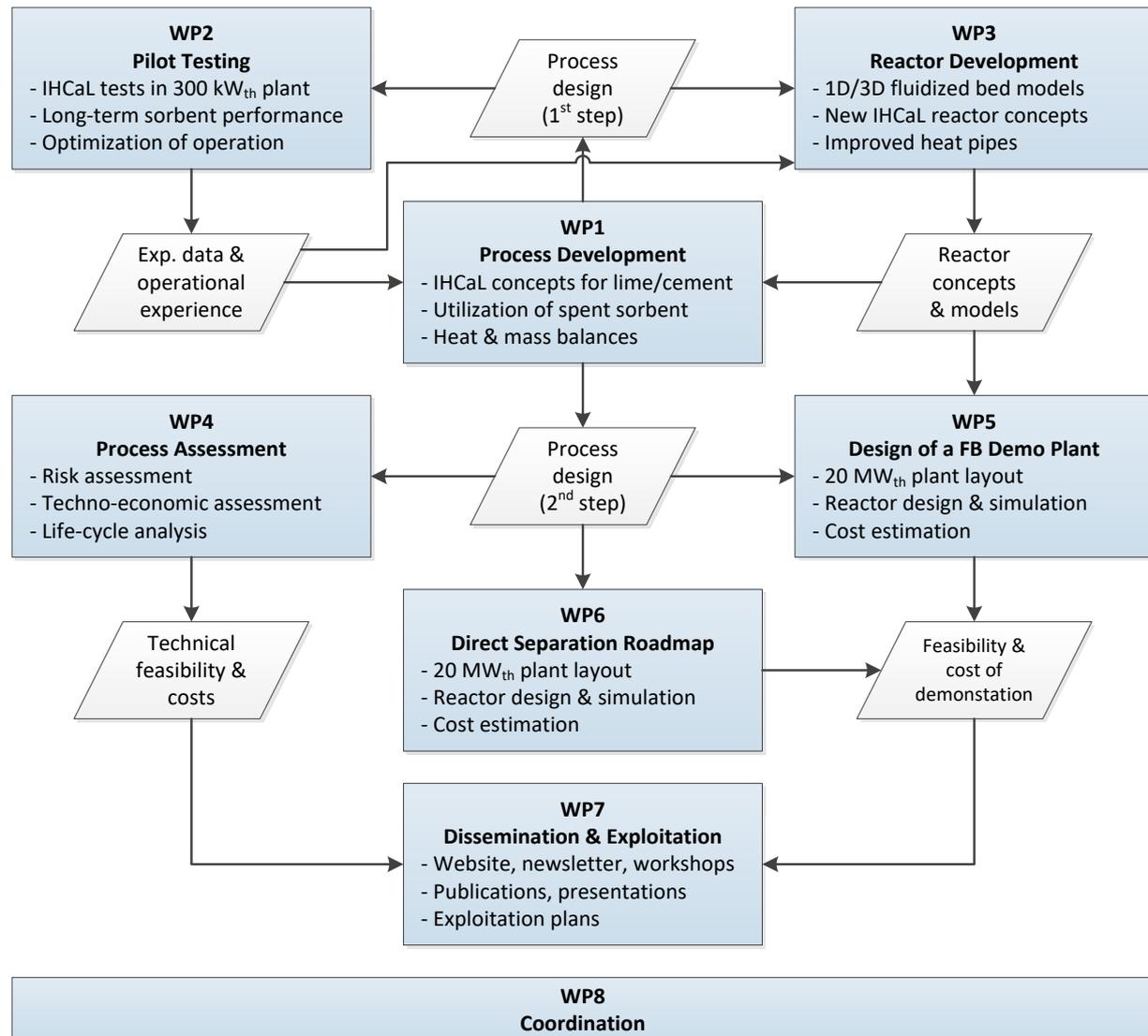


Abbildung 2. Projektstruktur aus dem ANICA-Proposal [3].

Das zentrale Arbeitspaket (WP1) bestand in der Entwicklung des Verfahrens. In einem ersten Schritt wurden frühere Modelle zur Entwicklung von Integrationskonzepten und zur Festlegung der Betriebsbedingungen für die Pilotversuche (WP2) verwendet. Die experimentellen Daten aus WP2 wurden zur Validierung der in WP3 entwickelten 1D- und 3D-Modelle der IHCaL-Reaktoren verwendet. WP3 umfasste auch die Entwicklung neuer Konzepte zur Optimierung des IHCaL-Reaktorsystems. Die Ergebnisse von WP3 wurden zur Optimierung der Prozesskonzepte in einem zweiten Schritt innerhalb von WP1 verwendet. Unter Verwendung der aktualisierten Wärme- und Massenbilanzen aus WP1 wurden die Integrationskonzepte hinsichtlich der Risiken, der Technoökonomie und der Umweltauswirkungen bewertet (WP4).

Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Arbeitspaketen wurden für den Entwurf eines 2-MW-Demonstrators<sup>th</sup> und für die Integration des IHCaL mit der Leilac-Direktabscheidungstechnologie verwendet. Die Projektergebnisse wurden im Rahmen von WP7 verbreitet und verwertet. Das letzte Arbeitspaket (WP8) bestand aus dem Management des Projekts.

## **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand**

### **4.1. CO<sub>2</sub> Abscheidung aus Kalk- und Zementwerken**

Derzeit werden verschiedene Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung entwickelt, die meisten davon haben jedoch einen hohen Energieverbrauch zur Folge, der zu einem geringeren Wirkungsgrad der Anlage und höheren Kosten führt [4]. Die Abscheidung vor der Verbrennung ist für Kalk- und Zementprozesse nicht geeignet, da es nicht möglich ist, CO<sub>2</sub> abzuscheiden, das bei der Kalzinierung des Rohmaterials innerhalb des industriellen Prozesses freigesetzt wird. Diese so genannten Prozessemissionen machen etwa 65 % der gesamten CO<sub>2</sub> Emissionen eines Zementwerks aus. Die Oxyfuel-Verbrennung hat das Potenzial, das CO<sub>2</sub> sowohl aus den Prozessemissionen als auch aus den Verbrennungsemissionen abzuscheiden. In diesem Fall ist eine vollständige Neugestaltung des Zementherstellungsprozesses erforderlich, ebenso wie der Bedarf an Sauerstofferzeugung. Um die Sauerstoffproduktion zu vermeiden, kann das Prozess-CO<sub>2</sub> durch indirekte Beheizung des Zementkalzinators in einem als Direktabscheidung bezeichneten Prozess abgeschieden werden. Das CO<sub>2</sub> aus der Verbrennung von Brennstoffen wird jedoch nicht abgeschieden, so dass dieses Verfahren auf etwa 65 % Abscheidung beschränkt ist. Dieses Verfahren wird im Rahmen des EU-H2020-Projekts LEILAC erprobt, bei dem Erdgas verbrannt und die Wärme durch Stahl auf einen Flugstromkalzinator übertragen wird. Die Abscheidung nach der Verbrennung unter Verwendung von Lösungsmitteln auf Aminbasis ist eine relativ ausgereifte Technologie, die für die Nachrüstung von Kalk- und Zementwerken eingesetzt werden kann. Sie ist jedoch mit einem relativ hohen Energiebedarf für die Regeneration des Lösungsmittels verbunden, was zu hohen CO<sub>2</sub> Vermeidungskosten führt [5]. In jüngster Zeit wurde große Aufmerksamkeit auf das Carbonate-Looping, auch "Calcium-Looping" genannt, gelenkt, das ein hohes Potenzial für Kostensenkungen bietet, wie im Folgenden erläutert wird.

Die CO<sub>2</sub> Abscheidung aus der Zementproduktion wurde im Rahmen des H2020-Projekts CEMCAP untersucht. Die Oxyfuel-Abtrennungstechnologie und drei Post-Combustion-Abtrennungstechnologien (Karbonat-Looping, gekühltes Ammoniakverfahren, Membranen) wurden bei TRL 6 getestet. Auf der Grundlage einer technisch-ökonomischen Bewertung wurden die CO<sub>2</sub> Vermeidungskosten für MEA-Absorption (80 €/t), Oxyfuel-Verfahren (44 €/t), gekühltes Ammoniakverfahren (66 €/t), membrangestützte CO<sub>2</sub> Verflüssigung (84 €/t) und

Kalzium-Looping (52-55 €/t) ermittelt. [5]. Die Machbarkeit der Nachrüstung von Zementwerken mit den CO<sub>2</sub> Abscheidungstechnologien wurde ebenfalls untersucht. Obwohl die CO<sub>2</sub> Vermeidungskosten bei der Oxyfuel-Technologie am niedrigsten sind, kann das Calcium-Looping-Verfahren leichter in bestehenden Zementwerken nachgerüstet werden, da es geringere Auswirkungen auf den Zementherstellungsprozess hat.

## 4.2. Entwicklung der Carbonate-Looping-Technologie

Das Carbonate-Looping-Verfahren (CaL) hat das Potenzial, den Effizienzverlust im Vergleich zu lösungsmittelbasierten Technologien erheblich zu reduzieren, da der Prozess bei hohen Temperaturen abläuft, was die Nutzung der Wärme zur Stromerzeugung in einem hocheffizienten Dampfkreislauf ermöglicht [6–8]. Das im Rauchgas einer Industrieanlage enthaltene CO<sub>2</sub> wird im Karbonator bei etwa 650 °C durch CaO absorbiert [6,9]. Das dabei gebildete CaCO<sub>3</sub> wird in den Kalzinator geleitet, wo das CO<sub>2</sub> durch eine Temperaturerhöhung auf etwa 900 °C freigesetzt wird. Der hochkonzentrierte CO<sub>2</sub>-Strom kann komprimiert und gelagert/verwendet werden, und das regenerierte CaO wird in den Kalzinator zurückgeführt, wodurch der feste Kreislauf geschlossen wird. Da die Kalzinierungsreaktion endotherm ist, muss der Kalzinator mit Wärme versorgt werden. Die einfachste Art der Wärmeversorgung ist die direkte Verbrennung von Brennstoff mit Sauerstoff im Kalzinator. Als Post-Combustion-Technologie kann das Verfahren zur Nachrüstung jeder Art von Kraftwerk oder Industrieanlage zur Sequestrierung von CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas eingesetzt werden. Bei Kraftwerksanwendungen beträgt der Wirkungsgradverlust bei diesem Standard-CAL-Verfahren etwa 3 %-Punkte (ohne Kompression), was hauptsächlich auf den Sauerstoffbedarf des direkt befeuerten Kalzinators zurückzuführen ist [6].

Das CaL-Standardverfahren wurde in verschiedenen nationalen und EU-Projekten (z. B. CaOling, CALMOD, SCARLET) erfolgreich getestet. Mehrere Pilotanlagen, z. B. die 75-kW-Pilotanlage CANMET in Ottawa [10], die 200 kW<sub>th</sub> Pilotanlage an der Universität Stuttgart [11], die 1-MW<sub>th</sub>-Testanlage in Darmstadt [12] und die 1,7-MW<sub>th</sub>-Pilotanlage in La Pereda [13] haben die Machbarkeit dieses Prozesses bei hohen CO<sub>2</sub> Abscheidungsraten bewiesen. Eine der größten Herausforderungen im Zusammenhang mit dem Betrieb eines CaL-Zyklus ist die Abnahme der Abscheidekapazität des Sorptionsmittels CO<sub>2</sub> mit der Verweilzeit des Sorptionsmittels [14,15]. Dies ist vor allem auf die thermische Deaktivierung durch Sinterungserscheinungen und den Verlust von Material durch Auswaschung nach Abrieb/Fragmentierung zurückzuführen. Dies bedeutet, dass kontinuierlich frischer Kalkstein nachgefüllt und verbrauchtes Sorptionsmittel entfernt werden muss. Darüber hinaus beeinträchtigt Schwefel die CO<sub>2</sub> Absorptionskapazität durch Bildung einer Gipsschicht [16,17]. Der Schwefeleintrag in den Kreislauf ist im Falle des Standard-CAL hauptsächlich auf die 11

Befuerung des Kalzinators mit Kohle zurückzuführen. Bei Zement kommen zusätzlich Schwefel und Alkalien aus den Rohstoffen und den festen Brennstoffen hinzu. Bei dem Versuch, die CO<sub>2</sub> Abscheidkapazität zu verbessern, haben frühere Studien gezeigt, dass Dampf eine reaktivierende Wirkung auf die Aktivität des Sorptionsmittels hat [18]. Eine attraktive Möglichkeit ist die Regeneration der CO<sub>2</sub> Aufnahmekapazität durch hydratationsinduzierte Reaktivierung des verbrauchten Sorptionsmittels. Dieser Prozess basiert auf der Umwandlung von CaO in Ca(OH)<sub>2</sub>, was zu einer Erhöhung des molaren Volumens der Partikel führt. Darüber hinaus gibt es eindeutige Hinweise darauf, dass der Dampf die CO<sub>2</sub> Aufnahmekapazität der Sorptionspartikel positiv beeinflusst, wenn er während der Kalzinierung und/oder Karbonisierung vorhanden ist [11]. Eine weitere Möglichkeit der Wiederverwendung des verbrauchten Sorptionsmittels aus einem CaL-Zyklus besteht darin, den nicht karbonisierten CaO-Anteil für die Synthese gewöhnlicher und spezieller ("CO<sub>2</sub>-armer") Zemente zu nutzen, was mehrere Umweltvorteile mit sich bringt [19].

### **4.3. Carbonate-Looping-Technologie für Kalk- und Zementanwendungen**

Der CaL-Prozess bietet Synergien mit der Kalk- und Zementindustrie durch die Möglichkeit, gereinigtes CaO für die Kalk- oder Zementproduktion zu verwenden. Die direkte Integration eines CaL-Systems in ein Zementwerk und die Auswirkungen auf die Zement- und CaL-Prozesse wurden jedoch bisher nur theoretisch analysiert [20-23]. Im Rahmen der H2020-Projekte CEMCAP und CLEANKER wurden mehrere Optionen für die Integration des CaL-Prozesses in Zementanlagen untersucht.

Im Rahmen von CEMCAP wurde CaL unter Verwendung von Wirbelschichtsystemen unter industriell relevanten Bedingungen (TRL 6) durch umfangreiche experimentelle Untersuchungen demonstriert und kann als reif für die Anwendung zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung in der Zementindustrie im Rahmen industrieller Demonstrationsaktivitäten (d. h. TRL 7) angesehen werden. Das weniger ausgereifte CaL-Konzept mit Flugstromreaktoren erwies sich als vielversprechende Technologie. Es sind jedoch weitere Forschungsarbeiten erforderlich (z. B. in Bezug auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidungsaktivität verschiedener sauerstoffkalzinierter Rohmehlmaterien), um den Reifegrad dieser Technologie vor ihrer kommerziellen Anwendung für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung bei der Klinkerherstellung zu erhöhen. Die Simulationen zu CaL aus Zementwerken, die sowohl mit Wirbelschichtreaktoren als auch mit Flugstromreaktoren betrieben werden, wurden anhand von Versuchsergebnissen kalibriert und können für die Anlagenplanung und die technisch-wirtschaftliche Bewertung verwendet werden. Für Zementwerke, die sowohl mit Wirbelschicht- als auch mit Flugstromreaktoren betrieben werden, wurden ein detailliertes Design und eine Kostenkalkulation für CaL-Systeme im Voll- und Demonstrationsmaßstab ausgearbeitet. Die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten wurden sowohl für

die Tail-End-Variante (52 €/t) als auch für den integrierten CaL-Prozess mit Flugstromreaktoren (55 €/t) ermittelt [5].

Das Kernstück des CLEANKER-Projekts ist die Planung, der Bau und der Betrieb eines CaL-Demonstrationssystems, das den Flugstromkarbonator (den CO<sub>2</sub> Absorber) und den Flugstrom-Oxyfuel-Calculator (den Sorptionsmittel-Regenerator) umfasst. Dieses Demonstrationssystem wird an den Buzzi Unicem-Ofen des Zementwerks Vernasca (Italien) angeschlossen und wird das CO<sub>2</sub> aus einem Schlupfstrom der Rauchgase des Ofens abscheiden, wobei dasselbe Rohmehl, das für die Klinkerherstellung verwendet wird, als CO<sub>2</sub> Sorptionsmittel verwendet wird.

#### 4.4. Indirekt beheiztes Carbonate-Looping-Verfahren

Obwohl die Standard-CAL mit einem sauerstoffbefeueten Kalzinator bereits viele Vorteile im Vergleich zu anderen CO<sub>2</sub> Abscheidungstechnologien verspricht, kann der Effizienznachteil des Prozesses weiter verringert werden, wenn der Bedarf an technischem Sauerstoff in der Anlage vermieden werden kann. Dies kann durch eine indirekte Beheizung des Kalzinators erreicht werden, z. B. durch metallische Wände, durch Feststoffzirkulation [6], oder über **Wärmerohre** [20,21]. Wärmerohre bieten eine hervorragende Wärmeübertragungsleistung, die auf der Verdampfung und Kondensation einer Flüssigkeit (z. B. Natrium für Temperaturen >800 °C) in einem geschlossenen Rohr beruht, und wurden von der FAU Nürnberg-Erlangen (RFCR-CT-2009-00003) erfolgreich für einen indirekt beheizten Vergasungsprozess eingesetzt.

Das Konzept mit Wärmerohren wurde im Rahmen des CARINA-Projekts (RFCR-CT-2010-00011) im Hinblick auf die CO<sub>2</sub> Abscheidung aus Kohlekraftwerken bewertet. Der Nettowirkungsgrad des IHCaL-Verfahrens ist um etwa 1,5 %-Punkte höher als der des Standard-CaL-Verfahrens, so dass der Effizienznachteil bei hochmolekularen Sorptionsmittelumsetzungen auf etwa 1,5 %-Punkte reduziert werden kann [20,22], ohne Berücksichtigung der Kompression. Die CO<sub>2</sub> Vermeidungskosten wurden für denselben Fall auf 22,6 €/tCO<sub>2</sub> ohne CO<sub>2</sub> Speicherung berechnet [22]. Darüber hinaus wurde in Experimenten im Labormaßstab festgestellt, dass der Kalzinator fast vollständig durch das freigesetzte CO verflüssigt werden kann [23], was die Anforderungen an ein zusätzliches Fluidisierungsmittel (z. B. Dampf) im Kalzinator minimiert.

Eine 300 kW<sub>th</sub> Pilotanlage zur Untersuchung der indirekten Kalzinierung über Wärmerohre wurde an der Technischen Universität Darmstadt errichtet, in Betrieb genommen und erfolgreich betrieben [1,24]. Die Machbarkeit des IHCaL-Prozesses unter Verwendung von Wärmerohren für den Wärmeübergang von der Brennkammer zum Kalzinator wurde in vier umfangreichen Testkampagnen mit insgesamt mehr als 500 Betriebsstunden mit gekoppelten zirkulierenden Wirbelschichten und über 300 Stunden stabiler CO<sub>2</sub> Abscheidung in

verschiedenen Betriebspunkten nachgewiesen. Der Temperaturunterschied zwischen Brennkammer und Kalzinator konnte die meiste Zeit über bei 100 K gehalten werden. Die CO<sub>2</sub> Abscheidungseffizienz für repräsentative Betriebspunkte ist in Abbildung 3 als Funktion der Karbonatortemperatur dargestellt. In der Testkampagne 1<sup>st</sup> (C1) wurde der Karbonator nicht gekühlt, so dass der Karbonator bei etwa 700 °C mit niedrigen globalen Umwälzraten betrieben werden musste, was zu niedrigen CO<sub>2</sub> Abscheidungsgraden von etwa 65 % führte.

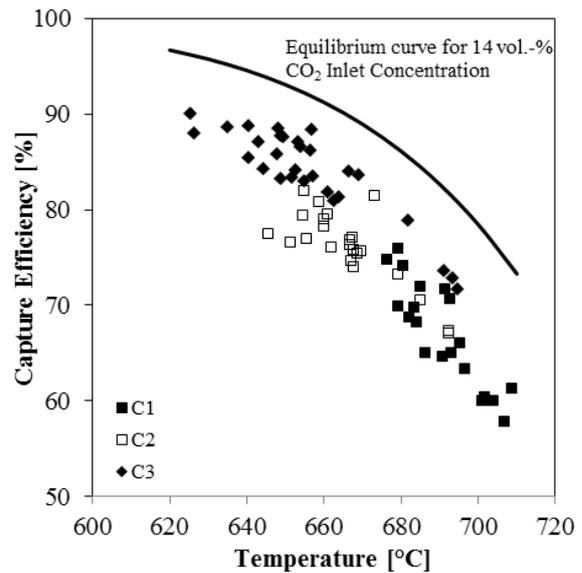


Abbildung 1: Ergebnisse aus Pilotversuche

Nach der Installation eines Kühlsystems für den Karbonator konnten mit einem synthetischen Rauchgas (CO<sub>2</sub> + Luft) in der Kampagne 2 (C2) CO<sub>2</sub> Abscheidungsgraden von mehr als 80 % erreicht werden. Durch die Zugabe von Wasserdampf (repräsentatives Rauchgas aus der Kohleverbrennung) konnten die CO<sub>2</sub> Abscheidungsgraden in der 3<sup>rd</sup> Kampagne (C3) auf über 90 % erhöht werden. Die Zugabe geringer Mengen von SO<sub>2</sub> zum Rauchgas, das in den Karbonator eintritt, hatte nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die CO<sub>2</sub> Abscheidungsrate in der 4<sup>th</sup> Kampagne (nicht in Abbildung 3).

Darüber hinaus hat ein Großwärmerohr mit einer Länge von 6 m und einem Außendurchmesser von 48,3 mm bei Langzeit- und Leistungstests mit einer Gesamtlaufzeit von mehr als 1500 Stunden an der FAU Erlangen-Nürnberg die Möglichkeit eines Upscales demonstriert. Beim An- und Abfahren des indirekt beheizten Kalzinators werden die Wärmerohre in einem Temperaturbereich zwischen 650 und 850°C betrieben, in dem es zur Sigma-Phasenversprödung in austenitischen Stählen (Wärmerohr-Behältermaterial) kommt. Die Sigma-Phase senkt die Widerstandsfähigkeit des Materials. Bei Langzeitbetrieb bei erhöhter Temperatur von ca. 950 °C kommt es zu Abrieb und Streckung. Der große Vorteil gerade dieser austenitischen und hochwarmfesten Stähle ist jedoch ihre Korrosionsbeständigkeit gegenüber Natrium im Vergleich zu Nickelbasislegierungen, was bei der Auswahl des geeigneten metallischen Werkstoffs immer noch zu einem Kompromiss aus Kosten, Haltbarkeit und Beständigkeit führt.

## 4.5. Entwicklung von Modellen

Bei der Modellierung des CaL-Prozesses kann zwischen 1-D-Prozessmodellen/mathematischen Modellen und anspruchsvolleren 3D-CFD-Modellen (Computational Fluid Dynamics) unterschieden werden, die in der Regel eine höhere Rechenleistung erfordern.

Prozessmodelle berücksichtigen Energie- und Massenbilanzen der Anlagenkomponenten und können mit entsprechenden 1-D-Annahmen, z. B. für die Verteilung von Feststoffen im Reaktor, kombiniert werden. Verschiedene Forscher verwendeten mathematische Modelle von Kunii und Levenspiel für den Karbonator und wendeten diese Modelle auf Prozesssimulationen des Standard-CAL-Prozesses an [25–27]. Für einen Wärmerohr-Wärmetauscher als Kernkomponente des IHCaL-Prozesses wurde bisher kein 1-D/mathematisches Modell entwickelt.

CFD-Modelle können verwendet werden, um die 3-D-Gas-Feststoff-Hydrodynamik spezieller CaL-Anlagenkomponenten zu lösen, und Gas-Feststoff-Reaktionen können auf mikroskaliger Ebene einbezogen werden. Ylätaalo et al. [28] simulierten einen 1,7-MW-3-D-Kalzinatorreaktor mit einem auf Euler-Euler basierenden Ansatz, um das Schwefelabscheidungsverhalten unter sauerstoffbefeugten Kalzinatorbedingungen zu untersuchen. Zeneli et al. [29] modellierten einen Kalzinatorreaktor im Labormaßstab mit Blasenbildung. Zeneli et al. [30] simulierten einen Karbonatorreaktor im 1-MW-Pilotmaßstab an der Technischen Universität Darmstadt unter Verwendung eines EMMS-Widerstandsmodells (Energy Minimization Multi-Scale). Stroh et al. [31] verwendeten neben anderen Widerstandsmodellen das gleiche EMMS-Widerstandsmodell unter Verwendung eines grobkörnigen Euler-Lagrange-basierten CFD-Simulationsansatzes, wobei die höhere Genauigkeit des EMMS-Widerstandsmodells bestätigt werden konnte. Bislang wurde noch keine CFD-Simulation für das Reaktorsystem des IHCaL-Prozesses durchgeführt.

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das ANICA-Konsortium wurde von zwölf Partnern aus drei verschiedenen Ländern gebildet. Die vollständige Liste der Partner im ANICA-Projekt ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. Liste der ANICA-Partner

Abkürzung	Partner	Land	Kategorie
TUDA	Technische Universität Darmstadt	DE	Universität
FAU	Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg	DE	Universität
VDZ	VDZ Technology gGmbH	DE	Industriepartner
TKIS	thyssenkrupp Polysius GmbH	DE	Industriepartner
LGE	Lhoist Germany Rheinkalk GmbH	DE	Industriepartner
DYCK	Dyckerhoff GmbH	DE	Industriepartner
PREZ	Prezero Stiftung & Co. KG	DE	Industriepartner
ESTRA	ESTRA Energy Technology Strategies Ltd.	UK	Industriepartner
ULSTER	Ulster University	UK	Universität
CALIX	Calix Europe Limited	UK	Industriepartner
CERTH	Centre for Research and Technology Hellas	GR	Forschungszentrum
CH	CaO Hellas	GR	Industriepartner

Im ANICA-Projekt wurde eine vollständige Integration in ein Zementwerk (VDZ, DYCK) und in ein Kalkwerk (TUDA, LGE) im industriellen Maßstab mit Prozesssimulationen untersucht. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Entwicklung eines Prozesskonzepts bei zeitgleicher Festlegung der prozesstechnischen Anforderungen und physikalischen Randbedingungen. Gleichzeitig wurden für die Auslegung des Karbonators und des indirekt beheizten Kalzinators 3D CFD-Modelle vom CERTH erstellt. Die Simulationen begleiteten experimentelle Untersuchungen in einer 300 kW<sub>th</sub> Pilotanlage von TUDA und Laborarbeiten im FAU und Dyckerhoff. Die Forschungsergebnisse trugen zur Optimierung der Wärmeröhren (FAU) und dem Entwurf einer 2 MW<sub>th</sub> Wirbelschicht-Demonstrationsanlage (TKIS) bei. Ergänzt wurde die Arbeit durch eine techno-ökonomische Analyse und Risikoanalyse.

### WP1: Prozessentwicklung (Leitung: VDZ)

VDZ hat gemeinsam mit TKIS, TUDA, DYCK und CALIX ein Design für die Integration des IHCaL-Verfahrens in den Klinkerbrennprozess entwickelt und es entsprechend der Prozesssimulationen sukzessiv angepasst. Die Simulationsergebnisse wurden bezüglich des Brennstoffverbrauchs, der CO<sub>2</sub>-Emissionen der Rauchgas- und der Materialzusammensetzung ausgewertet und für die technische und ökonomische Bewertung, Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten und Life-Cycle-Analyse in WP4 sowie für den Entwurf der 2-MW<sub>th</sub> IHCaL-Demonstrationsanlage in WP5 zur Verfügung gestellt. Die chemische Analyse der Sorbensproben aus den durchgeführten Pilotversuchen (WP2) wurde

von DYCK durchgeführt und gemeinsam mit dem VDZ hinsichtlich ihrer Verwendung in Zementwerken ausgewertet und im Prozessmodell berücksichtigt.

#### WP2: Pilotversuche (Leitung: TUDA)

Die Durchführung von Experimenten im Pilotmaßstab mit in der 300 kW Calcium-Looping-Versuchsanlage der Universität Darmstadt wurden gemeinsam mit TUDA, TKIS, VDZ und CALIX geplant und erfolgreich mit Kalkstein durchgeführt. Messkampagnen mit Zementrohmehl konnten nicht wegen einer Anlagebeschädigung durchgeführt werden. Die generierten Messergebnisse wurden zur Teilvalidierung und Anpassung der VDZ-Modelle verwendet.

#### WP4: Bewertung des Verfahrens (Leitung: ULSTER)

Der VDZ hat für die technisch-wirtschaftliche Analyse Ergebnisse der Prozesssimulationen (WP1) zur Verfügung gestellt und für die qualitative und quantitative Risikobewertung, die Hauptrisiken für die Zementindustrie in Zusammenarbeit mit DYCK und TKIS identifiziert. TUDA unterstützte Ulster University (ULSTER) bei der wirtschaftlichen Analyse kommerzieller IHCaL-Anlage für CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus der Kalkindustrie. Die Ergebnisse dieser Zusammenarbeit wurden in einer gemeinsamen Publikation veröffentlicht [32].

#### WP5: Entwurf einer Wirbelschicht-Demonstrationsanlage (Leitung: TKIS)

TKIS hat die Wirbelschicht-Demonstrationsanlage mit der Unterstützung bei der Bilanzierung der Wärme- und Stoffströme von TUDA entworfen. TUDA und FAU haben mit ihrer extensiven Erfahrung zu der Auslegung der Reaktoren beigetragen. LGE wählte eine hochmoderne Kalkanlage als potenziellen Standort für eine IHCaL-Demoanlage und unterstützte TKIS und TUDA bei ihrer Entwicklung mit seiner Erfahrung aus dem Betrieb von Kalkwerken. Die Ergebnisse wurden in einer gemeinsamen Präsentation veröffentlicht [33].

#### WP7: Kommunikation und Verwertung (Leitung: TUDA)

Das ANICA-Projekt wurde auf der ANICA-Projektseite, der VDZ-Seite und in den VDZ-Mitteilungen Nr. 181 2022 vorgestellt. Unter der Leitung von TUDA wurden sechs industriell ausgerichtete Newsletter gemeinsam mit allen Projektpartnern veröffentlicht. Im Rahmen des ANICA-Projekts wurden zwei öffentliche Workshops veranstaltet. Der VDZ organisierte und veranstaltete den zweiten öffentlichen Workshop in den Räumlichkeiten des VDZ in Düsseldorf, wo das ANICA- und AC2OCem-Konsortium die wichtigen Ergebnisse den Interessenten aus der Kalk- und Zementindustrie sowie akademischen Einrichtungen vorstellte.

TKIS erarbeitete mit der Unterstützung aller Partner einen Plan für die Nutzung der Projektergebnisse, um eine möglichst erfolgreiche und umfassendere Nutzung und Umsetzung der Ergebnisse sicherzustellen.

## 6. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Ergebnisse des ANICA-Projektes werden in diesem Kapitel dargestellt. Der Fokus liegt hier auf den Aufgaben, die von deutschen Partnern erledigt wurden. Ein Bericht mit den Ergebnissen aller Aufgaben (einschließlich derjenigen, die von nicht-deutschen Partnern durchgeführt wurden) wurde von Greco-Coppi et al. [34] in englischer Sprache veröffentlicht.

### 6.1. Prozessentwicklung (WP1)

#### 6.1.1. Integration in den Kalkprozess

Diese Aufgabe, die von **TUDA** durchgeführt wurde, umfasste die Entwicklung von Integrationskonzepten und die detaillierte Analyse des in die Kalkproduktion integrierten Prozesses. Diese Arbeit baute auf anderen Untersuchungen im Rahmen des ANICA-Projekts auf, wie z. B. der Pilotversuche des IHCaL unter Kalkbedingungen und der detaillierten Modellierung der Hauptkomponenten des IHCaL. Auf der Grundlage der Projektergebnisse wurde ein detailliertes Prozessmodell entwickelt und zur Analyse von CO<sub>2</sub>-Abscheidungskonzepten für zwei reale Kalkwerke – Kalkwerk Hönnetal (Deutschland) und Kalkwerk Thessaloniki (Griechenland) – unter Verwendung der IHCaL-Technologie verwendet. Ein Integrationskonzept bestand in der Nachrüstung eines bestehenden Kalkwerks am Ende des Prozesses (siehe Abbildung 4). Das andere Konzept beinhaltete die vollständige Integration des IHCaL-Verfahrens zur Herstellung von Kalk und zur Abscheidung des in der Brennkammer erzeugten CO<sub>2</sub>.

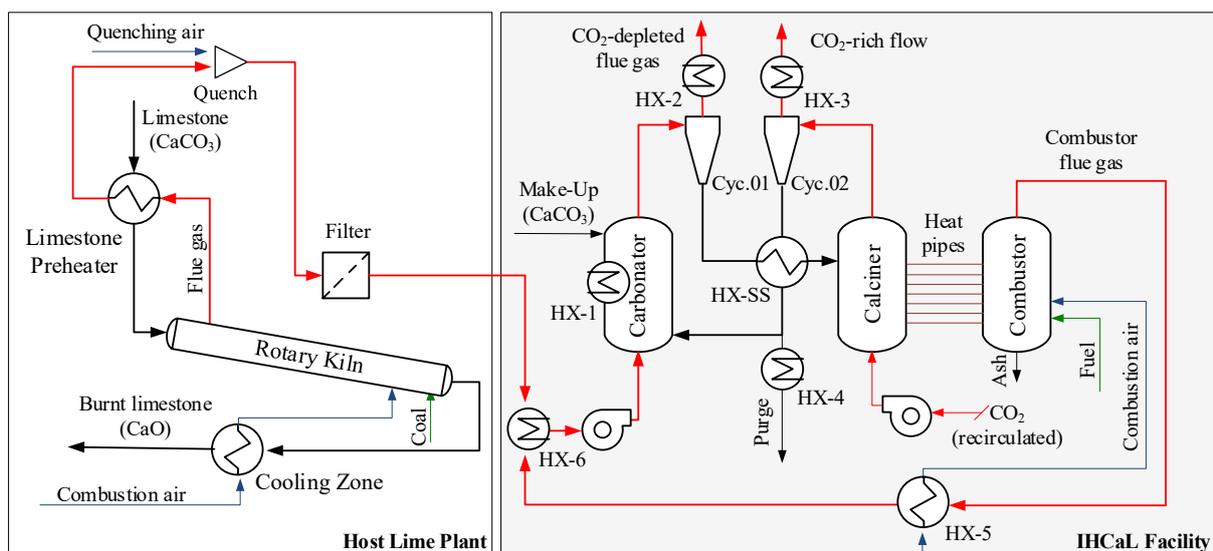


Abbildung 2. Tail-End IHCaL-Konfiguration für das Kalkwerk Hönnetal (LGE) in Deutschland aus [35].

Zunächst wurden einfache Modelle verwendet, um vorläufige Ergebnisse zu erhalten [32]. Anschließend wurden auf der Grundlage der im Rahmen des ANICA-Projekts gesammelten

Erfahrungen Berechnungen mit höherer Genauigkeit durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die ursprünglichen Schätzungen gültig sind, um qualitative Informationen über die Empfindlichkeit des Prozesses auf die Variation der wichtigsten Betriebsparameter zu erhalten.

In Anbetracht der wissenschaftlichen Fortschritte, die im Rahmen des ANICA-Projekts erzielt wurden, wird das Potenzial der Technologie nun besser verstanden. Es wurden sehr niedrige Werte für den spezifischen Primärenergieverbrauch pro vermiedenen  $\text{CO}_2$  (*SPECCA*) ermittelt. Die Ergebnisse liegen zwischen 0 und  $2,5 \text{ MJ}_{\text{LHV}}/\text{t}_{\text{CO}_2,\text{av}}$ , was eine sehr hohe Energieeffizienz im Vergleich zu anderen Prozessen für die gleiche Anwendung zeigt, z. B.  $7 \text{ MJ}_{\text{LHV}}/\text{t}_{\text{CO}_2,\text{av}}$  für die MEA-Wäsche und etwa  $3 \text{ MJ}_{\text{LHV}}/\text{t}_{\text{CO}_2,\text{av}}$  für das sauerstoffbefeuerte Carbonate-Looping [36]. Darüber hinaus hat die Technologie das Potenzial, negative Netto- $\text{CO}_2$ -Emissionen zu ermöglichen [35].

Es wurden verschiedene Optimierungsmöglichkeiten analysiert (siehe Abbildung 3). Darunter sind die voll integrierte Konfiguration mit niedrigen Zirkulationsraten und die Verbrennung von Ersatzbrennstoffen die Schlüsselmerkmale für eine effiziente  $\text{CO}_2$  Abscheidung im Kalksektor mit der IHCaL-Technologie. Diese Ansätze bedürfen noch weiterer Forschung, um die kommerzielle Anwendung der Technologie zu ermöglichen.

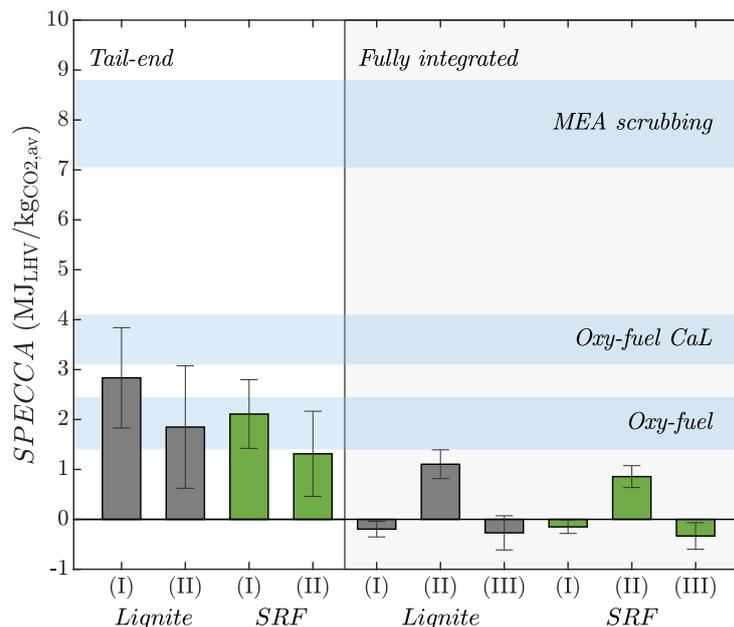


Abbildung 3. Primärenergieverbrauch (SPECCA) für verschiedene Wärmeintegrationskonzepte (I, II und III) bei Verwendung verschiedener Brennstoffe (Braunkohle und EBS) [32].

### 6.1.2. Charakterisierung von verbrauchtem Sorptionsmittel im Hinblick auf die Verwendung im Kalkprozess

Nach dem Kalzinator wurden von TUDA während des Pilotversuchs Feststoffproben aus der Umlaufschleuse entnommen, um deren Qualität für die Kalkherstellung zu bewerten. Die Analysen wurden in den Labors von LGE und CH hinsichtlich der chemischen und

physikalischen Eigenschaften des verwendeten Sorptionsmittels aus den Pilotversuchen im Hinblick auf die Verwendung in ihren Kalkanwendungen durchgeführt. Die verbrauchten Sorptionsmittel wurden durch Reaktivitätstest und Nasslöschverhalten gemäß EN 459-2 (Bestimmung der physikalisch-chemischen Parameter und der Neutralisationsfähigkeit von Kalkmilch) charakterisiert. Die Ergebnisse wurden im Hinblick auf das Potenzial für den Einsatz auf dem spezifischen Markt bewertet.

Griechischer Markt (CH): Alle vier Proben aus der ersten Kampagne lieferten ähnliche Ergebnisse und ergaben einen > 1 mm großen Siebrückstand im Bereich von 5,5-6 %. Ein Material dieser Granulometrie ist in der Praxis nur für die Versorgung der lokalen Aluminiumoxidindustrie in Griechenland geeignet. Dennoch zeigte es im Vergleich zum etablierten kommerziellen Produkt, das CH an die griechische Tonerde-Industrie liefert, eine günstige Leistung. Die Proben aus der zweiten Kampagne sind für die Verwendung als Produkt ungeeignet, da sie die Reaktivitätstests nicht bestanden und hohe Mengen an Karbonat aufwiesen. Außerdem wurde eine erhebliche Konzentration von Sandpartikeln festgestellt.

Deutscher Markt (LGE): Vier Proben aus dem Pilotversuch (siehe Abschnitt 6.2) erfüllten die "CL90"-Spezifikationen<sup>1</sup>. Diese Proben könnten daher in bestehenden Anwendungen für solche Branntkalksorten verwendet werden. Allerdings sind genauere Informationen über den Anteil dieser Proben am Gesamtmassenstrom im IHCaL-Prozess erforderlich, um die potenzielle Produktionskapazität zu überprüfen. Im Vergleich zum ursprünglichen Kalkstein wiesen alle Proben höhere SiO<sub>2</sub>-Werte auf (teils > 10 Gew.-%), was auf eine mögliche Verunreinigung des Sorptionsmittels hindeutet, höchstwahrscheinlich durch Bettmaterial aus der Verbrennungsanlage (SiO<sub>2</sub>-reicher Sand). Reaktivitätstests von Proben mit relativ hohen SiO<sub>2</sub>-, aber niedrigen CO<sub>2</sub>-Werten zeigten höhere *t*<sub>60</sub>-Zeiten und niedrigere Maximaltemperaturen aufgrund des "Verdünnungseffekts" des SiO<sub>2</sub>. Dies deutet darauf hin, dass die Branntkalkfraktion dieser Proben eine "weich gebrannte" Reaktivität aufweist.

### 6.1.3. Integration in den Zementprozess

**VDZ** hat gemeinsam mit **TKIS**, **TUDA**, **DYCK** und **CALIX** ein Design für die Integration des IHCaL-Verfahrens in den Klinkerbrennprozess entwickelt und es entsprechend der Prozesssimulationen sukzessiv angepasst. Ein Simulationsmodell wurde von **VDZ** für das neue Konzept für die Integration des IHCaL-Prozesses in den Zementklinkerbrennprozess entwickelt, das einen optimalen Betriebspunkt bezüglich des thermischen Energiebedarfs und CO<sub>2</sub>-Minderungspotentials zulässt, aber auch alle bauteiltechnischen Einschränkungen

---

<sup>1</sup> Die europäische Baukalknorm EN 459 definiert verschiedene Klassen von Branntkalken für den Einsatz im Bauwesen; die Klasse mit der höchsten Reinheit ("CL 90") muss unter anderem mindestens 90 Gew.-% "CaO + MgO" und höchstens 4 Gew.-% CO<sub>2</sub> aufweisen (EN 459-1).

berücksichtigt. Hierfür wurde das bestehende VDZ-Prozessmodell des Klinkerbrennprozesses um den vollständig integrierten IHCaL-Prozess erweitert. Eine detaillierte Beschreibung des Ausgangsmodells ist in Locher 2002 zu finden [37]. Die verwendete Referenzanlage basiert auf dem BAT-Standard (Best Available Technique), der im europäischen BREF-Dokument (Best Available Technique Reference) für die Herstellung von Zementklinker definiert ist [38]. Das Konzept soll einen effizienten und sicheren Betrieb ermöglichen. Aufgrund der wechselseitigen Abhängigkeit der Kreisläufe ist eine geeignete Prozesssteuerung von entscheidender Bedeutung, um Schwankungen im Prozess auszugleichen [39].

Beim IHCaL-Verfahren wird die Wärme für die Kalzinierungsreaktion über Wärmeröhre aus einer externen Brennkammer in den Kalzinator geleitet. Die CO<sub>2</sub>-haltigen Abgase aus der Verbrennung im herkömmlichen Drehrohrofen und der Brennkammer werden in den Carbonator geleitet. Dort wird das CO<sub>2</sub> aus dem Abgas bei 650 °C von CaO unter Bildung von CaCO<sub>3</sub> absorbiert. Die festen CaCO<sub>3</sub>-Partikel werden anschließend durch einen Zyklon aus dem Abgas abgeschieden und in den Kalzinator zurückgeführt. Dort wird das CO<sub>2</sub> bei Temperaturen von etwa ~ 920 °C wieder freigesetzt. Der resultierende konzentrierte CO<sub>2</sub>-Strom wird anschließend so gereinigt, dass es den Reinheitsanforderungen für den Transport- und Lagerungs-/Verwertungsprozess entspricht. Das regenerierte CaO wird in den Carbonator zurückgeführt, wodurch der Feststoffkreislauf geschlossen wird. Das Ausgangsmodell wurde um die drei Reaktoren, um einen Wärmeaustausch über die Wärmeröhre sowie diverse kleinere Wärmetauscher und Hilfsmodule ergänzt. Alle drei Reaktoren sind Wirbelschichtreaktoren. Ausführliche Informationen über Reaktoren, Wärmeröhre und das Gesamtkonzept sind in den Berichten D1.6, D3.3, D3.7, D3.8 und D5.3 zusammengefasst.

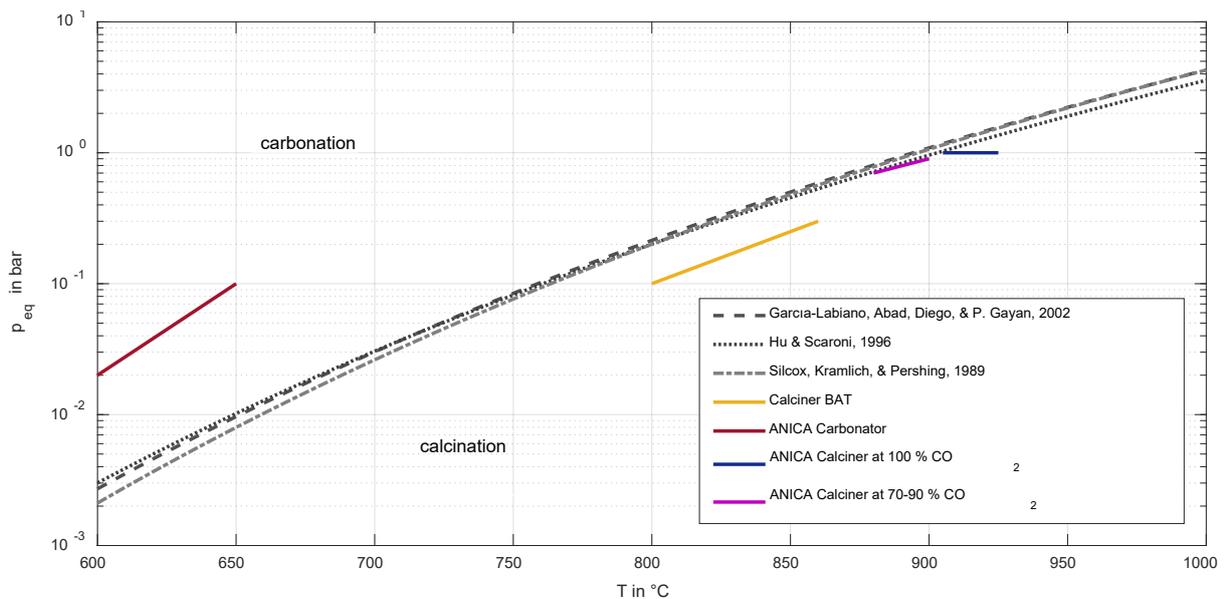


Abbildung 4. Gleichgewichtspartialdruck von CO<sub>2</sub> durch Phasenumwandlung von CaCO<sub>3</sub> zu CaO.

Zusätzlich wurde die Reaktionsdynamik der Kalzinierung im Kalzinator an den höheren CO<sub>2</sub>-Partialdruck angepasst. Der Gleichgewichtspartialdruck für die Phasenumwandlung von reinem CaCO<sub>3</sub> in CaO und CO<sub>2</sub> kann über die in Höftberger (2016) [40] diskutierte empirische Korrelation geschätzt werden. Wenn die Kalzinierung von reinem CaCO<sub>3</sub> in einer Atmosphäre mit 100 % CO<sub>2</sub> stattfindet, ist eine Temperatur von mehr als 920 °C erforderlich (Abbildung 4). Um sehr hohe Temperatur zu vermeiden (die über den erlaubten Temperaturen für die Wärmeröhre liegen), wird Wasserdampf zugegeben, um die CO<sub>2</sub>-Konzentration zu senken und den Wärmeübergang zu verbessern. Ein Gasmisch aus 30 % Wasserdampf und 70 % Kohlendioxid hat sich als optimale Bedingung herausgestellt und ermöglicht eine Kalzinierung bei 880-900 °C mit einem Kalzinierungsgrad von 97 % im Heißmehl, das in den Ofen gelangt. Ein Anteil von 40 % des Ausgangsgases des Kalzinators wird in den Kalzinator zurückgeführt, um genügend Gas für die Fluidisierung des Bettes bereitzustellen.

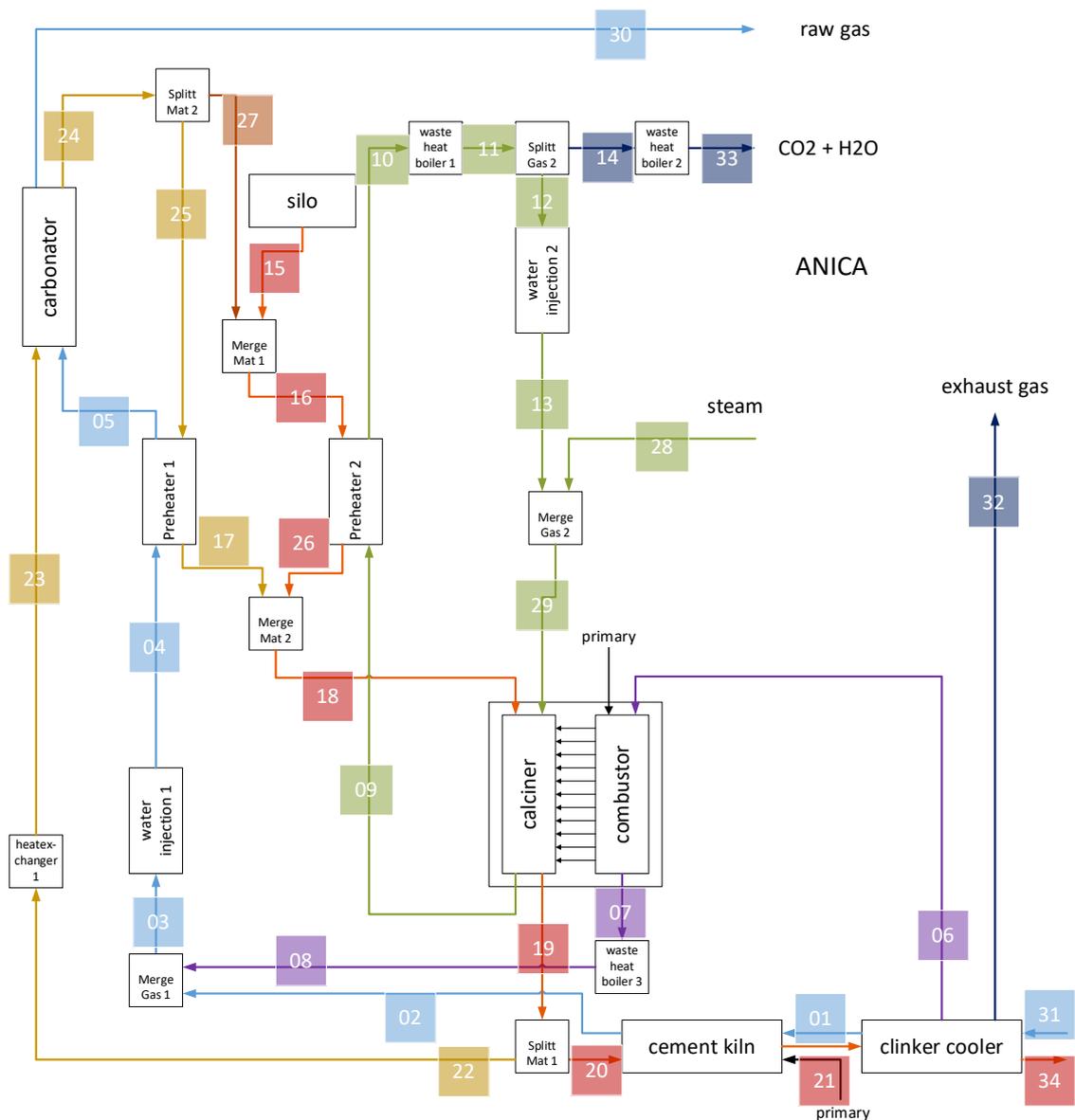


Abbildung 5. Flussdiagramm der voll integrierten IHCaL-Prozessanlage im VDZ-Prozessmodell

Aus einer Reihe von Simulationen wurde der optimale Prozess identifiziert, der einen minimalen Brennstoffbedarf in der Brennkammer und im Ofen und gleichzeitig die höchste Effizienz der CO<sub>2</sub>-Abscheidung abbildet. Bei der Optimierung mussten bestimmte technische Anforderungen berücksichtigt werden. Zu diesen Randbedingungen gehörte, dass die Temperatur der Tertiärluft (06) auf maximal 450 °C limitiert werden musste, was durch eine Erhöhung der Kühlluftmenge erreicht wurde. Ebenfalls die Temperatur des rezirkulierten Gases vor dem Kalzinator (29) durfte aus bauteiltechnischen Gründen 450 °C nicht überschreiten, was durch Abwärmerückgewinnungseinheiten und Wassereindüsung erreicht wurde. Der Kalzinator wurde über Wärmerohre indirekt auf 880 °C beheizt. Die Ergebnisse des ermittelten (lokal optimalen) Betriebspunkts sind in Tabelle 3 aufgeführt. In diesem Betriebspunkt wird der Gasstrom aus dem Calcinator (09) in den Vorwärmer 2 auf eine Temperatur von 257 °C abgekühlt, wodurch die Wassereindüsung 2 und der Abhitzekeessel 1 entbehrlich werden. Die beiden Abgasströme aus dem Ofen und der Brennkammer sind heiß genug und weisen ausreichend hohen Gasvolumen auf, so dass die Staubbelastung in Vorwärmer 1 niedrig ist. Somit muss der rezirkulierte Sorbentmassenstrom nach dem Karbonator (24) nicht aufgeteilt werden und kann vollständig in den Vorwärmer 1 geleitet werden.

Tabelle 3. Vergleich der Materialströme.

Parameter	Einheit	Referenzanlage	IHCaL Anlage
Produktion	kg/h	125,000.0	
Rohmehl	kg/h	200,000.0	
Rezirk. Sorbensmenge	kg/h	0	380,000.0
Ofenenergiebedarf	kJ/s	39,675.0	28,050.0
Energiebedarf, Brennkammer	kJ/s	64,800.0	215,640.0
Karbonator-Kühlbedarf	kJ/s	-	13,694.8
Abhitzekeessel 2	kJ/s	-	5,059.0
Abhitzekeessel 3	kJ/s	-	19,753.1
Wärmeaustausch über Wärmerohre	kJ/s	-	75,430.8
spez. Brennstoffverbrauch	kJ/kg <sub>clk</sub>	3,088	7,145
Energiemehrbedarf im Vergleich zur Referenzanlage	-	1.0	2.33
CO <sub>2</sub> in Vorwärmerabgas	kg/kg <sub>clk</sub>	0.61	0.26
CO <sub>2</sub> nach Abhitzekeessel 2	kg/kg <sub>clk</sub>	-	0.66
Gesamte CO <sub>2</sub> -Menge	kg/kg <sub>clk</sub>	0.61	0.93
Zusätzlich produzierte CO <sub>2</sub>	%	-	53.28
Abtrennrage im Karbonator	%	-	72

Die Ergebnisse des ermittelten (lokal optimalen) Betriebspunktes sind in der Tabelle 3 aufgeführt. Die Tabelle vergleicht die wichtigsten Parameter der Referenzanlage und des IHCaL-Prozesskonzepts. Beide Anlagen produzieren 125 000 kg/h Klinker und verarbeiten 200 000 kg/h Rohmehl. In der IHCaL-Anlage werden 380 000 kg/h Sorbens zwischen Kalzinator und Karbonisator rezirkuliert, was fast dem doppelten Rohmehl entspricht. Da die Kalzinierung in einer aufkonzentrierten CO<sub>2</sub>-Atmosphäre und einhergehend damit bei höheren Temperaturen erfolgt, gelangt das Rohmehl mit einer höheren Enthalpie und bereits fortgeschrittener Klinkerbildung in den Drehrohrofen. Folglich wird im Drehrohrofen 30 % weniger Brennstoff benötigt. In der Brennkammer des Kalzinators hingegen wird im Vergleich zum Referenzkalzinator die 3,3-fache Menge an Brennstoff benötigt, da eine größere Menge an Material (Rohmehl + Sorbens) auf 880 °C erhitzt werden muss. Außerdem ist für die indirekte Beheizung ein Temperaturgradient zwischen Brennkammer und Kalzinator erforderlich, um insgesamt 75 431 kJ/s Wärme über die Wärmeröhre zu übertragen.

Insgesamt erzeugt die IHCaL-Anlage 53,28 % mehr CO<sub>2</sub> als die Referenzanlage. Die Abscheidungsrate ist auf 72 % begrenzt. Eine Erhöhung der Abscheidungsrate erfordert mehr rezirkulierten Sorbens und folglich mehr Brennstoff in der Brennkammer. Da die Brennstoffmenge maximal so weit erhöht werden kann, wie es die maximale Sauerstoffzufuhr zulässt, erlaubt dieses Prozesslayout mit den notwendigen technischen Anforderungen und Brennstoffspezifikationen keine höhere Abscheidungsrate. Eine detailliertere Diskussion der Ergebnisse ist im Bericht D1.6 [39] zu finden. Der CO<sub>2</sub>-reiche Abgasstrom wird auf 80,7 (feucht) Vol.-% aufkonzentriert und muss in nachfolgenden Schritten weiter aufgereinigt werden. Insbesondere muss der Wasserdampf (10 Vol.-%) auskondensiert werden. Im emittierten Rohgas verbleiben 0,26 kg CO<sub>2</sub> pro kg Klinker. Dies entspricht 32 887 kg/h CO<sub>2</sub> bzw. 43 % der in der Referenzanlage emittierten CO<sub>2</sub>-Menge. Aufgrund der technischen Anforderungen einiger Anlagen werden an verschiedenen Stellen des IHCaL-Prozesses Gasströme gekühlt. Im Karbonator muss die Temperatur konstant zwischen 550 und 650 °C gehalten werden. Da die Karbonisierungsreaktion exotherm ist, muss der Karbonator ebenfalls kontinuierlich gekühlt werden. Die Kühlung wird durch Wasserkühlung um den Reaktormantel mit Dampferzeugung realisiert. Insgesamt werden dem Karbonator 13 695 kJ/s entzogen. Den Abhitzekeßeln 2 und 3 werden 5 059 kJ/s und 19 753 kJ/s entzogen. Diese Wärme kann zur Stromerzeugung genutzt werden.

#### **6.1.4. Charakterisierung von verbrauchtem Sorptionsmittel im Hinblick auf die Verwendung im Zementprozess**

DYCK führte mehrere Forschungsarbeiten durch, um die Möglichkeit der Verwendung von Purge aus dem IHCaL-Prozess als Ausgangsmaterial für die Herstellung von gewöhnlichem Portlandzement (OPC) zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Proben von **TUDA** aus Pilotversuchen genommen und von DYCK untersucht, mit dem Ziel, sie im Klinkerbrennprozess

wieder zu verwenden. **VDZ** begleitete beratend die Charakterisierung mit seinem Fachwissen auf dem Gebiet der Zement- und Klinkerherstellung.

Aus den Analyseergebnissen lässt sich aufgrund der begrenzten Anzahl von Proben aus Pilotversuchen keine eindeutige Aussage zur Verwendung des deaktivierten Sorptionsmittels in Zementklinker ableiten. Die Ergebnisse der durchgeführten XRD-Analyse der Phasenbildung (für die während der ersten Testkampagne entnommenen Proben) zeigten, dass die Qualität dieser Materialien ausreichend sein könnte. Eine zuverlässige Charakterisierung des Sorptionsmittels erfordert die Entnahme einer signifikanten Menge an nicht kontaminiertem Material aus dem Prozess. Da keine Pilotversuche mit Zementrohmehl durchgeführt werden konnten, war für die Bewertung des verwendeten Sorptionsmittels kein gereinigtes Mehl verfügbar.

#### **6.1.5. Experimente mit Zementrohmehl**

Die **FAU** hat zusätzlich zu den geplanten Wasserdampf-Versuchen, Versuche mit Zementrohmehl und den durch **TYKS** bereitgestellten Zementpellets im Batch-Kalziner durchgeführt, bei welchen Herausforderungen auftraten wodurch sich das neue Arbeitspaket 1.5 mit den vier Fragestellungen ergeben haben:

1. Geringe Reaktivität von Zementrohmehl bei der Karbonisierung im Vergleich zu Kalk
2. Schlechte Fluidisierung aufgrund der breiten Partikelgrößenverteilung
3. Bildung von Agglomeraten
4. Phasenbildung, die auch die spätere Produktqualität beeinflusst

Alle Versuche erfolgten mit Zementrohmehl von Dyckerhoff mit der Partikelgröße von 1-350 µm wobei 50 % kleiner als 21 µm sind und mit Zementpellets von TYKS mit der Partikelgröße zwischen 1-3,4 mm.

##### 1. Reaktivitätsuntersuchungen

Die Reaktivität wurde in Zyklen Versuchen (Kalzinierung und Karbonisierung) im TGA-Maßstab mit 60 mg Probe durchgeführt. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Versuche bei verschiedenen Bedingungen dargestellt. Die Karbonisierung erfolgte jeweils bei 650 °C und 15 min Haltezeit.

Tabelle 4. Versuchsbedingungen und Ergebnisse der zyklischen TGA-Versuche

Messung	Kalzinierungstemperatur [°C]	Verweilzeit Kalzinierung [min]	Umsatz Kalzinierung [%]	Umsatz Karbonisierung Erster Zyklus [%]	Durchschnittlicher Karbonisierungsumsatz nach 10 Zyklen [%]
1	900	5	47	6	7
2	900	15	70	20	16
3	930	1	87	25	15
4	930	5	92	28	15
5	940	1	90	33	22
6	940	5	95	31	19
7	940	15	94	32	21

Aus den Versuchen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Die größten Umsätze bei der Kalzinierung und Karbonisierung können bei den höchsten Temperaturen erzielt werden. Vermutlich ist dies auf die Verfügbarkeit von freiem Kalk zurückzuführen. Der bei niedrigeren Temperaturen gebildete Kalk reagiert wahrscheinlich direkt mit Quarz zu Belit. Verweilzeiten von 15 Minuten haben keinen negativen Einfluss auf die Karbonisierungsreaktion. Die Kalzinierungstemperatur hat den größten Einfluss auf die Kalzinierung und die Karbonisierungsumsätze. Bei Wirbelschichtbedingungen, insbesondere beim Aufheizen und der Verweilzeit, lässt sich eine Phasenbildung nicht vermeiden. Es scheint, dass die Kalzinierungsreaktion und die Freikalkverfügbarkeit hohe Temperaturen und Zeit benötigen. Was die Zyklenstabilität betrifft, so ist nach 10 Zyklen ein Rückgang der Umsatzrate um etwa 15-20 % festzustellen. Reaktivitätstests ergaben akzeptable Umsätze während der Kalzinierung und Karbonisierung. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass eine Kalzinierung bei 930 °C und einer Verweilzeit von 1 Minute ausreichend ist.

## 2. Fluidisierung

Zur Untersuchung des Fluidisierungsverhalten wurden mehrfach Fluidisierungskurven aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 dargestellt.

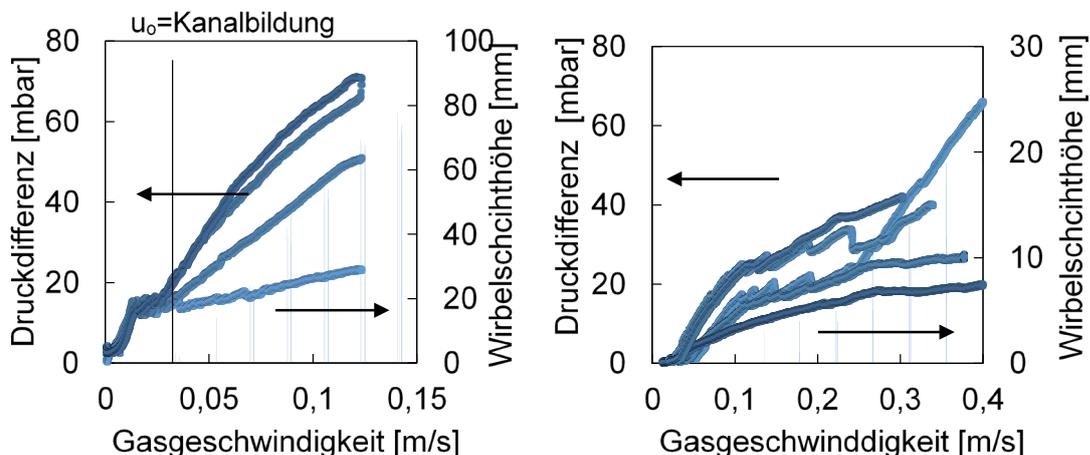


Abbildung 6. Fluidisierungsverhalten für (l) Zementrohmehl und (r) Zementpellets. Jeder Kurvenverlauf stellt einen Versuch mit demselben Material dar.

Aus Abbildung 6 ist ersichtlich, dass für beide Materialien die gleichen Versuche zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Für Zementrohmehl kann eine minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit von 0,015 m/s ermittelt werden, wobei es dort zunächst zu einer Kanalbildung kommt. Für eine Fluidisierung des gesamten Materials muss die Gasgeschwindigkeit  $u$  deutlich über der Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_0$  liegen, was dann zu einem erheblichen Materialaustrag führt. Für Zementpellets konnte aufgrund einer sehr breiten Korngrößenverteilung keine genaue Mindestfluidisierung ermittelt werden. Es kommt zu einer Teilfluidisierung der kleineren Fraktion und bei einer weiteren Erhöhung der Fluidisierungsgeschwindigkeit zu einem Partikelaustrag.

### 3. Agglomeration

Das Agglomerationsverhalten wurde für beide Materialien: Zementrohmehl und Zementpellets untersucht. Dazu wurde jeweils ein Versuch in einer kleinskaligen Wirbelschicht mit Differenzdruckaufnahme durchgeführt und mit  $u/u_0=2$  fluidisiert und auf 950 °C hochgeheizt. Für beide Versuche ist zunächst ein sinkender Druckverlauf mit steigender Temperatur zu erkennen. Bei den Zementpellets kommt es ab einer Temperatur von 820 °C zu einem Druckanstieg, was für Agglomeration spricht. Beim Zementrohmehl konnte kein Druckanstieg erkannt werden, jedoch Materialaustrag von 50-70 %. Bei Versuchen mit geringerer Fluidisierung kommt es zur Kanalbildung.

Für das Material Zementrohmehl wurden weitere Versuche durchgeführt, um zu untersuchen, inwieweit die Wirbelschicht die Phasenbildung beeinflusst, da die Grobkörnigere Fraktion die härteren Bestandteile des Zementrohmehls wie Eisen enthält und die kleinere Fraktion Bestandteile, wie Kalkstein. Durch die Wirbelschicht kann es somit zu einem Austrag der feineren Fraktion, wodurch die Phasenbildung beeinflusst sein kann.

### 4. Phasenzusammensetzung

Zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung wurden zyklische Wirbelschichtversuche in der kleinskaligen Wirbelschicht, in welcher bereits die Agglomerationsversuche durchgeführt wurden, durchgeführt und anschließend von Dyckerhoff mittels X-Ray Analyse untersucht. Es wurden Proben beim Hochheizen und jeweils nach der Kalzinierung und Karbonisierung genommen. In Abbildung 7 sind die Ergebnisse der Phasenuntersuchung beim Hochheizen dargestellt und in Abbildung 8 die Versuche nach den Kalzinierungs- und Karbonisierungszyklen.

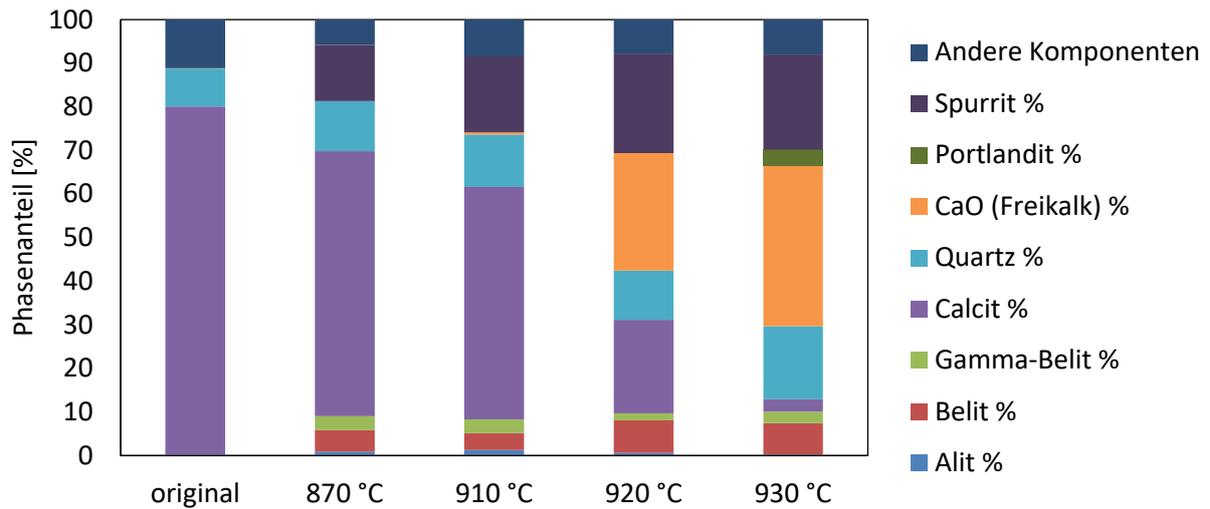


Abbildung 7. Phasenbildung während dem Hochheizprozess von Zementrohmehl.

Aus den Ergebnissen werden die folgenden Erkenntnisse und Schlussfolgerungen gezogen. Freikalk ist ab einer Temperatur von 920 °C verfügbar und die  $\gamma$ -Belitbildung beginnt bereits ab Temperaturen von 870 °C, was die These weiter unterstützt, dass sich aus dem unterhalb von 900 °C gebildeten freien Kalk sofort eine Belitphase bildet. Dies macht auch deutlich, dass die Belitbildung in der Wirbelschicht nicht zu vermeiden ist. Der Belitgehalt liegt bei 8-10 %. Darüber hinaus bildet sich Spurrhit. Der Anteil steigt von 13 % bei 870 °C auf 22 % in einem Temperaturbereich von 920-930 °C. Während und nach der Kalzinierung unter den beschriebenen Bedingungen sind 30 % freier Kalk, aber auch 10 % Calcit vorhanden. Nur ein geringer Anteil an  $\gamma$ -Belit (der einen negativen Einfluss auf die Zementqualität hat) ist vorhanden. Aus den Karbonisierungsversuchen lässt sich schließen, dass der Belitgehalt von 10 % erhalten bleibt und es zu keiner weiteren signifikanten Zunahme des Belits kommt. Der Kalksteingehalt steigt um 12 % und der Freikalkgehalt sinkt, was den Erwartungen entspricht.

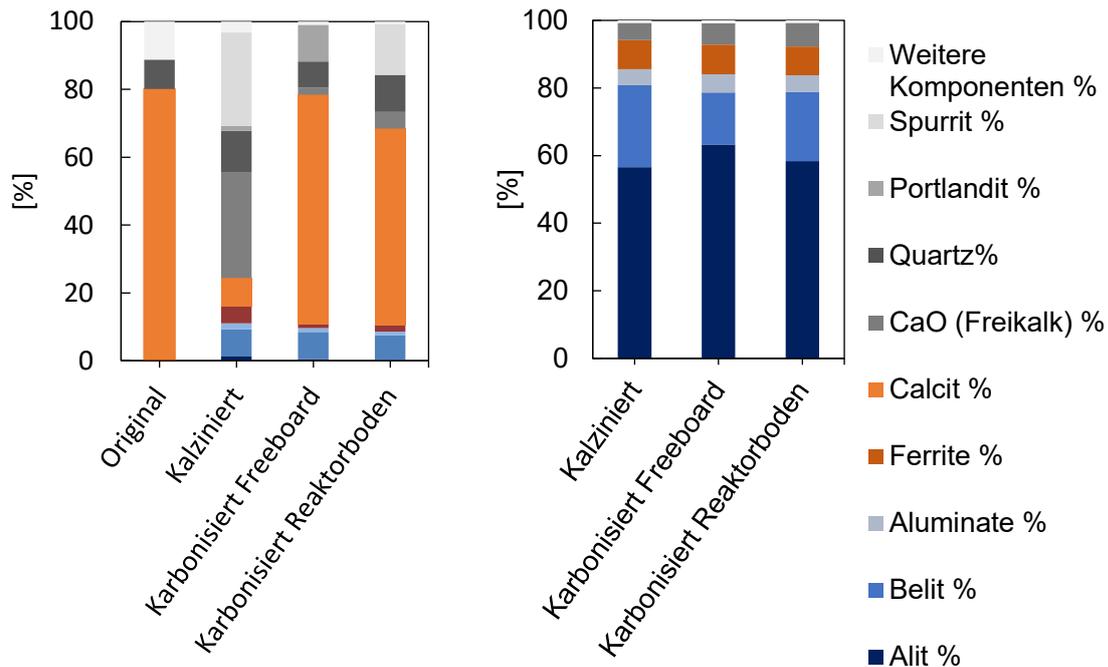


Abbildung 8. Phasenzusammensetzung eines ursprünglichen, kalzinierten, karbonisierten (im Freeboard und am Reaktorboden gesammelten) Materials nach der beschriebenen Versuchsdurchführung und nach 45-minütigem Brennen bei 1450 °C im Labormaßstab.

Generell kann man sagen, dass der Kalk bzw. Calcit mit der Kalzinierungs- und Karbonisierungsreaktion zu- oder abnimmt. Die Bildung der Klinkerphasen (Alit, Belit, Aluminat, Ferrit) beginnt bereits während der Kalzinierungs- und Karbonisierungsreaktion. Die Bildung von Belit und Spurririt vermindert die Umwandlungsrate und die Reaktivität des Zementrohmaterials im IHCaL-Verfahren. Darüber hinaus wurden unerwartete Phasen wie Portlandit und Spurririt entdeckt. Der nächste Schritt der Untersuchungen bestand darin, die Verbindung zur Produktqualität herzustellen. Es ergaben sich folgende Fragen. Wird sich Spurririt bei Temperaturen über 950 °C wieder zersetzen und führt dies zu einer größeren Belit- oder Freikalkverfügbarkeit? Dies führt zur nächsten wichtigen Frage. Wird ein solcher vorbehandeltes Zement den Qualitätsanforderungen der Zementindustrie genügen? Um zu sehen, wie sich vorbehandeltes Zementrohmehl auf die Produktqualität auswirkt, mischte Dyckerhoff 75 % ursprüngliches Zementrohmehl mit 25 % des vorbehandelten Rohmeihls - wie zuvor beschrieben -, brannte es bei 1450 °C für 45 min im Labormaßstab und führte erneut eine Röntgenanalyse durch. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 (r) dargestellt.

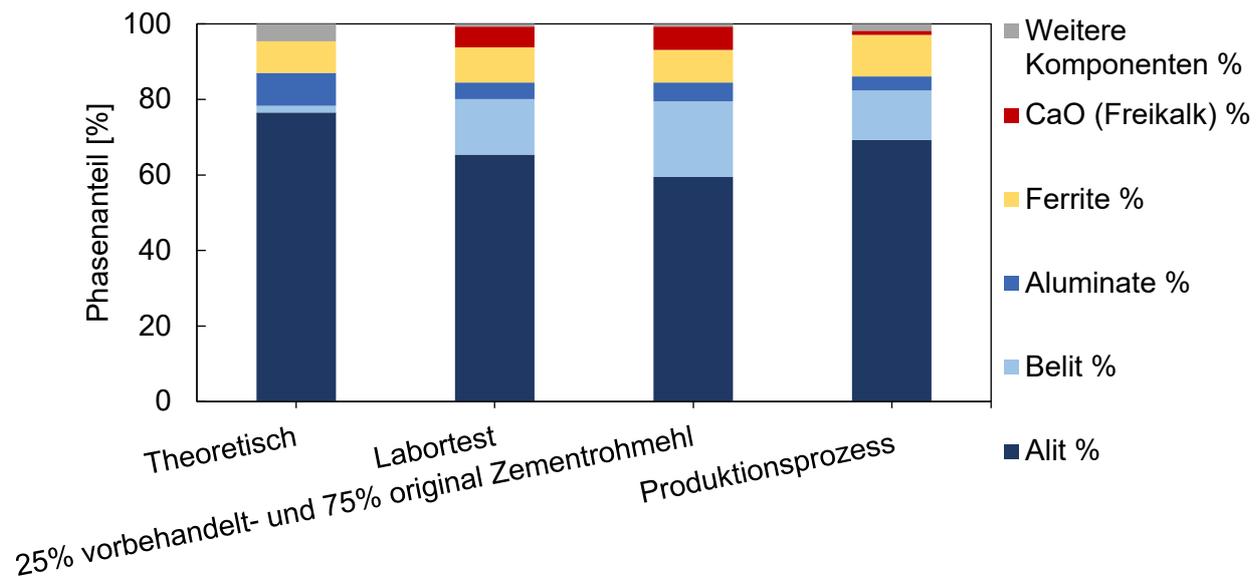


Abbildung 9. Zusammensetzung des Rohmehls nach der Vorbehandlung durch Kalzinierung und Karbonisierung und nach dem Brennen des Klinkers

Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass sich Quarz, Portlandit und Spurrhit bei hohen Temperaturen wieder zersetzen oder weiter reagieren. Darüber hinaus ist jedoch ein Freikalkgehalt von 5-7 % vorhanden. Außerdem nimmt der Anteil der Klinkerphasen (Alit, Belit, Aluminat, Ferrit) weiter zu. Zur Einordnung der Ergebnisse wurde eine theoretische Berechnung durchgeführt, 100 % ursprüngliches Rohmehl durchlief den Prozess und die Phasenzusammensetzung des Produktionsprozesses sind in Abbildung 9 dargestellt.

#### Fact-Sage Gleichgewichts-Simulationen

Es wurden Fact-Sage Simulationen mit verschiedene Zementrohmehl durchgeführt. Die Fact-Sage-Berechnungen zeigen, dass bei allen Rohmehlen die Belitbildung bei 720 °C beginnt, also weit unterhalb der Kalzinierungsreaktion, die bei 890 °C einsetzt. Es ist auch zu erkennen, dass der Anteil an Calcit ab 480 °C abnimmt. Daraus lässt sich schließen, dass der gebildete freie Kalk für die Phasenbildung zur Verfügung steht. Von den anfänglichen 69 % bis 83 % Calcit sind nur 7 % für die Bildung von freiem Kalk verfügbar. Dies bedeutet, dass der Umsatz der Kalzinierungsreaktion mit zunehmender Versuchsdauer aufgrund der flachen Temperaturkurven der zyklischen Versuche weiter abnimmt, da sich Belit und andere C-haltige Phasen bereits bei niedrigeren Temperaturen an Freikalk bilden. Da die Belitbildung langsamer abläuft als die Kalzinierungsreaktion, kann diesem Effekt mit der Schnellkalzinierung entgegengewirkt werden. Durch schnelles Erhitzen des Zementrohmehl verkürzt man den Bereich, in dem die Temperatur hoch genug für die Belitbildung, aber zu kalt für die Kalzinierungsreaktion ist. Da die Berechnungen den Gleichgewichtszustand simulieren, können sie nicht die in den einzelnen Versuchen erzeugte Zementrohmehlzusammensetzung darstellen.

## Zusammenfassend

Bei den ersten Inbetriebnahmeversuchen des Batch-Kalziniers wurden Zementpellets und Zementrohmehl für die Kalzinierung getestet. Es traten Agglomerationen auf und es konnte keine Karbonisierung durchgeführt werden, wofür die Phasenbildung des Zementrohmehls verantwortlich gemacht werden konnte. Die FAU untersuchte die Herausforderungen in Zusammenarbeit mit dem ANICA-Konsortium. Mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) konnten geeignete Parameter für die Kalzinierung ermittelt werden, um eine spätere Karbonisierung zu ermöglichen. Bei 900 °C wurde festgestellt, dass die Kalzinierungszeit nicht ausreicht, sondern erst oberhalb von 930 °C eine nennenswerte Menge an freiem Kalk auftritt; jenseits dieser Temperatur hat sich eine Verweilzeit von einer Minute als ausreichend erwiesen. Fluidisierungsversuche haben gezeigt, dass weder das Zementrohmehl noch die Pellets ohne großen Materialaustrag fluidisiert werden können. Außerdem haben Agglomerationsversuche gezeigt, dass Zementrohmehl keine Agglomeration aufweist, während bei den Zementpellets Agglomeration auftritt. Um die genauen Ursachen zu verstehen, ist es notwendig, genauer zu untersuchen, unter welchen Bedingungen Agglomeration auftritt, zum Beispiel mit einer Methode zur Agglomerationsfrüherkennung. Es wurden Fact-Sage-Gleichgewichtssimulationen durchgeführt, die zeigen, dass die Bildung von Belit unvermeidbar ist, wenn ein Freikalkgehalt vorhanden sein soll. Durch Phasenanalysen konnte gezeigt werden, dass der Freikalkgehalt durch die Phasenbildung im Vergleich zu Kalkstein begrenzt ist und insbesondere der Nachweis von Belit erbracht werden konnte. Neben Belit kann auch Spurrhit als "freikalknehmende" Phase gefunden werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Zementrohmehl, das im Carbonat-Looping mit einer Beimischung von 75 % unbehandeltem Zementrohmehl eingesetzt wird, den Anforderungen der Zementindustrie an eine ausreichende Produktqualität entspricht. Im Rahmen der Aufgabe 1.5 wurden erste Erkenntnisse über das Verhalten von Zementrohmehl im Carbonate-Looping-Prozess gesammelt. Generell lässt sich bei der Kalzinierung ein Betriebspunkt finden, bei dem das Zementrohmehl anschließend genügend freien Kalk für die anschließende Karbonisierung liefert. Zementrohmehl kann fluidisiert werden, allerdings nur mit einem großen Materialaustrag; hier sollten Lösungen zur Partikelrückführung entwickelt werden.

## **6.2. Pilotversuche (WP2)**

Ziel dieses Arbeitspakets war es, die IHCaL-Technologie auf die nächste Reifestufe zu bringen, indem die Technologie in einer realen Umgebung für Zement- und Kalkanwendungen demonstriert wurde. Dies wurde von **TUDA** durch Tests in einer aufgerüsteten 300-kW<sub>th</sub>-Pilotanlage mit echtem Rauchgas erreicht (siehe Abbildung 10. Illustration der 300 kW<sub>th</sub> IHCaL-Pilotanlage an der TUDA aus [34]: Foto (a) und Flussdiagramm (b)). Die Ergebnisse der Pilotversuchen wurden von Hoffman et al. Veröffentlicht [41].

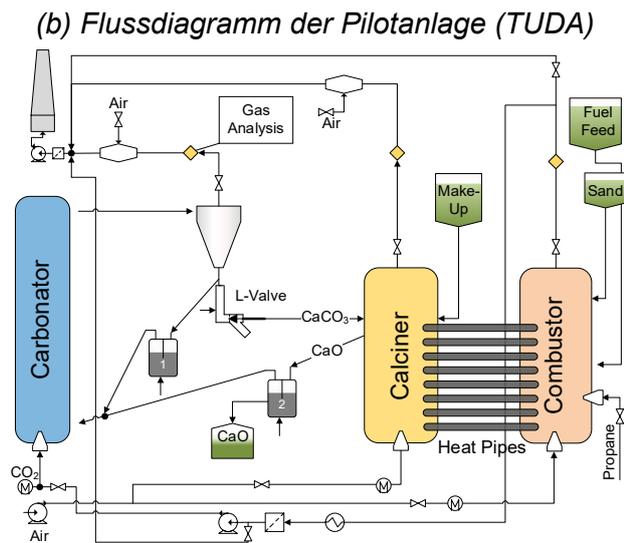
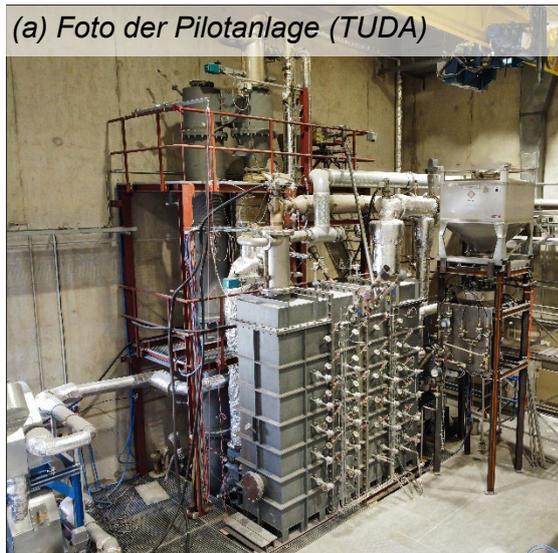


Abbildung 10. Illustration der 300 kW<sub>th</sub> IHCaL-Pilotanlage an der TUDA aus [34]: Foto (a) und Flussdiagramm (b).

### 6.2.1. Erweiterungen der Pilotanlage

Im Rahmen dieser Aufgabe wurden ein Rauchgasweg (Kanäle, Wärmetauscher, Filter und Gebläse) von der Verbrennungsanlage zum Karbonator und ein System zur Beschickung der Verbrennungsanlage mit festen Brennstoffen entworfen und installiert. Das Beschickungssystem ermöglichte den IHCaL-Betrieb mit Braunkohle und Ersatzbrennstoffen (RDF) in der Pilotanlage. Außerdem wurden zusätzliche Probenahme- und Messgeräte (Drucksensoren, Thermoelemente und Gasanalysatoren) zur Verbesserung der Betriebsfähigkeit und der Datenerfassung installiert. Diese Aufgabe litt unter den Schwierigkeiten, die durch die COVID-19-Pandemie und die Engpässe in den weltweiten Lieferketten verursacht wurden, was zu einer Verzögerung des gesamten Projekts von etwa 12 Monaten führte.

### 6.2.2. Pilotversuche unter Kalkwerkbedingungen

Während des ersten Pilotversuchs wurde die IHCaL-Versuchsanlage an der TUDA 10 Tage lang mit der neuen Anlagenanordnung betrieben. Der neue Rauchgasweg wurde erfolgreich in Betrieb genommen und echtes, mit CO<sub>2</sub> angereichertes Rauchgas in den Karbonator eingeleitet. Die Betriebsbedingungen wurden gemäß einer hochintegrierten Lösung festgelegt, die auf den Ergebnissen der Prozessentwicklung [42] beruht. Als Sorptionsmittel wurde natürlicher Kalkstein von LGE mit einem mittleren Partikeldurchmesser von  $d_{p,m} = 180 \mu\text{m}$  verwendet.

Während dieses Betriebszeitraums wurden CO<sub>2</sub>-Abscheidungsraten im Karbonator ( $E_{carb}$ ) von bis zu 90 % erreicht und etwa 60 Feststoffproben gesammelt. Sechs der Proben wurden für weitere Analysen durch die LGE ausgewählt, und zwar hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung

mittels Lasergranulometrie, der chemischen Zusammensetzung ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ , Asche) mittels Röntgenfluoreszenz und Beugung, der spezifischen Oberfläche mittels BET-Methode und der Porosität mittels BJH-Methode. Darüber hinaus wurde das beprobte Material zur weiteren Charakterisierung im Hinblick auf seine Verwendung im Kalkherstellungsprozess an die LGE und CH gesandt. Über 10 Tonnen Sorptionsmittel wurden aus dem System gespült. In der ersten Hälfte der Testkampagne wurden hohe Entrainmentraten beobachtet. Nach einer Erhöhung der Nachspeisungsrate wurde die Hydrodynamik der gekoppelten Wirbelschichtreaktoren verbessert. Es wurde ein stabiler Betrieb von etwa 48 Stunden erreicht.

Nach der Kampagne untersuchten **TUDA** und **FAU** gemeinsam die Wärmerohre auf Verformungen oder Schäden. Bei einigen wenigen Wärmerohren wurden erhebliche Verformungen festgestellt, die durch kurzzeitige (bis zu 2 min) erhöhte Temperaturen in der Brennkammer ( $> 1000\text{ °C}$ ) verursacht worden sein könnten.

Ein beispielhafter Zeitraum von 20 Stunden während der Fluidisierung des Karbonators mit Rauchgas, das in der Brennkammer aus der Propanfeuerung erzeugt wurde, ist in Abbildung 11 dargestellt. Während des dargestellten Zeitraums wurde SP1 erreicht, während die Brennstoffzufuhr zur Brennkammer etwa  $360\text{ kW}_{\text{th}}$  betrug. Während dieses Zeitraums wurden in allen drei Reaktoren konstante Temperaturen erreicht, insbesondere im Karbonator, wie in Abbildung 11a dargestellt. Zu Beginn des Zeitraums lagen die Temperaturen im Karbonator unter  $550\text{ °C}$ . Diese niedrigen Temperaturen wurden durch eine Verstopfung im Sorptionsmittelzufuhrsystem verursacht, die mit einer Abnahme des spezifischen Inventars des Karbonators korrelierte (Abbildung 11b). Dies führte zu einer reduzierten  $\text{CO}_2$ -Absorption, wie durch  $E_{\text{Carb}}$  in Abbildung 11b dargestellt. Sobald ein ausreichender Make-up-Strom konstant gehalten wurde, um die Verluste an Sorptionsmittel durch Spülung und Zyklone auszugleichen (nach 1 Stunde), stieg die Temperatur im Karbonator aufgrund einer erhöhten Feststoffzirkulation an. Nach zwei Stunden ist dieser Effekt auch im Inventar des Karbonators sichtbar, wie in Abbildung 11b dargestellt. Das Inventar und damit der Druckverlauf des Kalzinators und der Brennkammer wurden während des gesamten dargestellten Zeitraums unter konstanten Bedingungen betrieben. Die Trendkurve des Inventars des Karbonators zeigt ein sinusförmiges Verhalten, was sich durch die hohe Austragungsmenge der dem System chargenweise zugeführten Nachspeisung erklären lässt. Aufgrund einer Störung des kontinuierlichen Nachspeisesystems wurde der frische Kalkstein manuell und chargenweise dem Kalzinator zugeführt. Die lokalen Maxima in der Trendkurve entsprechen einem Chargenbeschickungspunkt. Im Durchschnitt zeigt der Trend jedoch ein stabiles Verhalten, das 5 Stunden lang um  $400\text{ kg/m}^2$  schwankt, was durch die geringe Auswirkung dieser Schwankungen auf den Wirkungsgrad des Karbonators unterstützt werden kann. Während dieses Zeitraums wurde ein Karbonatorwirkungsgrad von etwa 75 % erreicht. Die Eintrittskonzentration in den Karbonator lag bei 11 Vol-%. Wirkungsgrad und Inventar zeigen

nach 8 h einen signifikanten Anstieg, da die Probenahme des dargestellten Sollwerts begann. Während des dargestellten Zeitraums lag das spezifische Inventar im Karbonator unter  $500 \text{ kg/m}^3$ , was zu einem geringen Austrag aus dem Karbonator führte. Dies entspricht einer geringeren Menge an Feststoffpartikeln in den Kupplungsvorrichtungen. Das Kegelventil wurde geschlossen, was zu einer Verringerung der globalen Zirkulation und damit zu einem Rückgang der Effizienz des Karbonators führte.

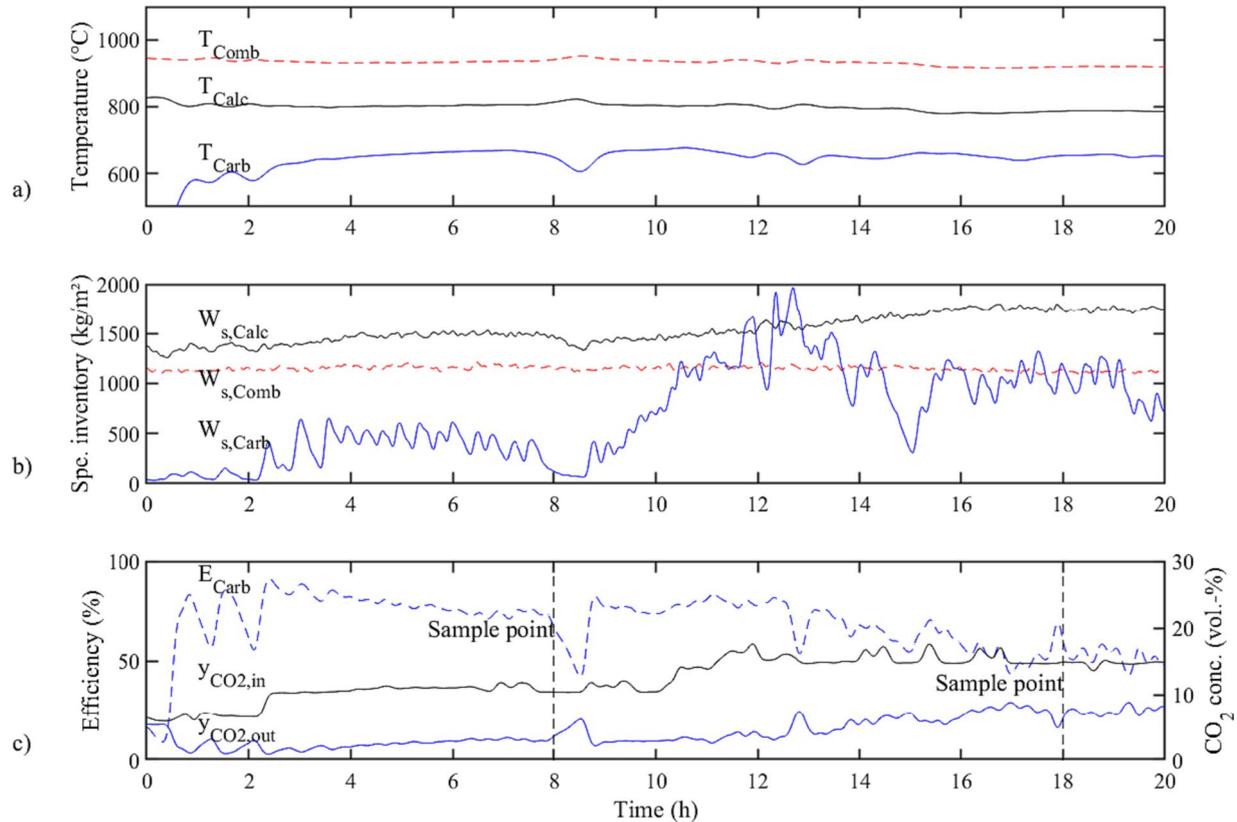


Abbildung 11. Langfristige Betriebspunkte: a) mittlere Temperatur ( $T$ ) in jedem Reaktor b) spezifisches Inventar ( $W_s$ ) jedes Reaktors c) Karbonatorseffizienz ( $E_{carb}$ ), Karbonator  $\text{CO}_2$ -Konzentration am Einlass ( $y_{\text{CO}_2,\text{in}}$ ), am Auslass ( $y_{\text{CO}_2,\text{out}}$ ) und Angabe der Probenahmestellen [41].

Nach 10 Stunden wurde die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Karbonator auf 15 Vol-% erhöht, während gleichzeitig die Menge der Nachspeisung erhöht wurde. Wie in Abbildung 11 dargestellt, war die maximale kontinuierliche Nachspeisungsrate zu niedrig, um die Abscheidungsrate bei 80 % zu halten. Ein weiterer Grund für die niedrige Effizienz des Karbonators könnte das Vorhandensein von inertem Material (z. B.  $\text{SiO}_2$  oder Asche) im Sorptionsmittelkreislauf sein. Erste Laboranalysen ergaben, dass dieses Material durch Leckagen aus der Verbrennungsanlage in den Kalzinator gelangt sein könnte. Der Abscheidegrad schwankte 4 Stunden lang um 60 %. Am Ende der angegebenen Zeit wurde eine weitere Reihe von Feststoffproben entnommen. Im Karbonator war genügend Material vorhanden, so dass sich eine ausreichende

Menge an Material im L-Ventil befand. Das Probenahmeverfahren verursachte keine Schwankungen in der Hydrodynamik der Reaktoren.

### 6.2.3. Pilotversuch zur Nachrüstung in einem Zementwerk

Die IHCaL-Testanlage an der **TUDA** wurde 9 Tage lang mit einer neuen Anlagenkonfiguration betrieben, die auf industrielle Bedingungen für die CO<sub>2</sub> Abscheidung aus typischen Zementwerken abzielt. Als Sorptionsmittel wurde Kalkstein von LGE mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $d_{p,m} = 450 \mu\text{m}$  verwendet. Durch die Verwendung dieses größeren Materials wurde die Hydrodynamik erheblich verbessert und ein stabilerer Feststoffkreislauf erreicht.

Das System zur Beschickung mit festen Brennstoffen wurde erfolgreich in Betrieb genommen, und es wurden 48 Betriebsstunden mit festen Brennstoffen erreicht. Allerdings konnten bei der Beschickung mit Braunkohle oder EBS keine hohen Temperaturen ( $> 900^\circ\text{C}$ ) in der Brennkammer erreicht werden, was auf eine unvollständige Verbrennung der Feststoffe zurückzuführen ist. Der Betrieb hat gezeigt, dass es notwendig ist, die Brennkammer zu optimieren, z. B. die Brennstoffzufuhr zu verbessern, eine Luftstufung vorzunehmen und die interne Zirkulation der Feststoffe zu regulieren. Während der gesamten Betriebszeit wurden CO<sub>2</sub>-Abscheidegrade ( $E_{carb}$ ) von bis zu 85 % erreicht und über 200 Proben entnommen. Davon wurden 20 Proben für weitere Analysen durch LGE, CH und DYCK im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung und die Verwendung für die Zement- und Kalkproduktion ausgewählt.

Leckageprobleme von Gasen und Feststoffen zwischen Kalzinator und Brennkammer traten vor allem in der ersten Hälfte der Pilotversuche auf. Ein stabiler Betrieb (insbesondere zu Beginn der Versuchskampagne) war nur bei hohen Nachspeiseraten ( $0,2 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3} / \text{mol}_{\text{CO}_2}$ ) möglich. Das Vorhandensein von Sandverunreinigungen nahm im Laufe der Zeit ab, was wahrscheinlich auf das Schließen von Rissen infolge der Wärmeausdehnung zurückzuführen ist. Die Inspektionen nach der Kampagne ergaben, dass in der Mittelwand erhebliche Risse vorhanden waren. Diese Risse waren zu schwerwiegend, um die Reaktoren ohne ernsthafte Umbauarbeiten zu betreiben. Solche Umbauarbeiten waren im Rahmen des ANICA-Projekts aus zeitlichen und finanziellen Gründen nicht möglich. Der Austausch von Kalzinator, Wärmerohren und Brennkammer wäre für weitere Pilotversuche in der 300-kW<sub>th</sub>-Pilotanlage erforderlich.

Die Wärmebelastung in der Brennkammer musste auf 300-380 kW<sub>th</sub> erhöht werden, um die Zieltemperatur im Kalzinator ( $> 800^\circ\text{C}$ ) zu erreichen, was eine Steigerung von bis zu 100 kW<sub>th</sub> im Vergleich zu früheren Testkampagnen in derselben Anlage bedeutet. Der hohe Wärmebedarf wurde wahrscheinlich durch die Leckagen von Feststoffen und Gasen zwischen den Reaktoren verursacht, die den Sorptionsmittelverlust durch Mitreißen erhöhten, so dass

mehr Nachspeisung als normalerweise erforderlich war. Andere Faktoren, die zu diesem Problem beigetragen haben könnten, sind die unvollständige Verbrennung fester Brennstoffe in der Brennkammer und die verringerte Wärmeübertragungseffizienz des Wärmerohr-Wärmetauschers (z. B. aufgrund der geringen Betthöhe).

Alle untersuchten Sorptionsmittelproben weisen hohe  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen auf ( $> 0,5 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{Ca}}$ ), was einem relativ frischen Sorptionsmittel mit durchschnittlich weniger als fünf Kalzinierungs-/Karbonisierungszyklen entspricht. Einige Erklärungen dafür sind die große Menge an Make-up, die diskontinuierlich zugegeben wurde, und die niedrige Betriebstemperatur des Kalzinators, die die Kalzinierungseffizienz beeinträchtigt.

Nach der Kampagne untersuchte die **TUDA** die Wärmerohre auf Verformungen oder Schäden. Einzelne Wärmerohre (hergestellt aus 1.4841) wiesen starke Verformungen auf. Außerdem war auf der Verbrennungsseite ein gelblicher und grünlicher Belag auf der Oberfläche der Wärmerohre zu sehen, was auf eine Reaktion des Hochtemperaturstahls der Wärmerohre mit den Verbrennungsgasen des Ersatzbrennstoffs hinweist. Künftige Tests sind notwendig, um den Einfluss der Verbrennung von Ersatzbrennstoffen auf die langfristige Leistung der Wärmerohre besser zu verstehen.

#### **6.2.4. Pilotversuche zur Integration in den Zementherstellungsprozess**

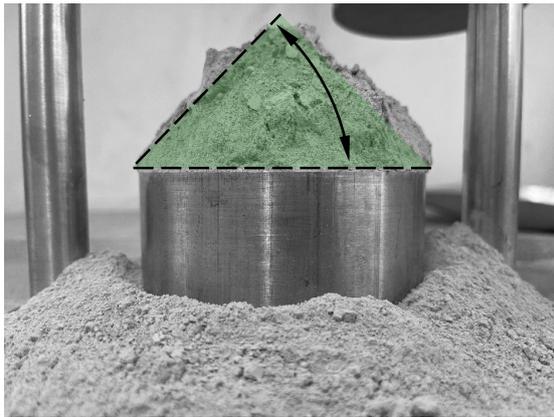
Ursprünglich war vorgesehen, die IHCaL-Pilotanlage mit Zementrohmehl aus dem DYCK-Zementwerk Göllheim als Sorptionsmittel zu betreiben. Dies war jedoch aus mehreren Gründen nicht möglich. Erstens war es aufgrund von Problemen mit der Fließfähigkeit nicht möglich, Zementrohmehl in die  $300 \text{ kW}_{\text{th}}$ -Pilotanlage einzuspeisen. Zweitens erlaubte die Störung der Mittelwand keine weiteren Versuche in der Pilotanlage. Daher wurden dem Projektträger alternative experimentelle Untersuchungen vorgeschlagen, die von ihr genehmigt wurden.

Die experimentellen Arbeiten zur Bewertung der Eigenschaften und der Funktionsfähigkeit von Zementrohmehl in der IHCaL-Wirbelschicht (**TUDA**) bestanden in:

- hydrodynamische Untersuchungen mit Zementrohmehl in einem stationären Kaltwirbelschichtbett; und
- Reaktivitätsuntersuchungen von Zementrohmehl mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) und einer elektrisch beheizten Laborwirbelschicht.

Es wurden zwei verschiedene Arten von Zementrohmehl betrachtet. Die vom Projektpartner DYCK zur Verfügung gestellten Proben stammten aus den Zementwerken Göllheim und Geseke. Die Materialien wurden hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung (PSD), des Abriebverhaltens, der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit und des Schüttwinkels bewertet (siehe Abbildung 12).

(a) Zementrohmehl Göllheim



(b) Zementrohmehl Geseke

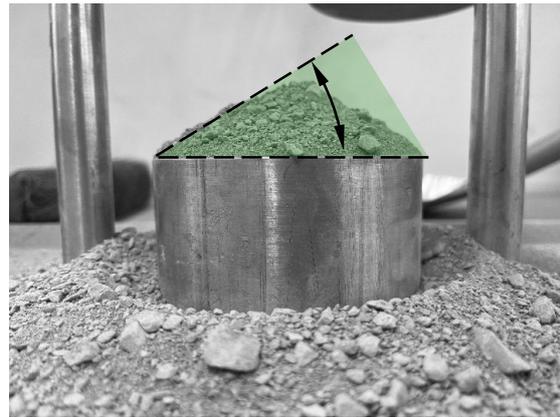


Abbildung 12. Schüttwinkel von Rohmehlproben aus den DYCK-Zementwerken in (a) Göllheim und (b) Geseke. Fotos aus [34].

Die Versuchsergebnisse dienen der Charakterisierung der Sorbentien im Hinblick auf den Einsatz in einer IHCaL-CO<sub>2</sub>-Abscheidungsanlage. Zementrohmehl aus Göllheim ist für den Betrieb in einer stationären Wirbelschicht nicht geeignet: Es konnte keine stabile Fluidisierung erreicht werden, der hohe Schüttwinkel (siehe Abbildung 12.a) deutet auf eine zu geringe Fließfähigkeit hin, und hohe Abriebraten führen zu sehr hohen Materialverlusten durch Entrainment.

Das Material aus Geseke ist vielversprechender. Wenn die größeren Partikel kontinuierlich entfernt werden, kann das Material gut fluidisiert werden. Die mit den experimentellen Daten berechneten Abriebraten waren deutlich geringer als beim Göllheimer Rohmehl, was die höhere mechanische Stabilität der Proben aus Geseke bestätigt. Außerdem weisen die Proben eine hohe Fließfähigkeit auf (siehe Abbildung 12.b), die mit derjenigen von Kalkstein vergleichbar ist. Schließlich wurden vorläufige Ergebnisse von Reaktivitätstests darauf hin, dass Rohmehl aus Geseke eine hohe Karbonatisierungsaktivität aufweist, wodurch es sich besonders für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung in einem Karbonat-Looping-Verfahren eignen würde.

In weiteren Forschungsarbeiten sollten Zementrohmehltypen, die dem Material aus Geseke ähnlich sind (geringer Tonanteil), auf ihre Verwendbarkeit in der IHCaL-CO<sub>2</sub>-Abscheidung untersucht werden. Außerdem sollte eine Marktanalyse bestehender Zementwerke, die diese Art von Zementrohmehl verwenden, durchgeführt werden.

### 6.3. Reaktorentwicklung (WP3)

#### 6.3.1. Entwicklung von Prozessmodellen

Von **TUDA** wurden 1-D-Wirbelschichtmodelle für den Kalzinator, die Verbrennungsanlage und den Karbonator eines IHCaL-Systems entwickelt, welches Kalkstein und Rohmehl als Sorptionsmittel für die Abscheidung verwendet. Die Simulationen wurden mit verfügbaren

experimentellen Ergebnissen aus Pilotversuchen mit Kalkstein als Sorptionsmittel validiert (siehe Abbildung 13). Die Modelle für die vollständige Zementintegration konnten aufgrund unzureichender experimenteller Daten nicht vollständig validiert werden.

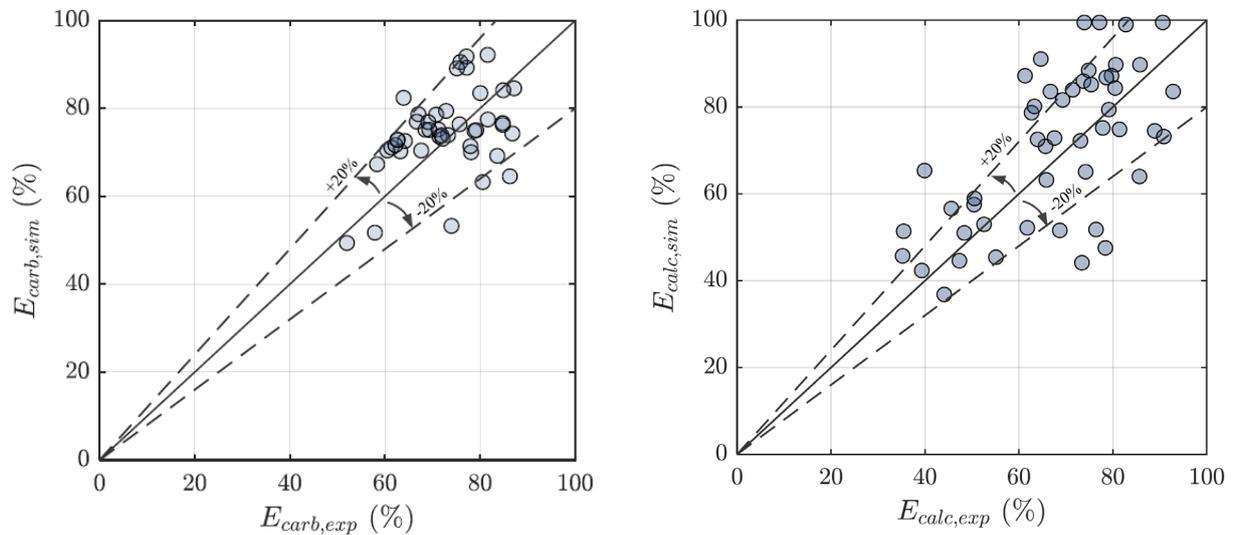


Abbildung 13. Validierung des Modells: Karbonator-Modell (links) und Kalzinator-Modell (rechts).

Das Wärmeübertragungsmodell geht sowohl im Kalzinator als auch in der Verbrennungsanlage von der Hydrodynamik des Wirbelschichtes aus. Es wurden viele halbempirische Korrelationen getestet, und die am besten passende wurde als geeignet für die Simulationen ausgewählt. Das Modell ist für die Hochskalierung des IHCaL-Prozesses nützlich, da es ein Berechnungsinstrument zur Abschätzung der erforderlichen Menge an Wärmerohren – eine kritische Komponente aus wirtschaftlicher Sicht der Investitionskosten – für eine gute  $\text{CO}_2$ -Abscheidungsleistung darstellt.

Das Kalzinator-Modell berücksichtigt den Betrieb des Kalzinators als Wirbelschicht, modelliert als kontinuierlicher Rührkesselreaktor mit Feststoffpartikelstrom und einer Exponentialverteilung für den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck. Es wurden TGA-Analysen durchgeführt, um das genaue kinetische Verhalten des verwendeten Kalks zu bestimmen. Es wurde festgestellt, dass die Art des Kalkes einen starken Einfluss auf die Temperatur- und Konzentrationsbedingungen hat, welche notwendig sind um eine Kalzinierung innerhalb der Prozessverweilzeit zu erreichen. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus den Pilotversuchen und sind für die Optimierung des IHCaL-Prozesses im Hinblick auf die Betriebstemperatur des Kalzinators und die Anforderungen an die Dampffluidisierung nützlich. Die Variation der Kalzinierungseffizienz mit der  $\text{CO}_2$ -Konzentration und der Reaktortemperatur unter Verwendung des neuen Kalzinierer-Modells ist in der Abbildung 14 dargestellt.

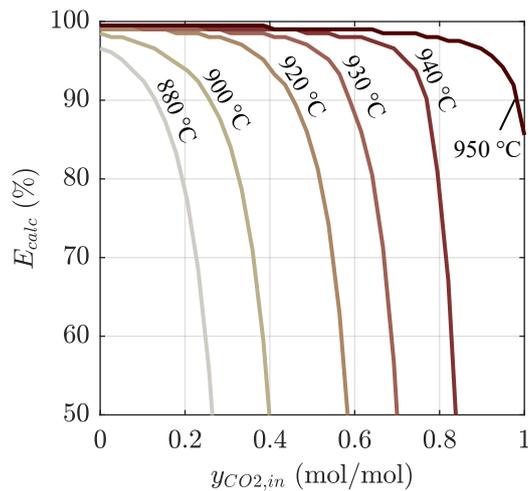


Abbildung 14. Variation der Kalzinierungseffizienz mit der CO<sub>2</sub>-Konzentration und der Reaktortemperatur unter Verwendung des neuen Kalzinierer-Modells.

Das Karbonator-Modell berücksichtigt die Deaktivierung des Sorptionsmittels, die Hydrodynamik des zirkulierenden Wirbelbetts im Reaktor, die Reaktionskinetik der Karbonisierung und die Begrenzung der Gleichgewichtsbedingungen. Für die Validierung wurde die Alterung des Sorptionsmittels während der Versuchskampagnen geschätzt. Die Analyse der Feststoffproben und die Energie- und Massenbilanz der Anlage wurden als Input für die Simulation verwendet. Die überwiegende Mehrheit der Validierungsbetriebspunkte konnte mit einem relativen Fehler von weniger als 20 % genau simuliert werden.

### 6.3.2. Entwicklung von CFD-Modellen

Für den Kalzinatorreaktor der 300-kW<sub>th</sub>-Pilotanlage auf dem Gelände der **TUDA** wurden ein Euler-Euler-Zwei-Fluid-Modell (TFM) und ein Euler-Lagrangian-Dense-Discrete-Phase-Modell (DDPM) erstellt (siehe Abbildung 15). Diese Arbeit wurde von The Centre for Research & Technology, Hellas, durchgeführt. Die **TUDA** unterstützte diese Aufgabe mit ihrem Fachwissen aus den Pilotversuchen und mit der Bereitstellung von Daten aus dem 300-kW-Teststand.

Für das TFM-Modell wurden numerische Simulationen in ANSYS® Fluent (v19.2) [43] kommerziellen Plattform durchgeführt. Die Widerstandskraft wurde mit dem fortschrittlichen Sub-Grid Energy Minimization Multi Scale (EMMS) Ansatz modelliert, der Aspekte der

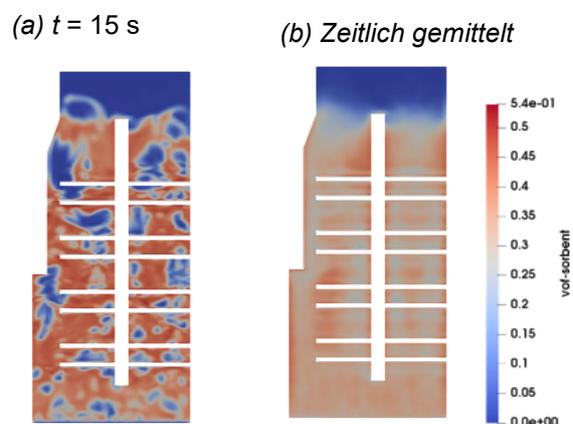


Abbildung 15. Volumenanteil der Feststoffpartikel (vof) des IHCaL-Calcinators unter Verwendung eines Euler-Euler-CFD-Modells (aus [8]).

Strömungsheterogenität berücksichtigt. Für die Wärmeübertragung wurden sowohl Konvektions- als auch Strahlungsmodelle berücksichtigt. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Experimenten überein, die im Rahmen des früheren CARINA-Projekts [2].

Die Entwicklung des DDPM-Modells erwies sich als recht anspruchsvoll. Da sich das DDPM-Modell in der kommerziellen ANSYS Fluent-Plattform noch in einem frühen Entwicklungsstadium befindet, waren mehrere Weiterentwicklungen erforderlich, um für die hier betrachtete dichte Blasenbettströmung mit hohem Inventar geeignet zu sein. Die Kräfte zwischen den Partikeln wurden mit benutzerdefinierten Funktionen modelliert, die sowohl normale als auch tangentielle Komponenten enthalten. Darüber hinaus wurde die Lagrangesche Gleichung der Partikelbewegung neu formuliert. Es konnte gezeigt werden, dass dies der Grund für die Überschätzung des Gesamtdruckabfalls war, die von der Standardformulierung in ANSYS Fluent vorhergesagt wurde. Darüber hinaus wurde eine spezielle benutzerdefinierte Funktion zur Berechnung des Wärmestroms von den Wänden des Wärmerohrs zum Sprudelbett des Kalzinators entwickelt, wodurch die Gesamtvorhersagen im Vergleich zum Standard-DDPM-Modell verbessert wurden. Weitere Informationen über das entwickelte DDPM-Modell sind in einer Veröffentlichung erhalten [44].

### 6.3.3. Entwicklung eines Festkörper-Wärmetauschers

Es wurden vier Konzepte für einen Feststoff-Feststoff-Wärmetauscher entwickelt, um den Wärmebedarf des Kalzinators durch Übertragung von Wärme aus dem Feststoffstrom des Kalzinators auf den Feststoffstrom des Karbonators zu verringern (siehe Abbildung 16). Diese Konzepte sind: (i) ein regeneratives Konzept mit Wärmerohren, (ii) ein Konzept, bei dem geschmolzenes Salz in Rohren zirkuliert (MSHEX), (iii) ein Konzept, das auf der regenerativen Erwärmung und Kühlung eines Feststoffs basiert (RegHEX), und (iv) ein L-Ventil-Konzept, das aus zwei konzentrischen L-förmigen Rohren besteht [45]. Alle Konzepte wurden auf der Grundlage derselben numerischen Gleichungen und Randbedingungen entwickelt und im Hinblick auf CAPEX und OPEX bewertet.

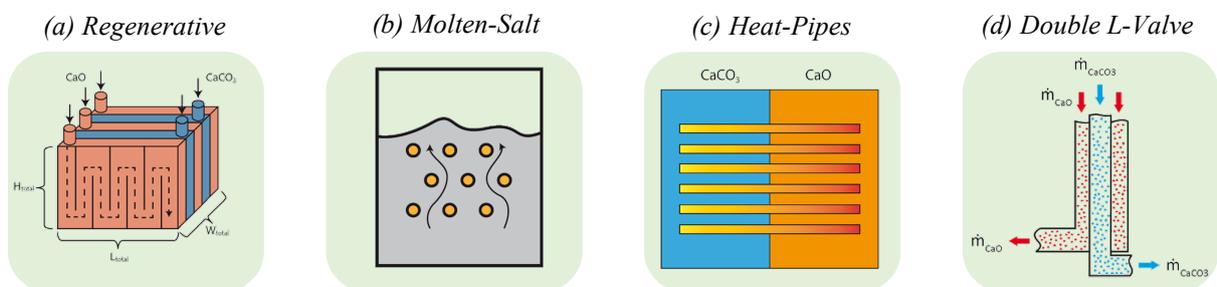


Abbildung 16. Bewertete Konzepte für die Entwicklung eines Feststoff-Wärmetauschers (aus [34]).

Das MSHEX-Konzept hat begrenzte Kalzinatoreintrittstemperaturen ( $T_{s,calc,in} < 750 \text{ °C}$ ), was es für den vorgesehenen Zweck ungeeignet macht -  $T_{s,calc,in} > 800 \text{ °C}$  ist wirtschaftlich entscheidend. Das L-Ventil steht vor ähnlichen Herausforderungen mit niedrigen erreichbaren Temperaturen und einem erheblichen Platzbedarf (bis zu  $5000 \text{ m}^3$ ) aufgrund der suboptimalen Wärmeübertragung im Gleichstrom. Das L-Ventil-Konzept wurde in einem Kaltströmungsmodell experimentell getestet. Sowohl für das MSHEX- als auch für das L-Ventil-Konzept kann die Zieltemperatur von  $800 \text{ °C}$  nicht erreicht werden. Aus technischer Sicht ist das Heatpipe-Konzept am vielversprechendsten und weist aufgrund des erfolgreichen Heatpipe-Betriebs in der  $300\text{-kW}_{th}$ -Pilotanlage der **TUDA** einen hohen Technology Readiness Level (TRL) auf. Aufgrund des hohen Dampfbedarfs verursacht das Konzept jedoch beträchtliche OPEX-Kosten, die bei weiteren Entwicklungen verringert werden müssen. Wirtschaftliche Bewertungen, die sowohl CAPEX- als auch OPEX-Kalkulationen umfassen, deuten darauf hin, dass die RegHEX-Lösung in Bezug auf die jährlichen Kosten pro übertragenem Wärmestrom am kostengünstigsten ist.

#### Wärmetauscher mit Heatpipes (FAU)

Eine Methode zur Übertragung von Wärme von einem Feststoff auf einen anderen ohne Vermischung der Feststoffe ist die Wärmeübertragung durch Wärmerohre. Abbildung 17 zeigt die CAD-Zeichnung des im ANICA Projekt durch die **FAU** entwickelte Konzept. Das grundlegende Prinzip ist eine Anordnung von zwei Loop-Seal, die durch Wärmerohre (in braun) miteinander verbunden sind und die Feststoffe im Gegenstrom durch das Loop-Seal fluidisiert werden und so die Wärme übertragen können. In Abbildung 24 ist das Berechnungsmodell dargestellt. Tabelle 5 gibt die berechneten Ergebnisse für dieses Modell an.

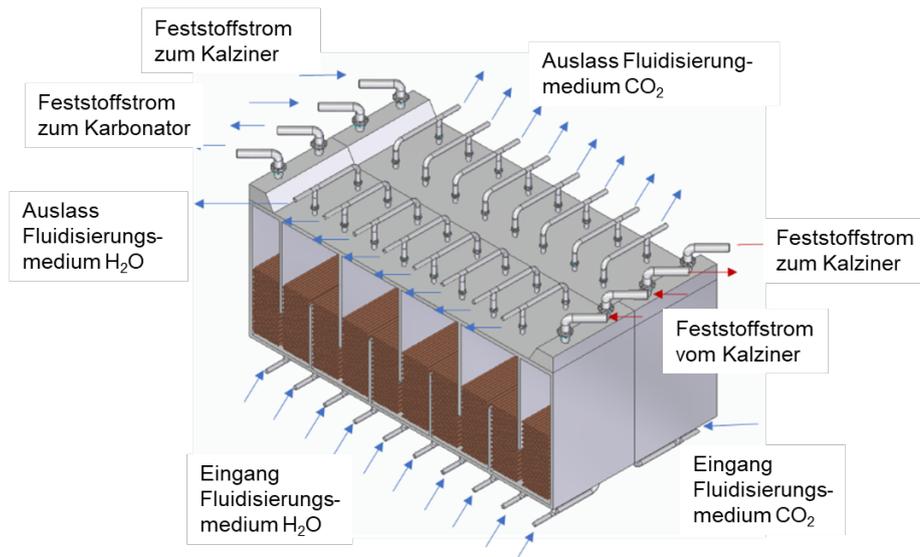


Abbildung 17. Entwurf des Feststoff/Feststoff-Wärmetauschers mit zehn Kammern, der je nach gegebenem Wärmeübergang erweitert oder reduziert werden kann. Jede Kammer verfügt über 200 Wärmerohre. Die Anzahl der Wärmerohre ist ebenfalls variabel.

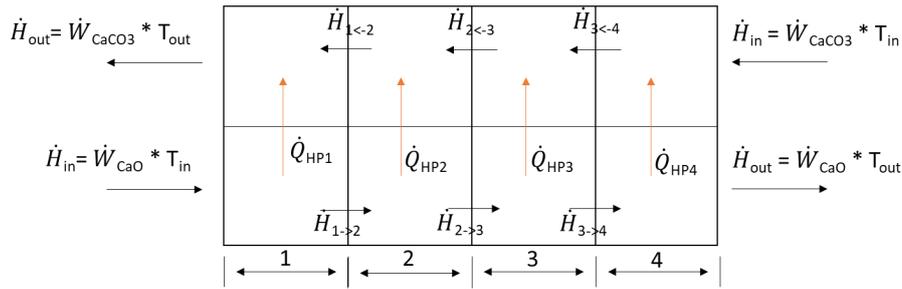


Abbildung 18. Bilanzraum und Berechnungsmodell, wobei  $\dot{Q}_{HP1}$  eine undefinierte Anzahl von Wärmerohren ist und je nach Wärmeübergangskoeffizienten berechnet werden kann.

Tabelle 5. Randparameter und berechnete Ergebnisse für beide Kalkwerke

Parameter	Hellas	Hönnetal	Einheit
Mittleres Alpha $\bar{\alpha}$	698	692	W/m <sup>2</sup> /K
Anzahl der Wärmerohre n pro Zelle des Modells	22 (21.1)	74 (73.23)	-
Gesamtzahl der Wärmerohre für das Kalkwerk	440	1480	-
Austrittstemperatur des Kalziners, $T_{aus,Kalz}$	900	900	°C
Austrittstemperatur Fest/Feststoff-Wärmetauscher = Eintrittstemperatur Karbonator, $T_{in,Karb}$	704	703	°C
Austrittstemperatur Karbonator $T_{aus,Karb}$	650	650	°C
Austrittstemperatur Fest/Feststoff-Wärmetauscher = Eintrittstemperatur Kalziners $T_{in,Kalz}$	828	818	°C
Wärmeübertragungsfläche	402 (386)	1353 (1339)	m <sup>2</sup>
Wärmeübertragung durch den Fest/Feststoff- Wärmetauscher	4.4	15.9	MW

Die Anfangstemperatur des heißen Einlassstroms in den Fest/Feststoff-Wärmetauscher wurde auf 900 °C eingestellt. Nach der Kühlung verlässt der wärmeabgebende Strom den Wärmetauscher bei Temperaturen von 698 °C für das Kalkwerk Hellas und 692 °C für das Kalkwerk Hönnetal. Der Strom des Karbonators tritt bei 650 °C in den Fest/Feststoff-Wärmetauscher ein und erfährt einen Temperaturanstieg von 178 °C für das Kalkwerk Hellas und 168 °C für das Kalkwerk Hönnetal. Im Kalkwerk Hellas erfolgt ein Wärmeübergang von 4,4 MW durch den Fest/Feststoff-Wärmetauscher unter Verwendung von 440 Wärmerohren, mit einem mittleren Wärmeübergangskoeffizienten von 698 W/m<sup>2</sup>/K. Im Kalkwerk Hönnetal erfolgt ein Wärmeaustausch von 15,9 MW durch den Fest/Feststoff-Wärmetauscher unter Verwendung von 1339 Wärmerohren, mit einem mittleren Wärmeübergangskoeffizienten von 695 W/m<sup>2</sup>/K.

### 6.3.4. Entwicklung eines zweistufigen Kalzinators

Theoretisch wird in diesem Arbeitspaket untersucht, inwieweit ein Zweitstufen- Kalziner energetisch vorteilhaft ist. Der zweite Kalziner soll mit Dampf fluidisiert werden, der Dampf wird

durch den heißen Strom CaO aus dem Kalziner erwärmt. Im zweiten Kalziner soll der Restumsatz stattfinden. Um bewerten zu können, inwieweit diese Verschaltung sinnvoll ist, müssen zunächst weitere Schaltkreisvarianten berücksichtigt werden. Erster Fall: Standard-Prozess. Zweiter Fall: Optimierung durch einen Fest-/Feststoffwärmetauscher. Dritter Fall: Zweitstufen- Kalziner mit Dampf. Vierter Fall: Kopplung von Fest/Feststoff-Wärmetauscher und Zweitstufen- Kalziner. Fünfter Fall: Direkte Fluidisierung mit Dampf. Sechster Fall: Kombination aus Fall 2 und Fall 5: Direktfluidisierung mit Dampf und Optimierung mittels Feststoffwärmetauscher.

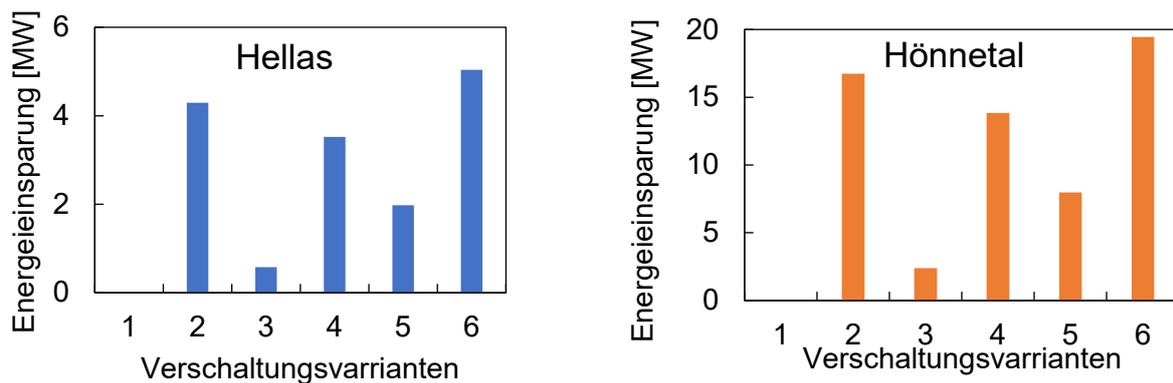


Abbildung 19. Energieeinsparung der 6 Verschaltungsvarianten des Prozesses (l) für Hellas und (r) für Hönnetal.

Abbildung 19 zeigen die Ergebnisse der IPSE-Simulation. Aus den Simulationsergebnissen wird deutlich, dass die größten Energieeinsparungen erzielt werden können, wenn ein Fest/Feststoff-Wärmetauscher in den Looping-Prozess integriert und Wärme zurückgewonnen wird. Ein Prozess mit alleinigem Zweitstufen-Kalziner führt zu geringen Einsparungen für beide Systeme. Dies liegt daran, dass der Zweitstufen-Kalziner ohne zusätzliche Wärmezufuhr betrieben werden soll. Der benötigte Dampf muss vom Sorbents vorgewärmt werden; überschüssige Energie wird für die zusätzliche Dampfzufuhr benötigt, es kann nur wenig Reaktionsenergie im ersten Kalziner eingespart werden. Direkte Kalzinierung (Fall 5) mit Dampf würde zu größeren Energieeinsparungen führen, obwohl hier, wie auch im Fall der CO<sub>2</sub>-Fluidisierung, die Bereitstellung des Fluidisierungsmittels nicht berücksichtigt wurde. Die größte Energieeinsparung kann durch direkte Dampfkalzinierung und die anschließende Nutzung der Restwärme des Sorbents erreicht werden, der den Kalziner verlässt, um den Rückfluss aus dem Karbonator vor dem Eintritt in den Kalziner zu erwärmen. In Abbildung 20 ist die Energiebilanz umgerechnet in Massenströme für den Zweitstufigen-Kalziner dargestellt. Es ist der benötigend Dampfmassenstrom, um das restliche CO<sub>2</sub> aus dem Edukt CaCO<sub>3</sub> auszuspülen und die benötigte CO<sub>2</sub>-Freisetzungsrates dargestellt. Dagegen steht die Energie, die für die Vorheizung des Dampfmassenstroms benötigt wird.

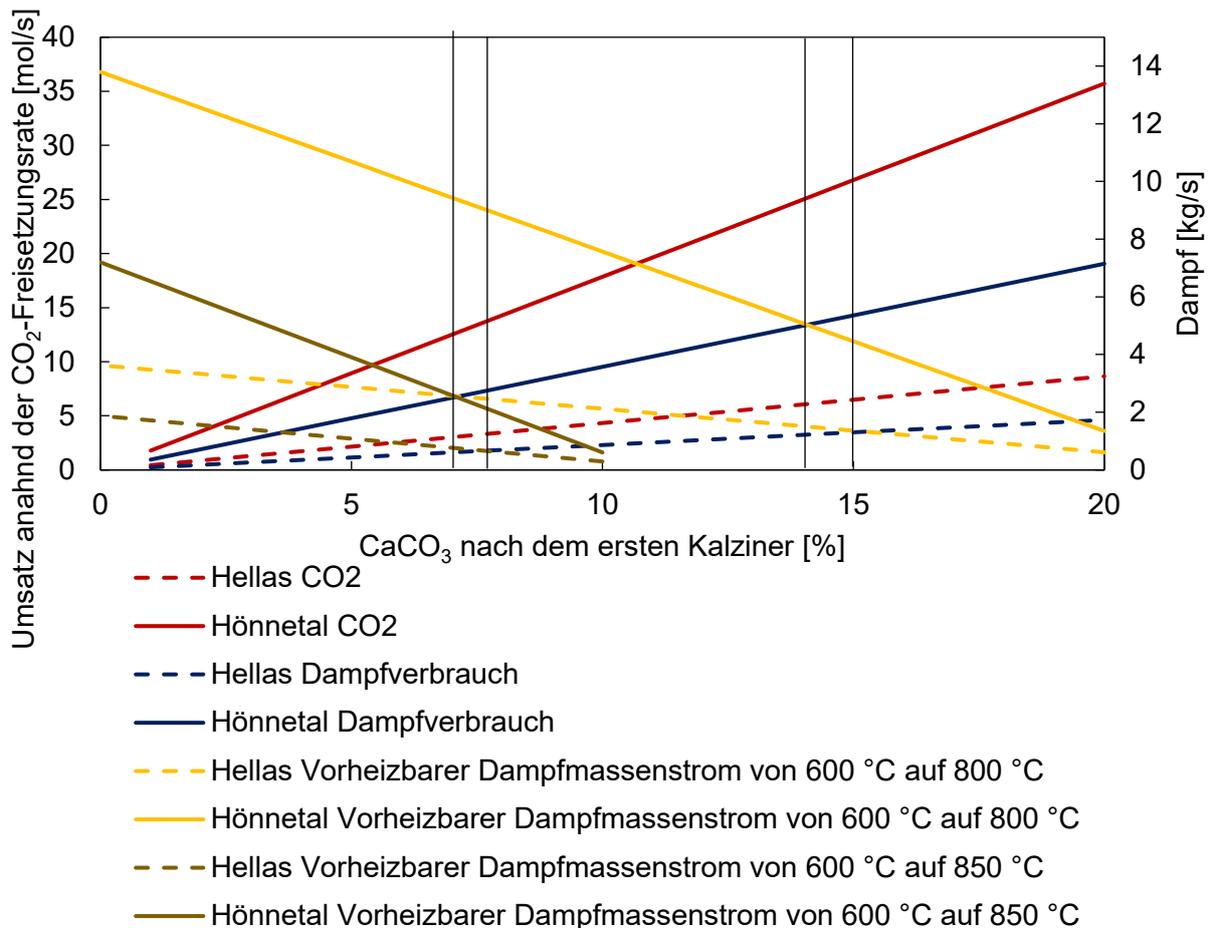


Abbildung 20. Bilanz der benötigten Energiemenge und Energieverfügbarkeit der einzelnen Materialströme in Abhängigkeit des Umsatzes

Beispielsweise zeigt sich am Schnittpunkt (schwarze Linien) welcher Umsatz noch im zweiten Kalziner umgesetzt werden kann. Soll der Massenstrom auf 850 °C abgekühlt werden, kann maximal ein Umsatz von ca. 7 % eingespart werden, was für den Fall Hellas eine Einsparung von ca. von 0,7 MW und für Hönnetal 2,8 MW wären. Vergleicht man die Resultate aus Abbildung 19 zeigt sich, dass die Einsparungen gering sind. Aus diesem Grund wird experimentell neben dem Fall des Zweistufigen-Kalziners, die direkte Kalzinierung mit Dampf untersucht.

Experimentell:

Für die experimentelle Untersuchung wurde der Batch-Kalziner aus dem Vorgänger CARINA-Projekt revidiert und an die Dampf fluidisierung angepasst. Es wurden experimentell mit drei verschiedenen Materialien: 0,1-0,3 mm/ 0,2-0,5 mm/ 0,3-0,7 mm, drei verschiedenen Fluidisierungsmedien: 100 % Dampf/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> bei Temperaturen von 780-925 °C im Batch-Betrieb bei verschiedenen Fluidisierungsgeschwindigkeiten Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 (I) dargestellt. Es zeigt sich, dass Dampf bei niedrigeren Temperaturen die gleiche Freisetzungsrates aufweist wie N<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen. Darüber

hinaus ist zu erkennen, dass deutlich höhere Temperaturen erforderlich sind, um unter CO<sub>2</sub>-Bedingungen die gleichen CO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten zu erzielen. Es zeigt sich zudem, dass die vorgeschlagenen 900 °C für die Kalzinierung unter 100 % CO<sub>2</sub>-Bedingungen in Bezug auf die Temperatur nicht ausreichend sind und dass höhere Temperaturen für signifikante Freisetzungsraten erforderlich sind.

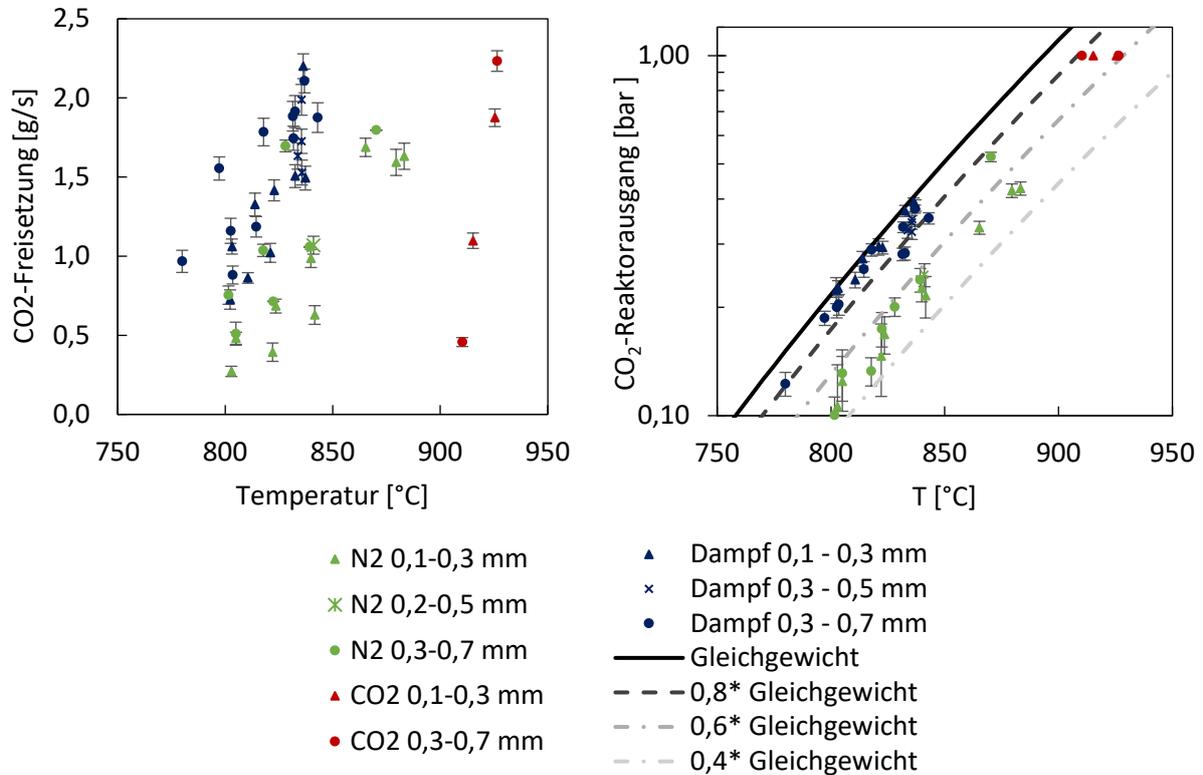


Abbildung 21. CO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten (l) und (r) CO<sub>2</sub>-Partialdruck am Reaktorausgang für die drei verwendeten Materialien und die drei Fluidisierungsmedien.

Im nächsten Schritt wurden die in Abbildung 21 (l) dargestellten Experimente anhand des Partialdrucks am Reaktorausgang geplottet Abbildung 21 (r), der basierend auf der Gewichtsmessung und den festgelegten Fluidisierungsbedingungen berechnet wurde. Es ist zu erkennen, dass unabhängig von den Fluidisierungsbedingungen der Partialdruck am Reaktorausgang bei der jeweiligen Temperatur sich an der Gleichgewichtslinie befinden, für Dampfexperimente um etwa 10 % und bei Stickstoffexperimenten um 50 % abweicht. Dies macht auch deutlich, dass Experimente mit geringem Fluidisierungsmenge, längere Kalzinierungszeiten haben, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Partialdruck am Reaktorausgang bestimmt wird. Darüber hinaus zeigt es, dass mit Dampf ein deutlich höherer Partialdruck am Reaktorausgang erzielt werden kann als mit N<sub>2</sub>, was auch erklärt, warum Experimente mit Dampf deutlich schneller ablaufen. Aus den Beobachtungen geht hervor, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit durch das Gleichgewicht dargestellt ist, also die Makrokinetik und nicht die Mikrokinetik und das freigesetzte CO<sub>2</sub> zwingend bei der Reaktorauslegung berücksichtigt werden muss.

## Second-Stage Kalziner:

In einem weiteren Schritt wurden Semi-Batch Experimente durchgeführt, die die Anwendung des Zweitstufen-Kalziners nachstellen. Der Reaktor wurde auf 920 °C vorgeheizt und mit etwa 1 kg CaO-Partikeln fluidisiert. Eine 100 g-Probe von CaCO<sub>3</sub>-Partikeln wurde vorgeheizt und bei 600 °C hinzugefügt. Zunächst findet die Kalzinierung unter einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre statt, und dann bei einem bestimmten Umsatzgrad (30/50/70/90 %) wird die Fluidisierung von CO<sub>2</sub> auf Dampf umgestellt, ohne dass weitere Erwärmung erfolgt. Im Falle der Anpassung des Batch-Kalziners durch einen Zweitstufen-Kalziners würden die Partikel genau dieses Verhalten zeigen.

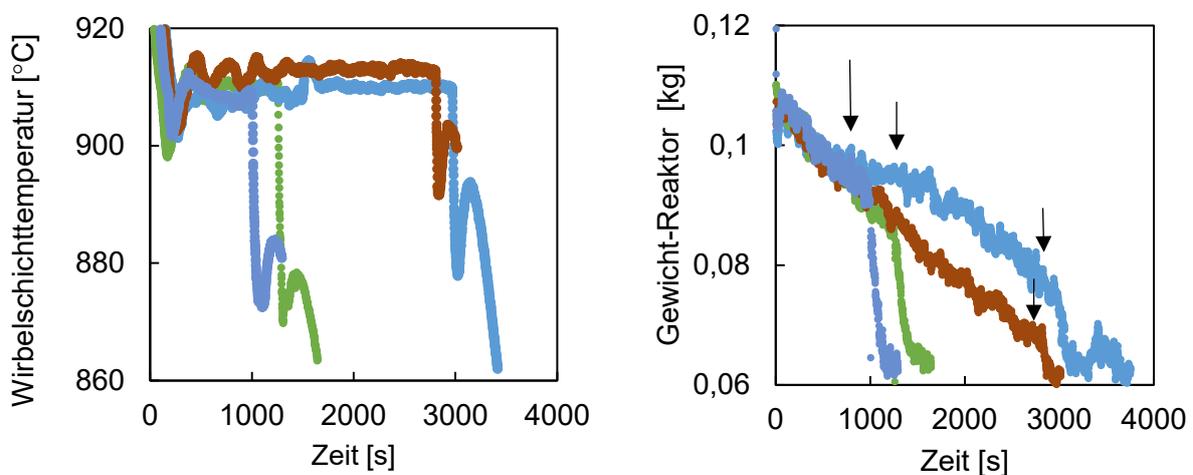


Abbildung 22. Temperatur- (l) und Gewichtsverlauf (r) während des Experiments exemplarisch für die Partikelgröße 0,1-0,3 mm bei verschiedenen Umsätzen (30/50/70/90 %). Der Pfeil markiert den Umschwung von CO<sub>2</sub>- zu Dampf-Fluidisierung.

Es ist deutlich zu erkennen, dass unter Dampfatmosphäre eine beschleunigte CO<sub>2</sub>-Freisetzung stattfindet, unabhängig vom Umsatzgrad.

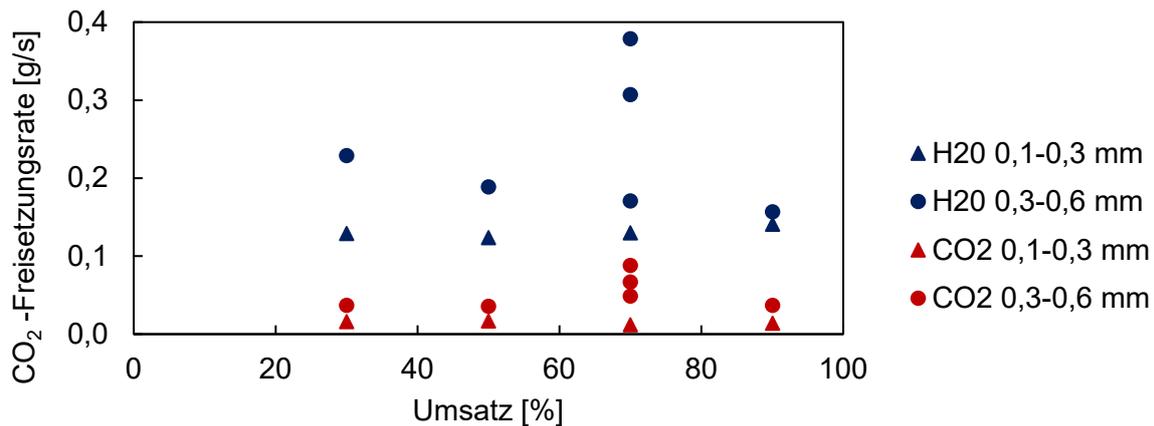


Abbildung 23. Freisetzungsrate unter CO<sub>2</sub>-Fluidisierung bei 910 - 915 °C (in Rot) und Freisetzungsrate unter Dampfatmosfera nach Umstellung von CO<sub>2</sub> auf H<sub>2</sub>O (in Blau) bei verschiedenen Umsätzen und ohne weitere Erwärmung.

Abbildung 23 zeigt die Freisetzungsraten der gesamten Versuchsreihe für zwei Materialien. Für alle Experimente wurde zunächst die Kalzinierung mit CO<sub>2</sub> durchgeführt und dann bei einem bestimmten Umsatz (x-Achse) auf H<sub>2</sub>O-Fluidisierung umgeschaltet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die CO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten unter Dampf fluidisierung deutlich höher sind. Es ist auch zu erkennen, dass die Freisetzungsraten für die Partikelgröße von 0,3-0,6 mm höher sind. Dies liegt am Gleichgewichtsabhängigen Reaktionsratenphänomen, das oben beschrieben wurde. Für größere Partikel ist mehr Dampf für die gleiche Fluidisierung erforderlich, was bedeutet, dass bei gleichem Partialdruck mehr CO<sub>2</sub> freigesetzt werden kann. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die CO<sub>2</sub>-Freisetzung unter Dampf atmosphären für dieselbe Partikelgröße von der Fluidisierung abhängt. Dies bestätigt erneut die oben beschriebene Theorie der CO<sub>2</sub>-Freisetzung. Die Experimente zeigen erneut die Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten vom Fluidisierungsmedium. Es kann gezeigt werden, dass dies auch gilt, wenn die Kalzinierung zuvor in der Wirbelschicht unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt wurde. Für die Auslegung der Wirbelschicht kann daher immer die Gleichung der Partialdruckberechnung verwendet werden. Der Partialdruck wird durch die eingestellte Fluidisierungstemperatur gegeben. Bei der Partialdruckberechnung ist der weitere Freiheitsgrad die Menge des Fluidisierungsmittels, die ebenfalls als Prozessparameter gegeben ist und automatisch zur CO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten führt. Somit kann die Partialdruckberechnung immer für die Auslegung der Kalzinierung in der Wirbelschicht verwendet werden. Die Versuche zeigen auch, dass im Fall einer Nachrüstung eines Zweitstufen-Kalzinierers die Dampfmenge ein entscheidender Faktor ist. Der Reaktor sollte mit so viel Dampf wie möglich betrieben werden.

### 6.3.5. Entwicklung einer verbesserten Wärmetauscheranordnung

Die Anforderung des Arbeitspaketes beinhalten die Verbesserung des Wärmeübergangs der Heizrohre auf die Wirbelschicht. Ein Aspekt des Wärmeübergangs ist die Fluidisierung, weswegen sich gegen Versuche im Batch-Kalziner und für ein Plexiglas-Teststand entschieden wurde. Dies ermöglichte eine gute Beobachtung von Totzonen, Kanalbildung, Ablagerungen, verbleibendem Material auf dem Rohr und der Entwicklung der Blasengröße.

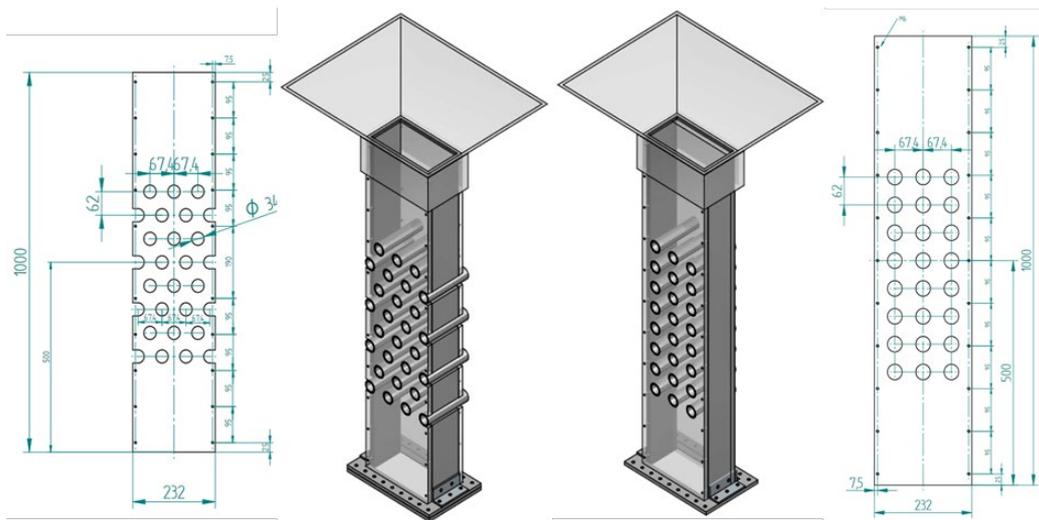


Abbildung 24. CAD-Zeichnung der beiden Plexiglasrohranordnungen.

Die beiden vielversprechendsten Konzepte für die Verbesserung des Wärmeübergangs waren die Rohranordnung und die Variation der Strömungsgeschwindigkeit. Zu diesem Zweck wurden zwei Plexiglas-Wirbelschichten konstruiert - eine mit einer gestaffelten Rohranordnung und die andere mit einer ausgerichteten Rohranordnung. Die Geometrien wurde dem Batch-Kalziner entsprechend gewählt. Der vertikale Abstand zwischen den Rohren wurde auf das 2-fache des Rohrdurchmessers festgelegt, während der horizontale Abstand basierend auf Werten aus der Literatur auf das 1,8-fache des Rohrdurchmessers festgelegt wurde. Die aus Aluminium gefertigten Rohre wurden aufgrund ihrer guten Wärmeleitfähigkeit ausgewählt und mit Heizelementen zur Temperaturüberwachung ausgestattet. Zur Bestimmung der Wärmeübertragungskoeffizienten wurde die Temperatur der Wirbelschicht an verschiedenen Messpunkten aufgezeichnet, um einen repräsentativen Durchschnittswert zu erhalten. Zusätzlich wurde die Temperatur der Aluminiumrohrwand gemessen, um den Wärmeübertragungskoeffizienten zu berechnen.

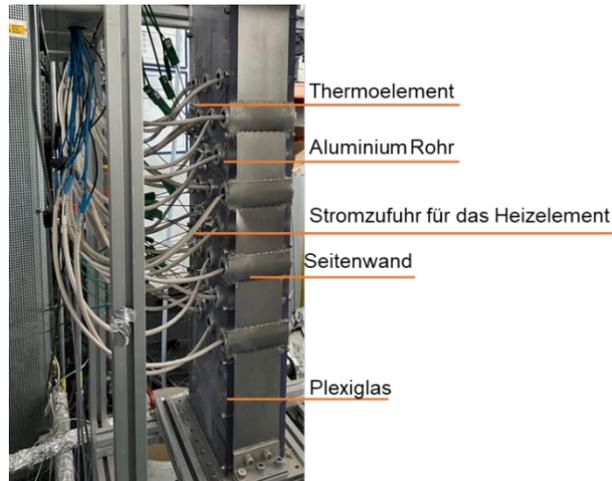


Abbildung 25. Bild des fertigen Teststandes mit Messelementen

### Ergebnisse

Das Plexiglas-Wirbelschicht wurde für jedes Experiment jeweils mit der gleichen Menge von 16 kg  $\text{CaCO}_3$  gefüllt. Die Wirbelschicht wurde mit einer konstanten Leistung von 2,4 kW beheizt, die von den Heizelementen bereitgestellt wurde. Die Steuerung erfolgte durch die eingestellte Temperatur der Aluminiumrohre von 100 °C. Sobald diese erreicht war, wurde die Leistung ausgeschaltet und das Experiment war beendet. Der Wärmeübertragungskoeffizient  $\alpha$  wurde mit Gleichung 2 aus der konstanten Leistung, der Rohrtemperatur  $T_R$ , der durchschnittlichen Wirbelschichttemperatur  $T_{WS}$  und der Fläche  $A$  bestimmt. Dabei wurde die Temperaturdifferenz mit der logarithmischen Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Auslass der Wirbelschicht  $\Delta T_M$  (s. Gl 1) berechnet.

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_i - \Delta T_a}{\ln(\Delta T_i) - \ln(\Delta T_a)} \quad \text{Gl. 1}$$

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A_{\text{Rohrfläche}} \cdot \Delta T_m \quad \text{Gl. 2}$$

Anschließend wird der Wärmeübertragungskoeffizient für die vier Versuchsreihen in Abhängigkeit des Fluidisierungsverhältnisses  $u/u_0$  dargestellt vgl. Abbildung 24.

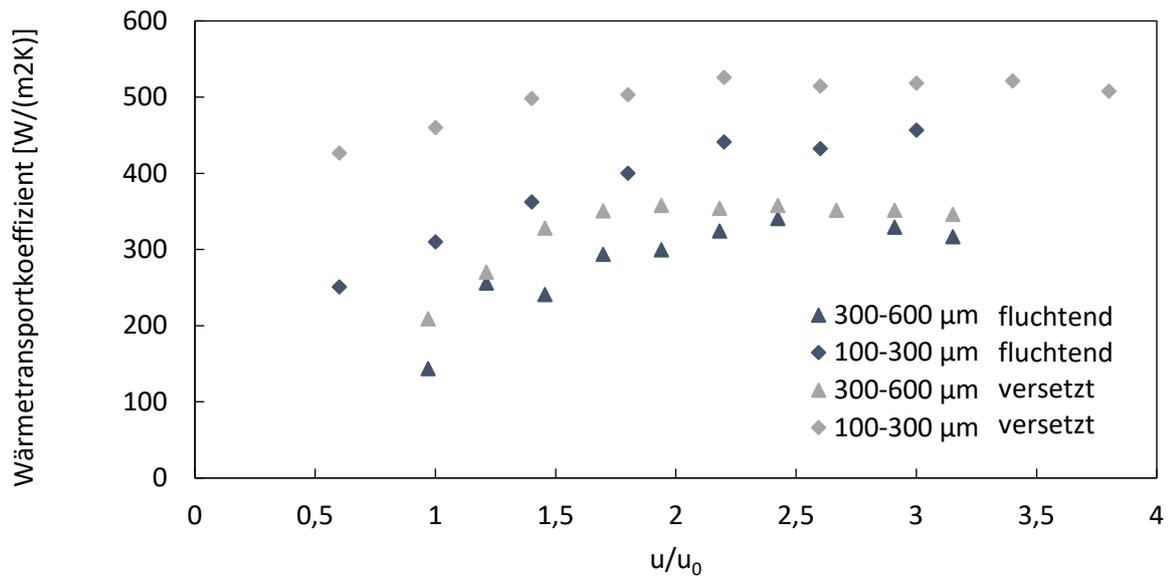


Abbildung 26. Ergebnisse der vier Versuchsreihen mit Messungen bei verschiedenen Fluidisierungsgeschwindigkeiten  $u/u_0$  und zwei Partikelgrößen 100-300  $\mu\text{m}$  und 300-600  $\mu\text{m}$  für die beiden Aufbauten versetzt und fluchtend.

Drei Hauptkenntnisse lassen sich aus den Experimenten ableiten:

1. Die kleinere Partikelfraktion 100 - 300  $\mu\text{m}$  weist in beiden Fällen über die gesamte Fluidisierungsgeschwindigkeit hinweg einen höheren Wärmeübertragungskoeffizienten auf.
2. Für beide Partikelgrößen wurde festgestellt, dass die gestaffelte Anordnung einen höheren Wärmeübertrag aufweist.
3. Der Wärmeübertrag hängt hauptsächlich von der Fluidisierung ab: Zunächst steigt dieser mit zunehmender Fluidisierung, bis an einem bestimmten Punkt der Wärmeübertragungskoeffizient wieder abnimmt.

### 6.3.6. Entwicklung von verbesserten Wärmerohren

Das Arbeitspaket zielt darauf ab, Wärmerohre mit einem höheren axialen Wärmefluss zu entwickeln, um den Wärmefluss zwischen dem Verbrenner und dem Kalziner zu erhöhen. Wärmerohre in horizontaler Anordnung sind durch ihre kapillare Grenze begrenzt, was bedeutet, dass der Rückfluss von Natrium von der Kondensator- zur Verdampferzone begrenzt ist. Im Rahmen des Arbeitspakets sollen kapillare Strukturen mit unterschiedlichen Maschenstrukturen entwickelt werden, um den Rückfluss des Natriums zu erhöhen. Die Hauptidee besteht darin, Wärmerohre mit einem höheren Wärmeübertragungslimit zu entwickeln, um ein Austrocknen der Wärmerohre zu verhindern. Der Vorteil von Wärmerohren mit einem höheren Wärmeübertragungslimit besteht darin, dass der gesamte Prozess ein kompakteres Reaktordesign aufweist. Es wurde beobachtet, dass in den bisherigen Tests für

das CARINA-Projekt die Wärmerohre in der Lage waren, mindestens 2,6 kW zu übertragen. Das berechnete Leistungslimit liegt bei 3 kW. Mit den Parametern aus dem ANICA/CARINA-Projekt, wurde berechnet, dass die Limitierung im äußeren Wärmeübergang und nicht im inneren der Heatpipe liegt, weswegen die Wärmerohre mehr in Richtung Kosteneinsparungen als in Richtung eines höheren Leistungslimits optimieren werden sollten. Das gilt für die 300 kW<sub>th</sub> Pilot-Anlage. Es gibt somit zwei Optimierungsziele:

Ziel 1: Kostengünstige Heatpipes mit geringem Widerstand

Ziel 2: Verbesserte Heatpipes mit höherem Wärmeübertragungspotential

Es wurde in mehrere Richtungen optimiert, die einzelnen Heatpipe sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6 Parameter der gebauten Heatpipes und Messmethode

Heatpipe		Länge [m]	Kapillarstruktur	Natrium Menge [g]/ Kapillar-sättigung [%]	Messart
CARINA-HP-Äquivalent	1	1.2	Mn = 80 (w=0.2 mm, d=0.13), 5 Lagen	110/ 200	1 m Prüfstand, adiabatische Zone 20 cm ohne Rillen für Thermoelemente
Wärmerohr mit optimierter Kapillarstruktur	2	1.2	Mn = 35 (w=0,5, d=0,2), 5 Lagen	171/ 200	
horizontale Optimierung	3	2.2	Mn = 43 (w=0.57mm, d=0.3), 6 Lage im Kondensator und in der adiabatischen Zone; Mn = 80 (w=0.2, d=0.13), 8 Lagen im Verdampfer	350/ 200	2,2 m Prüfstand mit 1,2 m adiabatischer Zone und ohne Rillen für Thermoelemente
2. horizontale Optimierung	4	2.2	Mn = 43 (w=0.57mm, d=0.3); 5 Lagen im Kondensator und in der adiabatischen Zone, Mn = 80 (w=0.2, d=0.13) 5 Lagen im Verdampfer	300/ 200	2,2 m Prüfstand mit 1,2 m adiabatischer Zone und mit Rillen für Thermoelemente
Wärmerohr mit verbesserter Struktur	5	2.2	Mn = 30, w=0.4mm, d=0.16mm; 1 Lage	70/ 100	2,2 m Prüfstand mit 1,2 m adiabatischer Zone und mit Rillen für Thermoelemente; Abbruch wegen Austrocknung
CARINA - HP-Äquivalent	6	2.2	Mn = 80, 1 Lage	200/ 400	2,2 m Prüfstand mit 1,2 m adiabatischer Zone und mit Rillen für Thermoelemente
CARINA-HP 113	7	2.2	Mn = 80, 5 Lagen	200/200	2,2 m Prüfstand mit 1,2 m adiabatischer Zone und mit Rillen für Thermoelemente
CARINA-HP-117	8	2.2	Mn = 80, 5 Lagen	200/200	2,2 m Prüfstand mit adiabatischer Zone von 1,2 m und ohne Rillen für Thermoelemente

Der Teststand ist in Abbildung 27 dargestellt.

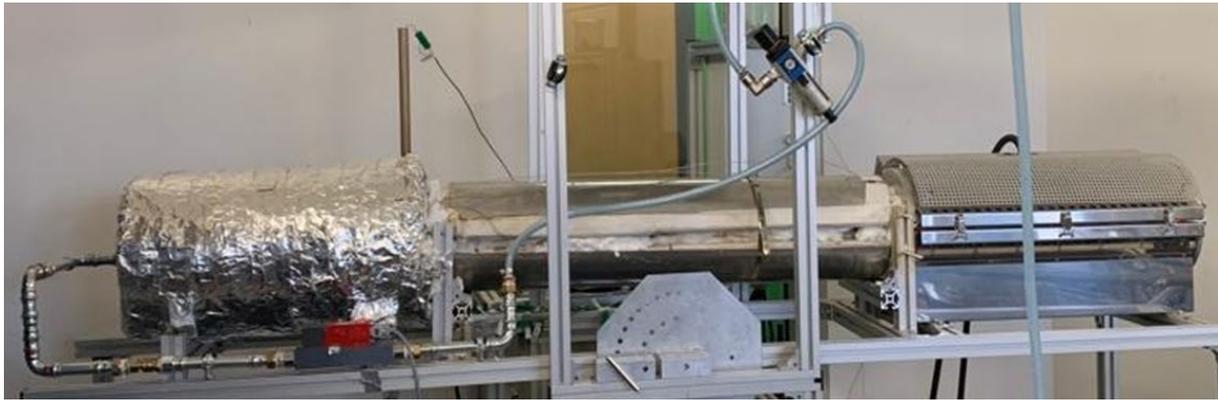


Abbildung 27 zeigt den Messstand mit (l) Kühlzone, (m) adiabaten Zone und (r) Heizzone. Der Teststand wurde schwenkbar gebaut, um die Kapillarkräfte testen zu können.

Während der Messung der Heatpipe 1 und 2 stellte sich recht schnell heraus, dass die Leistungsgrenze von 3 kW mit der vorhandenen Testeinrichtung und dem Ofen nicht erreicht werden kann. Im Laufe dessen wurde der Prüfstand erweitert und die adiabate Zone von 0,2 m auf 1,2 m vergrößert, um die Leistungsgrenzen des Wärmerohrs zu senken und das reine Transportphänomen durch die kapillare Struktur zu beobachten und somit die Strukturen miteinander vergleichen zu können. Die Erweiterung des Prüfstands führte nicht zum gewünschten Effekt. Ein neues Prüfverfahren musste angewendet und weiterentwickelt werden. Die Wärmerohre wurden miteinander durch Widerstandsmessung verglichen, wobei eine genaue Temperaturmessung wichtig war. Die Heatpipe 3 und 4 wurden so vermessen, dass das größere Mesh einmal im Kondensator (mit K gekennzeichnet) und im Verdampfer lag.

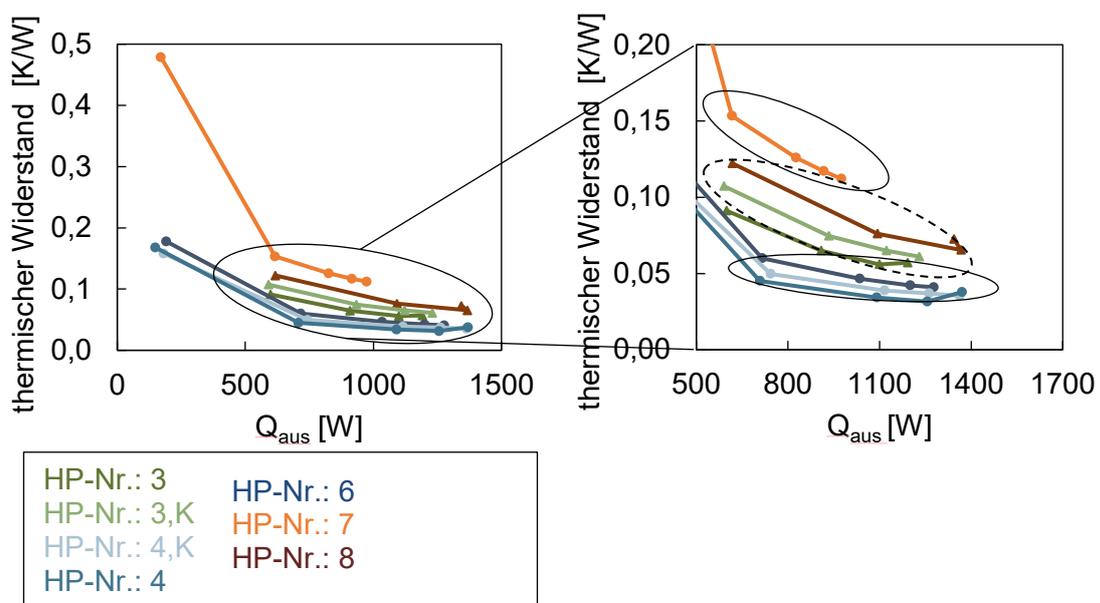


Abbildung 28 zeigt die gemessenen Widerstände der 2,2 m Heatpipes im erweiterten Teststand.

Zunächst wird die erste Messung der Heatpipes Nr. 3 und 8 besprochen. Es ist zu erkennen, dass der Widerstand bei allen Wärmerohren mit zunehmender Wärmeübertragung sinkt. Das CARINA-Heatpipe weist einen höheren Widerstand auf als das Heatpipe Nr. 3. Entgegen den Erwartungen ist der Widerstand bei der grobmaschigeren Kondensatorkonfiguration höher als bei der grobmaschigeren Konfiguration des Verdampfers. Der Widerstand beider Konfigurationen ist jedoch geringer als der des CARINA-Heatpipes. Die Wärmerohre 4, 6 und 7 wurden mit der optimierten Thermoelementbefestigung gemessen, und es wurden kleine Wärmeübergänge durchgeführt. Das zweite CARINA-Heatpipe hat einen deutlich höheren Widerstand. Heatpipe Nr. 4 hat den geringsten Widerstand von allen gemessenen Wärmerohren. Wie bereits beschrieben, treten die gleichen Phänomene wie bei Wärmerohr Nr. 3 auf. Im Gegensatz dazu hat das Wärmerohr Nr. 6 mit nur einer Kapillarlage einen höheren Widerstand als das Wärmerohr Nr. 4 in beiden Konfigurationen. Die große Inertgaszone des CARINA-Wärmerohrs führt wahrscheinlich zu einem hohen Widerstand. Die Tatsache, dass der Widerstand von Wärmerohr Nr. 6 höher ist als der von Wärmerohr Nr. 4, kann auf die größere Natriummenge in Wärmerohr Nr. 4 zurückzuführen sein, oder es könnte sich um einen Messfehler handeln.

An der derzeitigen Messmethodik ist zu bemängeln, dass der Messbereich deutlich zu klein ist. Um bessere und definiertere Aussagen machen zu können, müsste ein größerer Leistungsbereich abgedeckt werden. Außerdem hat die Inertgas Zone einen zu großen Einfluss auf die Messung, sie muss bei Temperaturen über 850° C gemessen werden, da die Inertgas Zone auf eine Länge komprimiert wird, die einen vernachlässigbaren Einfluss hat. Perspektivisch sollte die Messung mit einem Ofen durchgeführt werden, der einen größeren Wärmeübergangsbereich abdeckt, damit die Widerstände auch in der Nähe des Wärmeübergangs bestimmt werden können und Wärmeübergangsgrenzen abgefahren werden können.

#### Materialuntersuchungen:

Der zweite Teil der Aufgabe „Verbesserte Heatpipes“ bestand in der Untersuchung der Materialien auf Langlebigkeit und, ob diese den Anforderungen des Carbonates—Looping-Prozesses gerecht werden. Es wurden drei Materialien, die bereits im Rahmen des CARINA-Projekts untersucht wurden, ausgewählt:

1.4835 / 253 MA / X9CrNiSiNCe21-11-2, 1.4841 / AISI 314 / X15CrNiSi25-21, 1.4876H / Alloy 800H / X5NiCrAlTi31-20

Die Materialien wurden anhand der drei definierten Aufgaben untersucht:

Aufgabe 1: Langzeitverhaltens als Material für Wärmerohrbehälter unter Kalzinier- und Verbrenner Bedingungen, wobei der Schwerpunkt auf der Sigma-Phasen-Versprödung liegt.

Aufgabe 2: Untersuchung ausgewählte Stähle hinsichtlich ihres Langzeitverhaltens bei Start- und Abschaltvorgängen

Aufgabe 3: Analyse der verwendeten Wärmerohre der 300 kW<sub>th</sub> -Pilotanlage, hinsichtlich Erosion und Korrosion und Sigma-Phasen-Versprödung.



Abbildung 29. Ein Bild der Stahlproben, die auf die Wärmerohre auf der Kalzinier- und Verbrenner-Seite geschoben wurden, für die Untersuchung des Einflusses des Langzeitverhaltens als Wärmerohrbehältermaterial und die Einflüsse der jeweiligen Anlagenseite auf das Material.

Für die erste Aufgabe wird das Langzeitverhalten verschiedener Wärmerohrmaterialien - d. h. Stähle - unter Verbrenner- und Kalzinerbedingungen untersucht. Zu diesem Zweck wurde von jedem der drei Materialien eine Probe in die Brennkammer und auf die Kalzinerseite der Wärmerohre gelegt. Die Proben werden nach den Pilotversuchen des ANICA-Projekts auf Sigma-Phasen-Bildung analysiert vgl. (Abbildung 29).

Für Aufgabe zwei, wurden die drei Materialien zyklisiert in einer heißen Wirbelschicht erhitzt und abgekühlt, um das An- und Abfahren während des Prozesses zu simulieren unter verschiedenen Bedingungen, die Ergebnisse und Experimente sind in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt.



Abbildung 30. Bilder des Versuchsaufbau (links), Proben im Probenhalter (mitten) und Proben in der heißen Wirbelschicht (rechts).

Die zyklisierten Stahlproben wurden nach den verschiedene Versuchsbedingungen vgl. Abbildung 31 mittels Kerbschlagbiegeversuch untersucht, da dieser Rückschluss auf die Sigma-Phase gibt und in der Anwendung es auf die Festigkeit der Materialien ankommt.

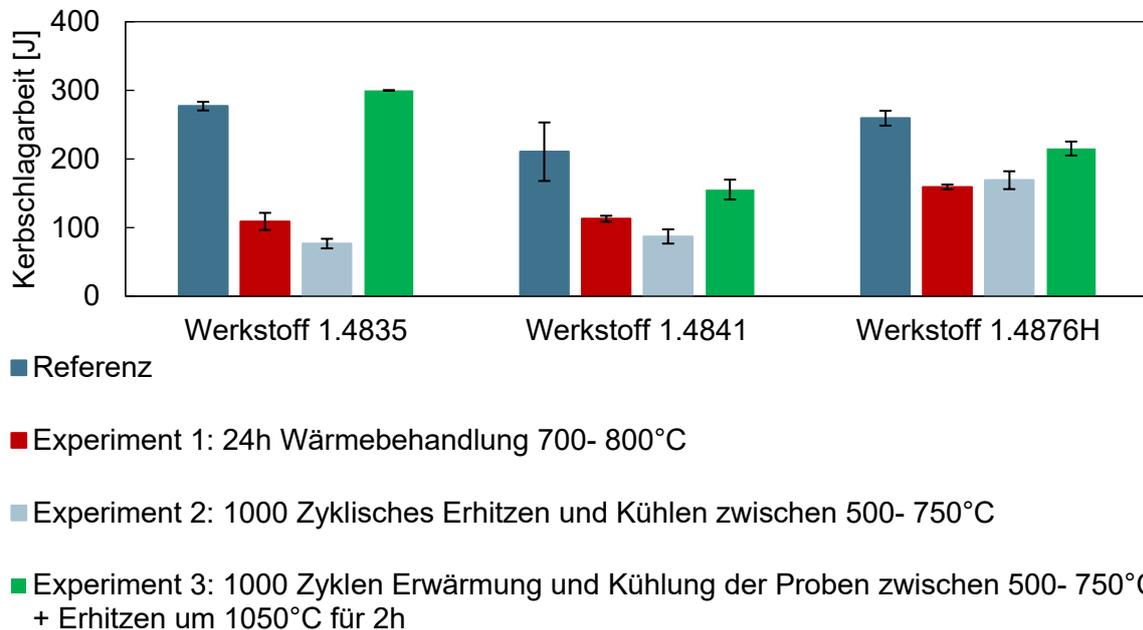


Abbildung 31 Ergebnisse der Kerbschlagbiegeversuche für die drei Experimente in Aufgabe 2.

Es ist zu erkennen, dass die Wärmebehandlung zwischen 700-800 °C zu einer Schwächung der Stähle führt und eine anschließende Erwärmung die Stähle härtet. Aus den Versuchen kann entnommen werden, dass ein Zwischenzeitliches Hochfahren der Anlage auf höhere Temperaturen das Material stärkt. Für Aufgabe 3 wurden drei Heatpipes mit jeweils dem oben genannte Material aus der 300 kW<sub>th</sub>-Anlage ausgebaut, deaktiviert und anschließend wurden von der Kalzinier- und der Verbrennerseite Proben genommen und diese analysiert. Die Proben aus Aufgabe 1 und 3 sollten auf Korrosion, Erosion und insbesondere auf die Sigma-phasen analysiert werden. Zu diesem Zweck wurden Lichtmikroskop-Analysen durchgeführt und von der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt der Technischen Universität Darmstadt analysiert. Im Allgemeinen wurde gezeigt, dass Korrosionsangriffe sowohl auf der Kalzinier- als auch auf der Verbrenner-Seite in allen Proben vorhanden sind. Es wurde gezeigt, dass die Sigma-phase in allen Materialproben vorhanden war. Darüber hinaus sammelt sich die Sigma-Phase sporadisch im Material 1.4835 an. Alle Proben haben eine austenitische Mikrostruktur mit Karbiden.

#### 6.4. Prozessbewertung (WP4)

Um das technologische Risiko, die technisch-wirtschaftliche Leistung und die Umweltaspekte der IHCaL-Prozesse zu bewerten, wurden die folgenden Aufgaben durchgeführt.

### 6.4.1. Risikobewertung

Diese Aufgabe konzentrierte sich auf die Bewertung möglicher Risiken bei der Anwendung der vollständigen IHCaL-Integration in der Kalk- und Zementindustrie. Es wurden zwei Bewertungen vorgenommen: eine qualitative und eine quantitative. Für die qualitative Bewertung wurde die Fehlermöglichkeits-, Einfluss- und Kritikalitätsanalyse (FMECA) verwendet. Sie wurde von ESTRA bereits in früheren Forschungsprojekten zur CO<sub>2</sub> Abscheidung mit Erfolg eingesetzt. Für die quantitative Bewertung wurde im Rahmen von ANICA die Monte-Carlo-Simulation eingesetzt, wahrscheinlich zum ersten Mal bei einem CO<sub>2</sub> Abscheidungsprojekt.

#### Qualitative Risikoanalyse auf der Kalkseite

Die FMECA für die Kalkindustrie wurde mit den Beiträgen und Bewertungen von **TUDA** und **LGE** unterstützt. Die größten Risiken, die durch FMECA aufgedeckt wurden, waren im Falle von ANICA der hintere Teil des Kalkes:

- a) Stillstand der Rohstoffproduktion in der Kalksteinaufbereitung mit hoher Risikoprioritätszahl, aber ohne Auswirkungen auf Gesundheit und Sicherheit
- b) Chemischer Angriff oder Korrosion an Dichtungen und Teilen von Rauchgasgebläsen, was zu Bränden oder Explosionen führen kann, die Verletzungen oder den Verlust von Menschenleben zur Folge haben können; das höchste Risiko besteht beim Tail-End-Konzept.
- c) Schäden an der Ausrüstung des Karbonisators
- d) Ineffiziente CO<sub>2</sub>-Abscheidung im Karbonator, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auftritt
- e) Konstruktionsschäden in der Brennkammer, mit schwerwiegenden Folgen
- f) Konstruktionsfehler im Feststoff-Wärmetauscher
- g) Schäden im Kalzinator, aufgrund von Überhitzung, mit Austritt von CO<sub>2</sub>

Die größten Risiken, die durch FMECA bei der vollständigen Integration von ANICA festgestellt wurden, waren (b) und (g).

#### Qualitative Risikoanalyse auf der Zementseite

Die FMECA für die Zementindustrie wurde mit den Beiträgen und Bewertungen von **VDZ**, **TKIS** und **DYCK** unterstützt. Die Teilnehmer auf der Zementseite haben keine ernsthaften Risiken für das Leben oder die Gesundheit von Menschen festgestellt. Die höchsten Risiken, die durch FMECA auf der Zementseite festgestellt wurden, waren:

- a) Unzureichende Vermahlung des Rohmaterials in der Mühle
- b) Unzureichende CO<sub>2</sub> Abscheidung im Karbonator

- c) Schneller Zerfall des Sorptionsmittels im Karbonator
- d) Unzureichende Wärmeübertragung auf das Material im Kalzinator
- e) Unzureichende Abdichtung im Kalzinator
- f) Entfluidisierung in der Brennkammer

#### Quantitative Risikoanalyse auf der Kalk- und auf der Zementseite

Die quantitative Risikoanalyse mit der Monte-Carlo-Methode basiert auf einer systemdynamischen Simulation der Prozesse, bei der statistische Verteilungen zur Darstellung des Verhaltens der Komponenten im Zeitverlauf verwendet werden. In ANICA wurde für diese Analyse die Systemdynamik-Simulationssoftware Powersim Studio verwendet. Detaillierte Informationen über den Zementprozess wurden vom **VDZ** und für die Kalkprozesse von **TUDA** und **ULSTER** zur Verfügung gestellt. Bei der Simulation der Prozesse im Kalk- und im Zementfall wurden geeignete statistische Verteilungen angewendet, um das Auftreten von Ereignissen und deren Folgen zu simulieren. Die Schlussfolgerung aus den Analysen auf beiden Seiten ist, dass kein ernsthaftes Risiko besteht, dass eine Störung in einer Komponente die Ursache für schwerwiegendere Störungen in den anderen Komponenten ist. Sollten die ANICA-Partner jedoch in Zukunft beschließen, die ANICA-Technologie in größerem Maßstab einzusetzen, wären weitere Monte-Carlo-Analysen der Prozesse ratsam, um völlig sichere Entscheidungen zu gewährleisten.

#### **6.4.2. Technisch-wirtschaftliche Bewertung der IHCaL-Integration im großen Maßstab**

ULSTER und ESTRA führten eine wirtschaftliche Bewertung für die Integration von IHCaL in Kalk- und Zementwerken durch. **TUDA** unterstützte diese Aufgabe mit Simulationen, Massen- und Energiebilanzen, und die Mitteilung von Erfahrungswerten. Zur Erstellung der technisch-wirtschaftlichen Modelle wurden drei Referenzanlagen betrachtet. Für die Kalkproduktion wurden der vorgewärmte Drehrohrofen (RK) und der Doppelschachtofen (DS) ausgewählt. Für die Zementherstellung wurde ein Zementwerk auf RK-Basis gewählt. Die Ergebnisse sind woanders veröffentlicht [32,34].

#### **6.4.3. Umweltbewertung mittels Lebenszyklusanalyse**

Bei dieser Aufgabe handelt es sich um eine Umweltanalyse sowohl für Kalk- als auch für Zementwerke, die in IHCaL integriert sind, unter Verwendung von Ökobilanzsoftware (SimaPro). Sie wurde von ULSTER durchgeführt. Die Ergebnisse sind woanders veröffentlicht [34].

## 6.5. Entwurf einer Wirbelschicht-Demonstrationsanlage (WP5)

Diese Aufgabe wurde von **TKIS** mit Unterstützung von **TUDA** und LGE durchgeführt.

### 6.5.1. Grundlegendes Anlagenlayout

In Anbetracht des großen Platzbedarfs und der Risiken einer 20-MW<sub>th</sub>-Demonstrationsanlage wurde beschlossen, beim Scale-up der 300-kW<sub>th</sub>-Pilotanlage einen kleineren Schritt zu machen. Daher wurde die Demonstrationsanlage unter Berücksichtigung eines Brennstoffeinsatzes von 2 MW<sub>th</sub> ausgelegt. Die Ergebnisse der Auslegung der Demonstrationsanlage wurden von Greco-Coppi et al. Veröffentlicht [33]. Die Wärme- und Massenbilanzen wurden anhand der beispielhaften Abgaszusammensetzung aus der Drehrohrofenlinie des Kalkwerks Hönnetal der LGE von **TUDA** und **TKIS** berechnet.

Die Entnahme des CO<sub>2</sub>-haltigen Stroms aus dem Kalkwerk wurde stromabwärts des Schlauchfilters gewählt. Die Demonstrationsanlage ist über die Gasentnahme, die Stromleitung, die Wasserleitung und einen Abwasserkanal mit der Produktionsanlage verbunden. Die Demonstrationsanlage verfügt über einen eigenen Wasserkühlungskreislauf. Die Silos für Brennstoff, Sand und Sorptionsmittel sind für vier Tage Dauerbetrieb ausgelegt (**TKIS**). Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der vorangegangenen Arbeiten wurden die Verfahrensfließschemata von **TKIS** festgelegt (siehe vereinfachtes Schema in Abbildung 32).

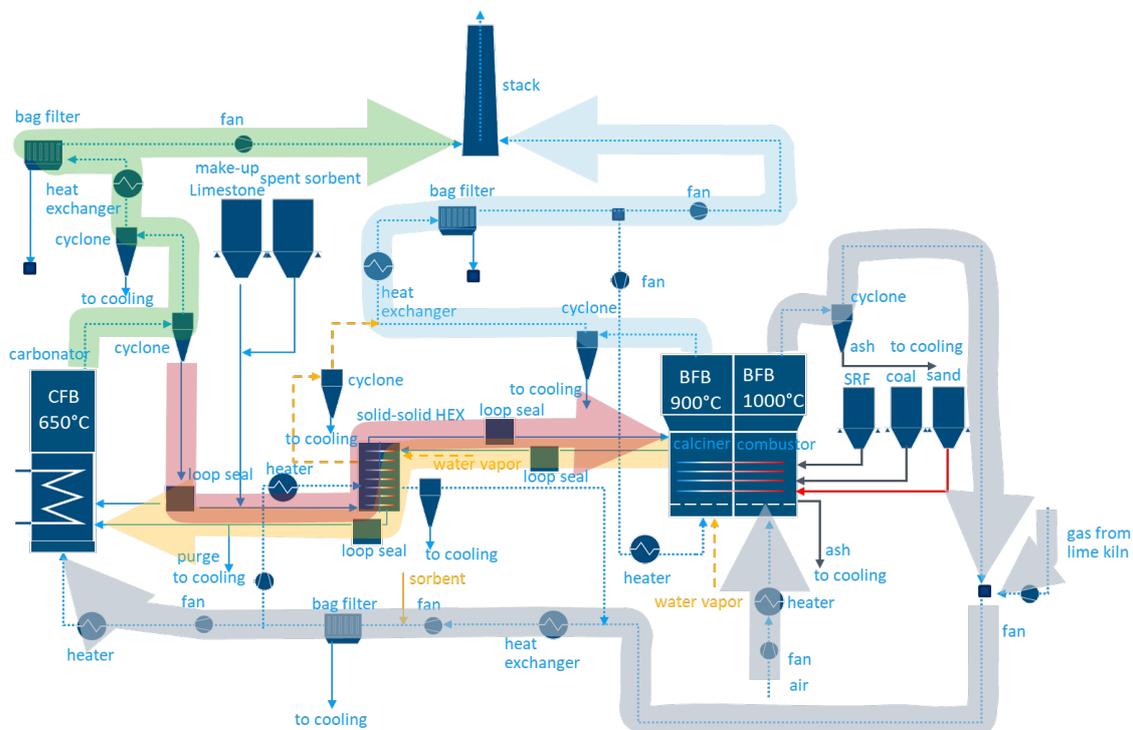


Abbildung 32. Vereinfachtes Fließbild der Demonstrationsanlage

Die Wärme für den Kalzinierungsprozess wird in der Brennkammer durch die Verbrennung von Kohlenstaub und/oder Ersatzbrennstoff (SRF) erzeugt. Der Brennstoff verbrennt in eine mit Sand befüllte blasenbildenden Wirbelschicht mit vorgewärmter Luft. Die Asche im Rauchgas wird in einem Zyklon abgeschieden.

Ein Teilstrom aus der Kalkanlage wird mit dem Rauchgas aus der Verbrennungsanlage vermischt. Der resultierende Gasstrom wird in einem Luft-Gas-Wärmetauscher abgekühlt und in einem Schlauchfilter entstaubt. Zwischen dem Wärmetauscher und dem Filter besteht die Möglichkeit, zu Versuchszwecken ein trockenes Sorptionsmittel einzubringen. Das CO<sub>2</sub>-haltige Rauchgas wird über einen Ventilator und einen Gasvorwärmer in den Karbonator geleitet. Im Karbonator reagiert das CO<sub>2</sub> aus dem Gas mit einem Teil des CaO-reichen Sorptionsmittels im zirkulierenden Wirbelbett zu CaCO<sub>3</sub>. Diese Reaktion ist exotherm und die überschüssige Wärme wird durch Wasserkühlung des Reaktors aus dem System abgeführt. Das CO<sub>2</sub>-reine Gas wird in zwei nachfolgenden Zyklonen entstaubt, in einem Luft-Gas-Wärmetauscher gekühlt, in einem Schlauchfilter entstaubt und in den Kamin geleitet.

Das Sorptionsmittel wird aus dem Karbonator abgezogen und zusammen mit frischem Kalkstein in den Feststoff-Wärmetauscher (SSHEX) geleitet, aufgeheizt und dem Kalzinator zugeführt. Der SSHEX ist als Wärmerohr-Bubblebed-SSHEX berechnet, der mit Rauchgas aus dem entstaubten CO<sub>2</sub>-reichen Gas fluidisiert wird. Im Kalzinator wird das CaCO<sub>3</sub>-haltige Sorptionsmittel mit vorgewärmtem Wasserdampf und CO<sub>2</sub>-reichem Gas fluidisiert. Das Gas wird abgekühlt und entstaubt. Ein Teil des Gases wird für die Fluidisierung des Kalzinators rezirkuliert. Der restliche Teil wird in den Kamin geleitet.

Das heiße Sorptionsmittel wird in die zweite Hälfte des SSHEX eingespeist, durch Wasserdampf fluidisiert, heizt die SSHEX-Wärmerohre auf und verlässt den SSHEX auf der gegenüberliegenden Seite. Ein Teil des CaCO<sub>3</sub>-armen Sorptionsmittels wird als Spülung aus dem System abgezogen, der andere Teil wird in den Karbonator geleitet. Auf diese Weise wird der Sorptionsmittelkreislauf geschlossen. Die abgeschiedenen Sorptionsmittel- und Aschepartikel aus den Zyklonen und dem Purge werden in wassergekühlten Förderschnecken abgekühlt und pneumatisch in das jeweilige Silo befördert. Es werden unterschiedliche Silos für das CaCO<sub>3</sub>-magere und CaCO<sub>3</sub>-reiche Sorptionsmittel berechnet. Der Filterstaub jedes Filters wird separat in IBC-Edelstahlsilobehältern gelagert.

Ein detaillierter Instrumentierungsplan mit etwa 280 Messgeräten wurde von **TKIS** ausgearbeitet. Da die Abgase der IHCaL-Anlage über einen anderen Schornstein emittiert werden als die Abgase des Kalkwerkes, ist eine vollständige Emissionsmessung nach BImSchV 17 für die Demonstrationsanlage geplant.

Die Methoden und Annahmen für die Prozessauslegung der Hauptkomponenten der Demonstrationsanlage sind ein Ergebnis der Prozessdefinition, wie in Tabelle 7 zusammengefasst.

Die Wärme- und Massenbilanzen der 2 MW<sub>th</sub>-Anlage wurden auf der Grundlage des validierten stationären Prozessmodells in Task 3.1 für zwei verschiedene Brennstoffe (Kohle und SRF) und zwei verschiedene H<sub>2</sub>O-Gehalte des Kalzinator-Fluidisierungsgases von **TUDA** und **TKIS** berechnet. Die wesentlichen Prozessparameter, die sich aus der Massen- und Wärmebilanz ergeben, sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Um die Wärmerohre innerhalb der 1000°C-Temperaturgrenze zu betreiben, wurde für die Kalzinierung eine maximale Temperatur von 900°C eingestellt. Die Kalzinierungstemperatur und die Wirbelschichtgeometrie definieren einen maximalen CO<sub>2</sub>-Gehalt des Wirbelgases des Kalzinators von 30 Vol.-%.

Tabelle 7. Definition der Prozessparameter für die Demonstrationsanlage

Parameter	Value
Fuel	Lignite and RDF
CO <sub>2</sub> capture efficiency	80-90%
Thermal input (Combustor)	2 MW <sub>th</sub>
Sorbent	Limestone 0,3-0,7mm Messinghausen (Lhoist)
CaO in product	>95 wt%

Basierend auf den Prozessdefinitionsparametern wurden die Make-up-Rate und das Zirkulationsverhältnis mit dem Prozessmodell aus Task 1.1 von **TUDA** berechnet. Um eine Karbonisierungseffizienz von über 80 % bei einem angemessenen Wärmebedarf für die Kalzinierung zu erreichen, wurden eine Make-up-Rate von 0,2 mol<sub>Ca</sub>/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub> und ein spezifisches Zirkulationsverhältnis von 10 mol<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>/mol<sub>CO<sub>2</sub></sub> gewählt.

Tabelle 8. Hauptprozessparameter

Parameter	Value
Combustor	
Temperature combustion air	720–780°C
Temperature fluidized bed	980–1000 °C
Calciner	
Temperature fluidization gas	500°C
Temperature fluidized bed	880–900°C
Carbonator	
Temperature fluidization gas	160–250°C
Temperature dense bed	630–670°C
Solid-Solid-Heat Exchanger	
Temperature fluidization gas (flue gas and water vapour)	500°C

### 6.5.2. Aufbau des Reaktorsystems

Die Auslegung der Reaktoren und der Nebenaggregate basiert auf den Massen- und Wärmebilanzen sowie den experimentellen Ergebnissen von Pilotversuchen. Diese Aufgabe wurde von **TUDA** und **TKIS** durchgeführt.

Der Querschnitt des Karbonators wird aus dem Volumenstrom des Fluidisierungsgases und der Leerrohrgasgeschwindigkeit im Karbonator definiert. Der Volumenstrom der Fluidisierungsluft wird durch das Rauchgas aus dem Karbonator und aus der Kalkanlage bestimmt. Der Auslegungswert für die Gasoberflächengeschwindigkeit beträgt 7 m/s. Die Höhe des Karbonators ergibt sich aus Modellsimulationen und Layoutbeschränkungen. Es wurde festgestellt, dass 13 m erforderlich sind, um die Verweilzeit für die Karbonisierungsreaktion und den Sorptionsmitteltransport zwischen den drei Reaktoren zu erreichen. Die Betriebstemperatur des Karbonators ist auf 650°C festgelegt. Diese Parameter resultieren aus den experimentellen Erfahrungen von **TUDA** in verschiedenen Projekten.

Für die Demonstrationsanlage wurden zwei unterschiedliche Betriebstemperaturen für den Kalzinator und die Brennkammer definiert: 880 °C und 900 °C für den Kalzinator und 980 °C bzw. 1000 °C für die Brennkammer. Dementsprechend wurde eine Fluidisierungsgas-Zusammensetzung für den Kalzinator von 20 Vol.-% CO<sub>2</sub>/80 Vol.-% H<sub>2</sub>O und 100 Vol.-% H<sub>2</sub>O definiert.

Die Wärme- und Massenbilanz zeigt, dass ohne Erwärmung des Sorptionsmittelstroms vom Karbonator zum Kalzinator von 650 °C auf ca. 800°C ist eine CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus der Kalklinie

nicht möglich. Zur Berechnung der Kosten für die Demonstrationsanlage wird eine Wärmeverschiebung vom aus dem Kalzinator austretenden Sorptionsmittel auf das Sorptionsmittel, das dem Kalzinator zugeführt werden muss, auf Basis von Wärmerohren verwendet (SSHEX).

Der Kalzinator und die beiden Seiten des SSHEX wurden für eine Leerrohrgasgeschwindigkeit von 0,31 m/s und die Brennkammer für 1 m/s ausgelegt. Zusammen mit den ermittelten Volumenströmen aus der Wärme- und Massenbilanz wurden folgende Querschnittsflächen ermittelt: für den Kalzinator 2,26 m<sup>2</sup> und für die SSHEX-Seiten jeweils 1,85 m<sup>2</sup>. Im Kalzinator/Brennkammer sind 695 Wärmerohre und im SSHEX 394 Wärmerohre mit einem Durchmesser von 33,7 mm, einer Wandstärke von 3,6 mm und einer Länge von 2,2 m in einer versetzten Rohranordnung installiert, wie in Abbildung 33 dargestellt. Der für die Auslegung verwendete Wärmedurchgangskoeffizient beträgt 580 kW/m<sup>2</sup>K und basiert auf den Erfahrungen von **FAU** und **TUDA**. Alle Reaktoren und Zyklone sind feuerfest ausgekleidet.

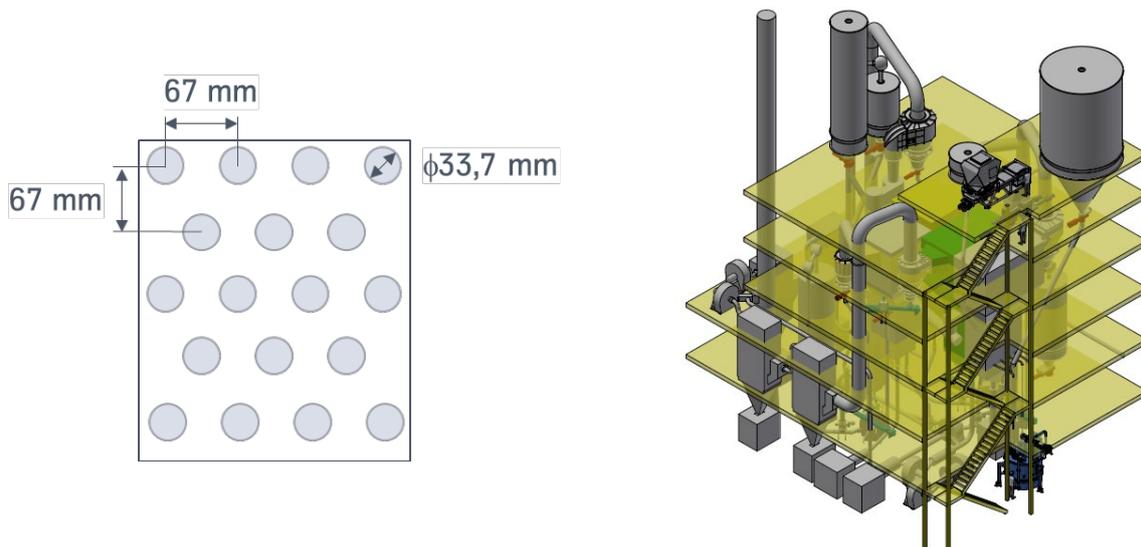


Abbildung 33. Demonstrationsanlage. Anordnung der Wärmerohre (links) und 3D-Rendering (rechts).

Mithilfe einer 3D-CAD-Software wurde ein detailliertes Anlagenlayout von **TKIS** entworfen (siehe Abbildung 33). Das 3D-Anlagenlayout unterstützt unter anderem die Kostenschätzung der Rohrleitungen und des Stahlgebäudes und verringert die Unsicherheiten bei der Preiskalkulation. Die Grundfläche der Anlage ohne SRF-Lieferung beträgt 315 m<sup>2</sup> bei einer maximalen Höhe von 27 m.

### 6.5.3. Schätzung der Kosten

Die Schätzungen der Kapital- (CAPEX) und Betriebskosten (OPEX) für die 2-MW<sub>th</sub>-IHCaL-Demonstrationsanlage basieren auf den Ergebnissen aus Task 5.1 und Task 5.2. Die Kostenschätzung von **TKIS** entspricht Klasse 3 in der Matrix für die Prozessindustrie, was zu

einem erwarteten Genauigkeitsbereich von -20 % bis +30 % führt. Die Kostenbasis ist der 09.2023.

Die Investitionskosten der 2 MW<sub>th</sub>-Demonstrationsanlage betragen 31,46 Mio. €. Dazu gehören die Ausrüstung (Reaktoren, Hilfssysteme, Stahlbau, Rohrleitungen, elektrische Ausrüstung, Automatisierung und Instrumentierung), das Engineering und das Projektmanagement, die Montage und Inbetriebnahme sowie ein Sicherheitsfaktor für Unvorhergesehenes.

Die OPEX-Kosten wurden für einen dreijährigen Anlagenbetrieb (insgesamt 10.000 Stunden) berechnet. Die Kosten werden in variable und fixe Kosten unterteilt. Die variablen Kosten umfassen die Kosten für Kohle, SRF, Strom und Wasser und belaufen sich auf 3,2 Mio. €. Die Fixkosten in Höhe von 5,4 Mio. € umfassen die Personalkosten für den Betrieb der Anlage, die Wartungskosten und die Anlagenversicherung. Die gesamten OPEX-Kosten für die Demonstrationsanlage belaufen sich auf 8,6 Mio. €.

Die oben ermittelten hohen Kosten sind anlagenspezifisch und hängen mit der hohen Anlagenflexibilität, der intensiven Instrumentierung, den hohen Betriebs- und Personalkosten sowie Prototypenrisiken zusammen und sollten nicht für eine anteilige Kostenschätzung einer kommerziellen IHCaL-Anlage herangezogen werden.

## **6.6. Direkte Abtrennung - IHCaL-Fahrplan (WP6)**

Das Hauptziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Arbeiten war die Bewertung der potenziellen Synergien zwischen den IHCaL- und Leilac-Technologien bei der Anwendung in großtechnischen Zement- und Kalkanlagen. Diese Aufgabe wurde von CALIX durchgeführt. Die Ergebnisse sind woanders veröffentlicht [34].

## **6.7. Verbreitung und Nutzung (WP7)**

### **6.7.1. Project logo und Website**

Die **TUDA** erstellte ein Projektlogo (siehe Titelseite), das den Projektnamen und eine Farbcodierung enthält, die das Ziel des Projekts widerspiegelt. Das Logo wurde in allen internen Dokumenten, Präsentationen, Ergebnissen und externen Kommunikationsaktivitäten (z. B. öffentliche Workshops, Newsletter) verwendet.

Außerdem wurde im ersten Quartal des Projekts eine Website eingerichtet. Die Website (<https://act-anica.eu/>) wurde regelmäßig aktualisiert und enthielt Informationen über das Projekt, Berichte über den Fortschritt, Neuigkeiten über Veröffentlichungen usw.

### 6.7.2. Öffentliche Workshops

Im Rahmen des ANICA-Projekts wurden zwei öffentliche Workshops veranstaltet. Der erste Workshop fand online statt und wurde von der **TUDA** veranstaltet. Die Aufzeichnungen und die Präsentation sind auf der Projektwebsite (<https://act-anica.eu/anica-virtual-workshop/>).

Der zweite Workshop fand in den Räumlichkeiten des **VDZ** in Düsseldorf statt. Es handelte sich um einen Hybrid-Workshop mit der Möglichkeit, entweder persönlich (siehe Abbildung 34) oder online teilzunehmen. Der Workshop wurde gemeinsam mit dem Projekt AC2OCem (<https://ac2ocem.eu-projects.de/>). veranstaltet. Rund 120 Vertreter aus verschiedenen Ländern und Branchen nahmen teil.



Abbildung 34. Vorort-Teilnehmer des Workshops (viele weitere online)

### 6.7.3. Veröffentlichungen

Die Liste der Veröffentlichungen befindet sich in Kapitel 11. Das Ziel von 10 Konferenzpublikationen wurde nicht nur erreicht, sondern sogar übertroffen. Das ANICA-Projekt war auf den wichtigsten internationalen Konferenzen im Zusammenhang mit Technologien zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung vertreten, darunter die „Greenhouse Gas Control Technologies“ Konferenz (15. und 16.), die zweite internationale Konferenz über „Negative CO<sub>2</sub> Emissions“ und die „Trondheim Conference on CO<sub>2</sub> Capture, Transport and Storage“ (11. und 12.).

Zum Zeitpunkt der Vorlage dieses Berichts liegen fünf Veröffentlichungen (von deutschen Partnern) in Fachzeitschriften vor. Drei weitere Veröffentlichungen sind geplant.

### 6.7.4. Industrie-orientierte Newsletters

Es wurden sechs industriell ausgerichtete Newsletter veröffentlicht. Die Newsletter wurden an die Abonnenten versandt, die sich über die Projektwebsite registriert hatten (ca. 40). Sie sind auch auf einer [Seite der Projektwebsite](#) öffentlich zugänglich. Die Ausgaben enthalten

Informationen über die Projektergebnisse, bevorstehende Treffen (wie z. B. die Workshops) und Höhepunkte der Veröffentlichungstätigkeit.

Der Ansatz, der für die Erstellung der Newsletter gewählt wurde, war industriorientiert und konzentrierte sich eher auf die wichtigsten Ergebnisse als auf detaillierte methodische Erläuterungen. Darüber hinaus wurden in fünf Newslettern Interviews mit den ANICA-Partnern aus der Industrie geführt, die sich auf die Sichtweise der Industrie zu Themen wie der Dekarbonisierung der Kalk- und Zementindustrie, der Kohlenstoffabscheidung und dem Fahrplan für den industriellen Einsatz des IHCaL-Prozesses konzentrierten.

Die Newsletter enthielten Fotos der Projektpartner, der Forschungseinrichtungen und der relevanten Kalk- und Zementproduktionsanlagen, die im Rahmen des ANICA-Projekts untersucht wurden. Alle Partner beteiligten sich mit ihren Beiträgen. Die TUDA war für die Koordination, Ausgabe und Veröffentlichung jedes Newsletters verantwortlich. Die Titelseiten der letzten drei Newsletter sind in Abbildung 3 zu sehen.

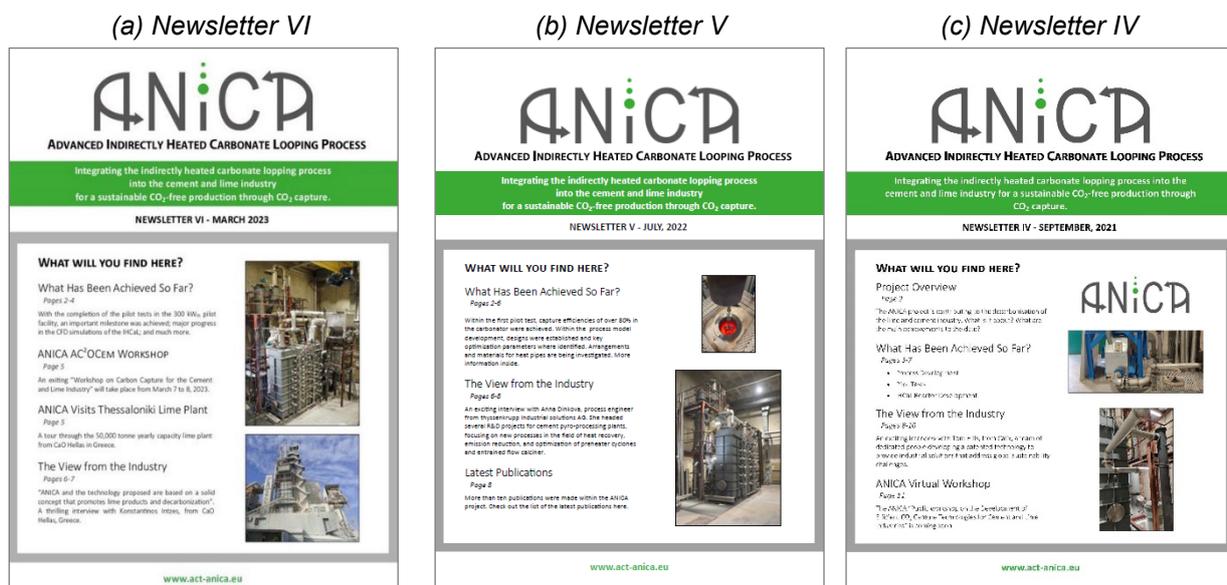


Abbildung 3. Titelseiten der letzten drei industriell ausgerichteten Newsletter des ANICA-Projekts, die auf der [Projektwebsite](#) öffentlich zugänglich sind (aus [34]).

### 6.7.5. Verwertungsplan

In Rahmen von ANICA hat TKIS zusammen mit allen Partnern einen Verwertungsplan für das Projekt verfasst. Es wurden insgesamt zwölf verwertbarer Innovationen identifiziert, die hinsichtlich ihrer kommerziellen und wissenschaftlichen Benutzung bewertet wurden.

## **6.8. Koordinierung (WP8)**

### **6.8.1. Koordinierung und Projektverwaltung**

Die **TUDA** war für die Koordinierung und die Verwaltung des ANICA-Projekts verantwortlich. In jedem Arbeitspaket waren mindestens zwei der drei Nationalitäten vertreten. Die Zusammenarbeit war entscheidend für den Erfolg des Projekts. Um eine regelmäßige Kommunikation zwischen den Partnern zu gewährleisten, wurden monatliche Online-Sitzungen des Lenkungsausschusses (SC) sowie zwei Präsenzsitzungen der Generalversammlung (GA) pro Jahr. Bei den SC-Sitzungen handelte es sich um einstündige Treffen, bei denen die wichtigsten Ergebnisse und organisatorische Fragen zu besprechen. Die GA-Sitzungen dauerten ein oder zwei Tage. Sie dienten dazu, Ergebnisse im Detail vorzustellen und zu prüfen, Projektabweichungen zu diskutieren und Möglichkeiten der Zusammenarbeit zwischen den Partnern zu erkunden. Um eine angemessene Koordinierung der Verbreitungsaktivitäten zu gewährleisten, wurden die Veröffentlichungspläne im Voraus informiert und von der **TUDA** aufgezeichnet. Die **TUDA** führte die Listen der Veröffentlichungen (einschließlich geplanter Veröffentlichungen), die vierteljährlich im Rahmen der Ampelberichte gemeldet wurden. Viele Veröffentlichungen aus dem ANICA-Projekt waren Gemeinschaftsarbeiten von Partnern aus verschiedenen Ländern,

### **6.8.2. Verwaltung von Forschungsdaten**

Die **TUDA** war für die Verwaltung der Forschungsdaten im Rahmen des ANICA-Projekts verantwortlich. Es wurde eine Strategie für das Datenmanagement implementiert, über die in dem entsprechenden Bericht (D8.1) berichtet wird.

Die Daten aus dem Projekt wurden auf einem HessenBox-Server in der Cloud gespeichert. Alle Partner hatten Zugriff auf diesen Server und konnten ihn zum Datenaustausch nutzen. Die in der HessenBox verfügbaren Dokumente sind vertraulich. Die öffentlichen Informationen aus dem ANICA-Projekt wurden über die [ANICA-Website](#) veröffentlicht.

### **6.8.3. Innovationsmanagement**

Die Innovationen im Rahmen des ANICA-Projekts wurden vierteljährlich in einem Innovationsmanagementbericht erfasst. CALIX war für die Koordinierung dieser Aufgabe verantwortlich. Zwei Patenten wurden von **TUDA** angemeldet. Versuchsanlagen wurden erweitert (**TUDA, FAU**). Die wichtigsten Innovationen sind unter Kapitel 9 erklärt.

## 7. Wichtige Positionen des Zahlenmäßigen Nachweises

Die Beträge der Ausgaben für die Posten des Verwendungsnachweises sind in Tabelle 9. Neben den Personalausgaben stellen die unter der Nummer 850 erfassten Posten den betragsmäßig größten Ausgabenposten dar. Die Ausgaben für die Gegenstände des Verwendungsnachweises, die unter diese Nummer fallen, sind zusammengefasst in Tabelle 10 mit dem jeweiligen Gesamtbetrag und Informationen über die weitere Verwendung der Anschaffungen zusammengefasst.

Tabelle 9. Übersicht über die angefallenen Kosten

Pos. no.	Beschreibung	Anfallende Kosten (€)			
		TUDA	FAU	VDZ	TKIS
0812	Personalkosten	441.589,79	203.528,99	546.704,27	454.769,25
0822	Sonstige Personalkosten	12.826,27	22.289,27	-	-
0831	Ausrüstung bis zu 410 €	3.350,63	5.816,45	-	-
0834	Miete und EDV-Kosten	866,32	-	-	-
0835	Vergabe von Aufträgen	10.393,33	-	-	-
0843	Sonstige allg. Verwaltungskosten	35.553,43	13.757,28	-	-
0846	Dienstreisekosten	11.793,42	4.326,49	3.139,37	2.860,24
0850	Ausrüstung über 410 €	247.791,57	26.108,71	-	-

Tabelle 10. Ausgaben gemäß der Ausrüstungsliste unter Punkt 850 und ihre weitere Verwendung.

No.	Beschreibung	Ausgaben	Verwendung
1	Erweiterung der Versuchsanlage (TUDA)	247.791,57 €	w. Projekte
2	Erweiterung der Versuchsanlage (FAU)	26.108,71 €	w. Projekte

## 8. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Entwicklung und Simulation IHCaL-Prozesse im industriellen Maßstab (WP1) war notwendig, um das Potenzial der IHCaL-Technologie zur Dekarbonisierung der Zement- und Kalkindustrie zu bewerten.

Die IHCaL-Pilotversuche (WP2) waren notwendig, um die Technologie mit experimentellen Tests für ihre Anwendung in der Zement- und Kalktechnologie zu validieren. Außerdem war es notwendig, die Machbarkeit der Rückführung von Verbrennungsgasen und der Verbrennung fester Brennstoffe zu beweisen.

Die Entwicklung von Prozess- und CFD-Modellen (WP3) war notwendig, um das Verständnis des IHCaL-Prozesses zu verbessern und einen sicheren Scale-up der Technologie zu

ermöglichen. Die Entwicklung eines Festkörper-Wärmetauschers (WP3) war notwendig, um die Effizienz des IHCaL-Prozesses zu verbessern und die Machbarkeit dieser Komponente zu bewerten. Die Entwicklung neuer Strategien für eine bessere Wärmenutzung, wie die Konstruktion eines zweistufigen Kalzinators (WP3), war notwendig, um den IHCaL-Prozess zu verbessern und die Durchführbarkeit dieser Strategien zu bewerten.

Die Prozessbewertung (WP4) war notwendig, um das Potenzial des IHCaL-Prozesses zu beurteilen und die damit verbundenen Risiken, Kosten und Umweltauswirkungen zu verstehen.

Das IHCaL-Verfahren befindet sich noch in der Entwicklungsphase (Pilotmaßstab). Als Zwischenschritt wird eine Demonstrationsanlage benötigt. Daher war es notwendig solche Anlage auszulegen (TRL 5).

## 9. Voraussichtlicher Nutzen

Die Zement- und Kalkindustrie muss bis 2050 kohlenstoffneutral sein. Aufgrund der unvermeidlichen prozessbedingten CO<sub>2</sub> Emissionen ist CCUS notwendig, um dieses Ziel zu erreichen. Im Rahmen des ANICA-Projekts wurde die technische und wirtschaftliche Machbarkeit der Integration der IHCaL-Technologie in Kalk- und Zementwerken nachgewiesen. Dies ist ein wichtiger Meilenstein auf dem Weg zur Dekarbonisierung der Industrie durch den Einsatz von Kohlenstoffabscheidung und -speicherung (CCS). In diesem Kapitel werden den voraussichtlichen Nutzen des Ergebnisses dieses Projektes erläutert.

### 9.1. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die technisch-wirtschaftliche Bewertung der Integrationskonzepte ergab ein hohes Potenzial für die IHCaL-Technologie in der Kalk- und Zementindustrie. Niedrige CO<sub>2</sub> Vermeidungskosten von etwa 20 €/tCO<sub>2,av</sub> können erreicht werden, wenn feste rückgewonnene Brennstoffe (SRF) in der Brennkammer verbrannt werden, um die Wärme für die Regeneration des Sorptionsmittels zu gewinnen. Dies ist ein niedriger Wert im Vergleich zu den Kosten anderer Technologien für ähnliche Anwendungen (vgl. [5]).

Der erfolgreiche Einsatz des IHCaL-Verfahrens in kommerziellen Anlagen würde eine deutliche Verringerung der CO<sub>2</sub> Emissionen aus industriellen Quellen ermöglichen, ohne dass hohe wirtschaftliche Sanktionen aufgrund eskalierender CO<sub>2</sub> Steuern anfallen. Dies ist für die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Unternehmen von entscheidender Bedeutung.

Mit den entwickelten Konzepten zur Integration des IHCaL-Verfahrens in die Kalkindustrie wurde ein Patent von **TUDA** und LGE angemeldet. Der Titel des Patents lautet "Apparat und Verfahren zur Herstellung von Kalk", Anmeldenummer 10 2023 114 354.9. Es ist derzeit beim Deutschen Patent- und Markenamt für **TUDA** und LGE anhängig.

Im Rahmen des ANICA-Projektes wurde ein alternatives Verfahren von **TUDA** erfunden und ein entsprechendes Patent angemeldet. Der Titel des Patents lautet "Apparat und Verfahren zur Herstellung von Kalk und Zement", Anmeldenummer 10 2024 109 181.9. Es ist derzeit beim Deutschen Patent- und Markenamt für **TUDA** anhängig.

Das Design der Demonstrationsanlage (**TKIS**) wird die Grundlage für (i) die Kontaktaufnahme mit potenziellen Kunden und/oder (ii) die Beantragung öffentlicher Mittel für die Detailplanung und Errichtung einer IHCaL-Demonstrationsanlage auf der Basis von Wirbelschichten bilden.

Die Ergebnisse des ANICA-Projekts werden zu einem besseren Verständnis des IHCaL-Prozesses sowie zur wirtschaftlichen Effizienz des Prozesses führen. Dies ermöglicht der **VDZ**, als Institut der Zementindustrie, Unternehmen individuell und umfassend bei der technologischen Umsetzung zur Reduzierung der Kohlendioxidemissionen bei der Produktion von Zementklinker zu beraten/zu unterstützen. Neben einer zuverlässigen technologischen Umsetzung ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ein wichtiges Kriterium für die Etablierung des Verfahrens in der Zementindustrie. Darüber hinaus ermöglichen die Ergebnisse des Projekts den Vergleich des IHCaL-Prozesses mit konkurrierenden Verfahren und damit die Auswahl des richtigen Systems zur CO<sub>2</sub>-Reduktion.

Der bestehende Simulationscode des **VDZ**-Modells wurde vom Linux-Betriebssystem auf das Windows-Betriebssystem migriert. Die neue Struktur des Modells erlaubt die Kombination der Module für neue Anlagenkonzepte. Energie- und Massenbilanzen können für neue Anlagenkonfigurationen berechnet werden, die sich von dem konventionellen Aufbau einer Zementanlage unterscheiden. Neben der Berechnung des entwickelten vollintegrierten IHCaL-Zementwerkes können auch andere Anlagenkonzepte dargestellt werden, z.B., integrierter Calcium-Looping, teilweiser Oxyfuel-Aufbau und Rezirkulation von Stoffströmen. Zusätzlich kann Verhalten bei unkonventionellen Bedingungen, z.B., bei verändertem Partialdruck von CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O untersucht werden. Damit ist die Basis für die Entwicklung neuer Module gelegt. Der neue Simulationscode basiert auf dem bewährten Quellcode, der über die Jahre anhand der experimentellen Ergebnisse validiert wurde. Die aktuelle Umstrukturierung ermöglicht Berechnungen außerhalb der gut validierten Grenzen. Neben der Flexibilität und den Möglichkeiten bringt diese Extrapolation zusätzliche Unsicherheiten in die Berechnungen ein, die in den nachfolgenden experimentellen Arbeiten validiert werden müssen.

**TKIS** hat umfassende Kenntnisse über den indirekt beheizten CaL-Prozess, die Herausforderungen bei der Ausrüstung und das Verhalten des Sorptionsmittels erworben. Durch die Ähnlichkeit zum direkt beheizten CaL-Verfahren werden die gesammelten Erfahrungen im Projekt CARMEN für die Konzeption einer Demonstrationsanlage genutzt.

Die im Rahmen des ANICA Vorhabens gewonnenen Erkenntnisse und kalkulierten Kosten für eine Tail-End IHCaL-Anlage können direkt anderen Technologien zur CO<sub>2</sub>-Minderung

gegenübergestellt und für einen präzisen Vergleich als Benchmarking herangezogen werden. Basiert auf die Ergebnisse wird **TKIS** eine Entscheidung über die Weiterentwicklung der Technologie treffen.

LGE kann Daten aus dem ANICA-Projekt für die Integration eines IHCaL-Prozesses (entweder als Tail-End-Lösung oder als integrierte Lösung) in ein bestehendes Kalkwerk unter realen Bedingungen nutzen.

Das DYCK erwartet, dass das IHCaL-Verfahren mit möglichst geringem Aufwand in den bestehenden Produktionsanlagen eingesetzt werden kann. Darüber hinaus soll das für das "Carbonate Looping" verwendete Sorptionsmittel, z.B. Kalkstein oder Rohmehl, nach dem Einsatz ohne Qualitätsverlust dem Zementproduktionsprozess zugeführt werden.

## 9.2. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Die experimentellen Arbeiten, einschließlich der beiden Pilotversuche im 300-kW-Maßstab, haben gezeigt, dass die entwickelten Prozesse valide sind und dass hohe Abscheidungsraten von über 90 % erreicht werden können. Der erfolgreiche Betrieb der Brennkammer-Rauchgasrückführung hat gezeigt, dass das IHCaL-Konzept für hohe Dekarbonisierungsraten, einschließlich der Abscheidung von CO<sub>2</sub> Emissionen aus der Verbrennung, geeignet ist. Darüber hinaus deuten die Ergebnisse der gereinigten Sorptionsmittelprouben darauf hin, dass die Verwendung des verbrauchten Sorptionsmittels möglich ist.

Das hohe Potenzial der IHCaL-Technologie in Bezug auf die Umweltauswirkungen wurde mit der Lebenszyklusanalyse (LCA) überprüft. Die Technologie schneidet nicht nur in Bezug auf wirtschaftliche Indikatoren gut ab, sondern auch in Bezug auf die Einsparung von Ressourcen, die Verringerung des globalen Erwärmungspotenzials und die Verbesserung der menschlichen Gesundheit. Die besten Ergebnisse wurden mit den Konzepten erzielt, die feste rückgewonnene Brennstoffe (SRF) in der IHCaL-Brennkammer verwenden. Die Einführung von Technologien zur Kohlenstoffabscheidung, wie dem IHCaL-Verfahren, wird neue Arbeitsplätze und ein Unternehmenswachstum für Kalk- und Zementhersteller sowie für Ausrüstungslieferanten schaffen.

Das durch die Prozesssimulationen und die experimentellen Arbeiten an der 300-kW-Pilotanlage erworbene Wissen wird von der **TUDA** in zukünftigen Forschungsprojekten, Schulungs- und Beratungsdienstleistungen sowie in der Ausbildung (z. B. Vorlesungen) genutzt werden. Die aufgerüstete Pilotanlage kann für weitere experimentelle Untersuchungen in Folgeprojekten zum IHCaL-Prozess genutzt werden. Das gewonnene Wissen über CO<sub>2</sub> Abscheidetechnologien kann neue Forschungen an der **TUDA** auf diesem Gebiet erleichtern. Die neu entwickelten Konzepte zur Integration von IHCaL in Kalkanlagen wurden in Zusammenarbeit mit der LGE patentiert.

Darüber hinaus wurden von der **TUDA** neue Modelle für die Simulation von IHCaL-Komponenten entwickelt. Diese Modelle, über die in den entsprechenden Beiträgen berichtet wird, sind nützlich für die Planung und Vergrößerung von IHCaL-Anlagen für die Kalk- und Zementproduktion mit integrierter CO<sub>2</sub>-Abscheidung.

Für die Scale-up-Analyse des Prozesses sollen Wärmerohre im industriellen Maßstab in großen Mengen eingesetzt werden. Die **FAU** erarbeitet mit ihrem Know-how und einem Anlagenbauer ein Konzept für die industrielle Produktion. Die Ergebnisse und die Innovation zeigen, dass der indirekt beheizte Karbonat-Looping-Prozess sinnvoll mit Dampf statt mit CO<sub>2</sub> betrieben werden kann. Mit diesen Erkenntnissen konnte die **FAU** ihr Wissen über die Kalzinierung erweitern. Das Wissen kann in weiteren Projekten genutzt werden und macht die FAU zu einem geeigneten Partner für die Industrie bei der indirekten Wirbelschichtkalzinierung.

Im Rahmen des ANICA-Projekts arbeiteten wichtige europäische Unternehmen aus der Kalk- und Zementbranche (LGE, CAO, DYCK) gemeinsam an der Entwicklung der IHCaL-Technologie. Der Verband der deutschen Zementindustrie (VDZ) war ein weiterer wichtiger Partner dieses Projekts. Die Projektergebnisse wurden in wichtigen wissenschaftlichen Fachzeitschriften für Fortschritte bei der CO<sub>2</sub> Abscheidung (z. B. [Fuel](#) und [International Journal of Greenhouse Gas Control](#)), sowie auf Konferenzen veröffentlicht, die für akademische und industrielle Interessengruppen relevant sind (z. B. Symposium on UK-Lime Research und Greenhouse Gas Control Technologies conference). Darüber hinaus wurden Kalk- und Zementhersteller in zwei öffentliche Workshops einbezogen, um das Bewusstsein für die Kohlenstoffabscheidung und die IHCaL-Technologie zu schärfen.

Was die Rolle des ANICA-Projekts bei der Akzeptanz des CCUS in der Öffentlichkeit angeht, so wurden Verbreitungsmaßnahmen für die breite Öffentlichkeit durchgeführt. Dazu gehörten die Veröffentlichung von sechs öffentlichen Newslettern, die Veröffentlichung des Projektfortschritts auf LinkedIn und die Veranstaltung von zwei öffentlichen Workshops.

### **9.3. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit**

Das hohe Potenzial von IHCaL macht es zu einem möglichen Kandidaten unter den CO<sub>2</sub> Abscheidungstechnologien für die Umsetzung im kommerziellen Maßstab. Die wirtschaftlichen Indikatoren [32] zeigen die Wettbewerbsfähigkeit des IHCaL-Prozesses. Die Beteiligung industrieller Partner sowie die Einbeziehung der Zement- und Kalkindustrie waren Schlüsselfaktoren für den Erfolg des ANICA-Projekts und für die Förderung der Technologie auf dem Weg zur Kommerzialisierung.

LGE ist ein Kandidat für eine künftige IHCaL-Anlage im großen Maßstab. LGE hat wichtige Informationen über die Funktionsfähigkeit der Pilotanlage gewonnen und sieht die Technologie als einen möglichen Kandidaten für die Dekarbonisierung. In Anbetracht der Ergebnisse der

Analyse des gereinigten Materials sehen sie eine neue Marktchance für die Vermarktung von fein gereinigtem Material aus dem IHCaL-Prozess. Lhoist könnte den ersten IHCaL-Demonstrator an einem seiner Produktionsstandorte aufstellen. Ein solcher Demonstrator ist ein notwendiger Schritt, um die kommerzielle Umsetzung der IHCaL-Technologie in der Kalkindustrie zu ermöglichen.

Eine Förderung ist notwendig, da sich die Technologie des IHCaL-Verfahrens noch in der Entwicklungsphase (Pilotmaßstab) befindet und im Anschluss keine unmittelbare kommerzielle Nutzung zu erwarten ist. Als Zwischenschritt wird eine Demonstrationsanlage (TRL 7) benötigt.

Aufgrund des großen Potenzials der IHCaL-Technologie beabsichtigen die Mitglieder des Konsortiums, das Verfahren mit Hilfe einer Demonstrationsanlage, die neben einem bestehenden Zement- oder Kalkwerk betrieben wird, zu vervielfachen. Wenn die nächsten experimentellen Schritte zur Klärung der verbleibenden technischen Fragen (z. B. Betriebsdauer der Wärmerohre) erfolgreich verlaufen, könnte die IHCaL-Kohlenstoffabscheidungstechnologie bis Anfang 2030 kommerziell genutzt werden. Dies wäre ein bedeutender Beitrag zur Dekarbonisierung der Zement- und Kalkindustrie, die weltweit für den Großteil der industriellen CO<sub>2</sub> Emissionen verantwortlich ist.

## **10. Während der Durchführung bekannt gewordener Fortschritt**

Es gibt kein bekannter Bericht über relevante Fortschritte von Dritten während der Durchführung des Projekts.

## 11. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Die Teilnahme an Konferenzen und Workshops ist detailliert in Tabelle 11 und Tabelle 12. Es wurden mehr als 30 Vorträge gehalten, darunter mündliche und Posterpräsentationen. Einige Teilnahmen konzentrierten sich auf die akademischen Aspekte der Untersuchungen (z. B. „International Conference of Greenhouse Gas Control Technologies“), während andere sich an ein breiteres Publikum richteten, einschließlich Interessengruppen aus der Zement- und Kalkindustrie (z. B. öffentliche Workshops).

Eine Liste der in wissenschaftlichen Fachzeitschriften mit Peer-Review veröffentlichten Artikel findet sich in Tabelle 13. Bisher liegen fünf peer-reviews Zeitschriftenveröffentlichungen mit Ergebnissen aus dem ANICA-Projekt vor. Dazu gehören Veröffentlichungen in etablierten Fachzeitschriften für Fortschritte bei der CO<sub>2</sub> Abscheidung wie *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Weitere Veröffentlichungen sind für das Jahr 2024 geplant.

Tabelle 11. Liste der mündlichen Präsentationen auf Konferenzen und Workshops

Konferenz	Präsentation Titel	Partner*	Datum
Carbon Capture and Storage in the cement industry, Wiesbaden	ANICA project—Advanced Indirectly Heated Carbonate Looping Process	<b>TUDA</b>	5.12.2019
8 <sup>th</sup> High Temperature Solid Looping Cycles Network Meeting, Geleen	Advanced CO <sub>2</sub> capture from lime and cement plants by integration of an indirectly heated carbonate looping process	<b>TUDA</b>	20.02.2020
15 <sup>th</sup> Greenhouse Gas Control Technologies	Efficient CO <sub>2</sub> capture from lime production by an indirectly heated carbonate looping process ( <a href="#">full paper available</a> )	<b>TUDA</b>	16.03.2021
11 <sup>th</sup> Trondheim Conference on CO <sub>2</sub> Capture, Transport and Storage, Trondheim	CO <sub>2</sub> capture from lime and cement plants using an indirectly heated carbonate looping process—The ANICA project	<b>TUDA</b>	21–23.06.2021
ANICA-Workshop on Advanced CO <sub>2</sub> Capture Technologies For Cement and Lime Industries	Integration of the IHCaL process into lime plants	<b>TUDA</b>	6.10.2021
	IHCaL pilot testing at the TU Darmstadt	<b>TUDA</b>	6.10.2021
	Integration of the IHCaL process into cement plants	<b>VDZ</b>	6.10.2021
	Experimental characterization of cement raw meal for application in the IHCaL process	<b>FAU</b>	6.10.2021
13 <sup>th</sup> European Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB-13),	Adaption of a 300 kW <sub>th</sub> pilot plant for testing the indirectly heated carbonate looping process for CO <sub>2</sub> capture from lime and cement industry	<b>TUDA</b>	04.2022
24 <sup>th</sup> International Conference on Fluidized Bed Conversion	Operation of a 300 kW <sub>th</sub> indirectly heated carbonate looping pilot plant for CO <sub>2</sub> capture from lime industry	<b>TUDA</b>	05.2022

Konferenz	Präsentation Titel	Partner*	Datum
2 <sup>nd</sup> International Conference on Negative CO <sub>2</sub> Emissions	Negative CO <sub>2</sub> emissions in the lime production using an indirectly heated carbonate looping process	<b>TUDA</b>	06.2022
16 <sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies	Pilot testing of the indirectly heated carbonate looping process for cement and lime plants	<b>TUDA</b>	10.2022
12 <sup>th</sup> Mediterranean Combustion Symposium MCS-12	Pilot testing of the indirectly heated carbonate looping process for CO <sub>2</sub> capture from lime industry	<b>TUDA</b>	01.2023
ANICA-AC2OCem Workshop on Carbon Capture for the Cement and Lime Industry	Pilot testing of the IHCaL process	<b>TUDA</b>	03.2023
	Reactor development for IHCaL technology	<b>FAU</b>	
	Scale-up of the IHCaL process for the lime production	<b>TKIS, TUDA</b>	
IEAGHG 9 <sup>th</sup> High Temperature Solid Looping Cycles Network	Results of 300kW <sub>th</sub> IHCaL pilot plant	<b>TUDA</b>	03.2023
Jahrestreffen der DECHEMA Fachgruppe Hochtemperaturtechnik	Influence of steam on the calcination reaction	<b>FAU</b>	03.2023
Fluidization XVII 2023, Edinburgh	Performance of a limestone-based coupled fluidized bed reactor system aiming CO <sub>2</sub> Capture in a 300 kW <sub>th</sub> Pilot plant	<b>TUDA</b>	05.2023
12 <sup>th</sup> Trondheim Conference on CO <sub>2</sub> Capture, Transport and Storage, Trondheim	Efficient CO <sub>2</sub> capture from lime plants: Techno-economic assessment of integrated concepts using indirectly heated carbonate looping technology	<b>TUDA</b>	06.2023
13. Österreichisches IEA Wirbelschichttreffen, Wien	Wasserdampf in der Kalkherstellung/ Kalzinierung	<b>FAU</b>	20– 22.09.2023
7 <sup>th</sup> Post Combustion Capture Conference, Pittsburgh (PA)	Design of a 2 MW <sub>th</sub> IHCaL demonstration facility at a lime plant in Germany	<b>TUDA, TKIS, LGE, FAU</b>	27.09.2023

\*\* Die Zugehörigkeit des Vortragenden steht an erster Stelle, gefolgt von den übrigen Zugehörigkeiten, die der Autorenliste entsprechen.

Tabelle 12. Liste der Posterpräsentationen auf Konferenzen und Workshops

Konferenz	Poster Titel	Partner	Datum
Fluidization XVII 2023, Edinburgh	Proof of concept calcination kinetic in TGA and fluidized bed reactor	<b>FAU</b>	05.2023

Tabelle 13. Liste der Veröffentlichungen in Fachzeitschriften mit Peer-Review

Autoren und Titel	Zeitschrift	Partner	Datum
M. Greco-Coppi et al., <a href="#">Efficient CO<sub>2</sub> capture from lime production by an indirectly heated carbonate looping process</a>	International Journal of Greenhouse Gas Control; SI GHGT-15	<b>TUDA</b> , LGE	09.2021
G. Kanellis et al., <a href="#">CFD modelling of an indirectly heated calciner reactor, utilized for CO<sub>2</sub> capture, in an Eulerian framework</a>	Fuel	CERTH, <b>TUDA</b>	04.2023
M. Greco-Coppi et al., <a href="#">Negative CO<sub>2</sub> emissions in the lime production using an indirectly heated carbonate looping process</a>	Mitig Adapt Strateg Glob Change; SI: 2 <sup>nd</sup> Int. Conf. Negative CO <sub>2</sub> Emissions	<b>TUDA</b> , LGE	06.2023
C. Hofmann et al., <a href="#">Enhancement of a 300 kW<sub>th</sub> pilot plant for testing the indirectly heated carbonate looping process for CO<sub>2</sub> capture from lime and cement industry</a>	Experimental Thermal and Fluid Science; SI MCS-12	<b>TUDA</b>	11.2023
M. Greco-Coppi et al., <a href="#">Efficient CO<sub>2</sub> capture from lime plants: Techno-economic assessment of integrated concepts using indirectly heated carbonate looping technology</a>	Carbon Capture Science & Technology; SI: TCCS-12	<b>TUDA</b> , ULSTER, ESTRA	12.2023
S. Rezvani et al., Techno-economic-analysis of indirectly heated carbonate looping cycles for CO <sub>2</sub> sequestration within full-scale cement plants	International Journal of Greenhouse Gas Control	ESTRA, ULSTER, <b>FAU</b>	In review
M. Greco-Coppi et al., A rigorous carbonator model for CO <sub>2</sub> capture based on results from pilot tests	Chemical Engineering Journal	<b>TUDA</b>	Planned (2024)
M. Greco-Coppi et al., Modelling of the bubbling bed calciner of an indirectly heated carbonate looping process for efficient CO <sub>2</sub> capture	Fuel	<b>TUDA</b>	Planned (2024)

## 12. References

- [1] M. Reitz, M. Junk, J. Ströhle, B. Epple, Design and operation of a 300 kW<sub>th</sub> indirectly heated carbonate looping pilot plant, International Journal of Greenhouse Gas Control 54 (2016) 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.09.016>.
- [2] B. Epple, M. Junk, J. Ströhle, M. Reitz, J. Karl, D. Höftberger, Carbon capture by means of indirectly heated carbonate looping process (CARINA): Final report, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2014.
- [3] ACT – Accelerating CCS technology, ANICA proposal, 2019.
- [4] IEAGHGT, CO<sub>2</sub> Capture at Coal Based Power and Hydrogen Plants, 2014.
- [5] S. Gardarsdottir, E. de Lena, M. Romano, S. Roussanaly, M. Voldsund, J.-F. Pérez-Calvo, D. Berstad, C. Fu, R. Anantharaman, D. Sutter, M. Gazzani, M. Mazzotti, G. Cinti, Comparison of Technologies for CO<sub>2</sub> Capture from Cement Production—Part 2: Cost Analysis, Energies 12 (2019) 542. <https://doi.org/10.3390/en12030542>.
- [6] J.C. Abanades, E.J. Anthony, J. Wang, J.E. Oakey, Fluidized bed combustion systems integrating CO<sub>2</sub> capture with CaO, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 2861–2866. <https://doi.org/10.1021/es0496221>.

- [7] J. Ströhle, A. Galloy, B. Epple, Feasibility study on the carbonate looping process for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from coal-fired power plants, *Energy Procedia* 1 (2009) 1313–1320. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.172>.
- [8] T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, K. Tejima, A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO<sub>2</sub> from Combustion Processes, *Chemical Engineering Research and Design* 77 (1999) 62–68. <https://doi.org/10.1205/026387699525882>.
- [9] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub>-lime reaction, *AIChE J.* 29 (1983) 79–86. <https://doi.org/10.1002/aic.690290111>.
- [10] D.Y. Lu, R.W. Hughes, E.J. Anthony, Ca-based sorbent looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in pilot-scale dual fluidized beds, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1386–1395. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.06.011>.
- [11] H. Dieter, A.R. Bidwe, G. Varela-Duelli, A. Charitos, C. Hawthorne, G. Scheffknecht, Development of the calcium looping CO<sub>2</sub> capture technology from lab to pilot scale at IFK, University of Stuttgart, *Fuel* 127 (2014) 23–37. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.063>.
- [12] J. Ströhle, M. Junk, J. Kremer, A. Galloy, B. Epple, Carbonate looping experiments in a 1MW<sub>th</sub> pilot plant and model validation, *Fuel* 127 (2014) 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.043>.
- [13] B. Arias, M.E. Diego, J.C. Abanades, M. Lorenzo, L. Diaz, D. Martínez, J. Alvarez, A. Sánchez-Biezma, Demonstration of steady state CO<sub>2</sub> capture in a 1.7MW<sub>th</sub> calcium looping pilot, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 18 (2013) 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.07.014>.
- [14] G.S. Grasa, J.C. Abanades, M. Alonso, B. González, Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop, *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 561–567. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.017>.
- [15] J.C. Abanades, D. Alvarez, Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with Lime, *Energy Fuels* 17 (2003) 308–315. <https://doi.org/10.1021/ef020152a>.
- [16] A. Coppola, F. Montagnaro, P. Salatino, F. Scala, Fluidized bed calcium looping: The effect of SO<sub>2</sub> on sorbent attrition and CO<sub>2</sub> capture capacity, *Chemical Engineering Journal* 207-208 (2012) 445–449. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.149>.
- [17] P. Sun, J.R. Grace, C.J. Lim, E.J. Anthony, Removal of CO<sub>2</sub> by Calcium-Based Sorbents in the Presence of SO<sub>2</sub>, *Energy Fuels* 21 (2007) 163–170. <https://doi.org/10.1021/ef060329r>.
- [18] A. Coppola, L. Palladino, F. Montagnaro, F. Scala, P. Salatino, Reactivation by Steam Hydration of Sorbents for Fluidized-Bed Calcium Looping, *Energy Fuels* 29 (2015) 4436–4446. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00413>.
- [19] A. Telesca, M. Marroccoli, M. Tomasulo, G.L. Valenti, H. Dieter, F. Montagnaro, Calcium looping spent sorbent as a limestone replacement in the manufacture of portland and calcium sulfoaluminate cements, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 6865–6871. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00394>.
- [20] M. Junk, M. Reitz, J. Ströhle, B. Epple, Thermodynamic Evaluation and Cold Flow Model Testing of an Indirectly Heated Carbonate Looping Process, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 1479–1487. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300019>.
- [21] D. Hoefftberger, J. Karl, 2016. The Indirectly Heated Carbonate Looping Process for CO<sub>2</sub> Capture—A Concept With Heat Pipe Heat Exchanger. *Journal of Energy Resources Technology* 138, 042211. <https://doi.org/10.1115/1.4033302>.
- [22] M. Junk, M. Reitz, J. Ströhle, B. Epple, 2016. Technical and Economical Assessment of the Indirectly Heated Carbonate Looping Process. *Journal of Energy Resources Technology* 138, 042210. <https://doi.org/10.1115/1.4033142>.

- [23] D. Hoefftberger, J. Karl, Self-Fluidization in an Indirectly Heated Calciner, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 1533–1538. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300111>.
- [24] M. Reitz, M. Junk, J. Ströhle, B. Epple, Design and Erection of a 300 kW<sub>th</sub> Indirectly Heated Carbonate Looping Test Facility, *Energy Procedia* 63 (2014) 2170–2177. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.236>.
- [25] J.C. Abanades, E.J. Anthony, D.Y. Lu, C. Salvador, D. Alvarez, Capture of CO<sub>2</sub> from combustion gases in a fluidized bed of CaO, *AIChE J.* 50 (2004) 1614–1622. <https://doi.org/10.1002/aic.10132>.
- [26] J. Ströhle, A. Lasheras, A. Galloy, B. Epple, Simulation of the Carbonate Looping Process for Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture from a Coal-Fired Power Plant, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 435–442. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800569>.
- [27] M.C. Romano, Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO<sub>2</sub> capture from power plant flue gas, *Chemical Engineering Science* 69 (2012) 257–269. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.10.041>.
- [28] J. Ylätaalo, J. Parkkinen, J. Ritvanen, T. Tynjälä, T. Hyppänen, Modeling of the oxy-combustion calciner in the post-combustion calcium looping process, *Fuel* 113 (2013) 770–779. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.041>.
- [29] M. Zeneli, K. Atsonios, N. Nikolopoulos, A. Nikolopoulos, P. Grammelis, E. Kakaras, Numerical Tools for a BFB Calciner Reactor: CFD and Thermodynamic Models, *American Journal of Heat and Mass Transfer* 1 (2014) 1–23.
- [30] M. Zeneli, A. Nikolopoulos, N. Nikolopoulos, P. Grammelis, E. Kakaras, Application of an advanced coupled EMMS-TFM model to a pilot scale CFB carbonator, *Chemical Engineering Science* 138 (2015) 482–498. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.08.008>.
- [31] A. Stroh, F. Alobaid, J. Ströhle, J. Hilz, B. Epple, CFD simulation of 1 MW carbonator using DDPM-DEM model, in: 6th High Temperature Solid Looping Cycles Network Meeting, 2015.
- [32] M. Greco-Coppi, P. Seufert, C. Hofmann, A. Rolfe, Y. Huang, S. Rezvani, J. Ströhle, B. Epple, 2024. Efficient CO<sub>2</sub> capture from lime plants: Techno-economic assessment of integrated concepts using indirectly heated carbonate looping technology. *Carbon Capture Science & Technology* 11, 100187. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2023.100187>.
- [33] M. Greco-Coppi, A. Dinkova, C. Hofmann, D. Walter, K. Böge, J. Ströhle, B. Epple, Design of a 2 MW<sub>th</sub> Indirectly Heated Carbonate Looping Demonstration Facility at a Lime Plant in Germany, in: 7th Post Combustion Capture Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, 2023. <https://doi.org/10.26083/tuprints-00026537>.
- [34] M. Greco-Coppi, C. Hofmann, J. Ströhle, Advanced indirectly heated carbonate looping process (ANICA) – Final report (2024). <https://doi.org/10.26083/tuprints-00026729>.
- [35] M. Greco-Coppi, C. Hofmann, D. Walter, J. Ströhle, B. Epple, Negative CO<sub>2</sub> emissions in the lime production using an indirectly heated carbonate looping process, *Mitig Adapt Strateg Glob Change* 28 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11027-023-10064-7>.
- [36] M. Voldsund, S. Gardarsdottir, E. de Lena, J.-F. Pérez-Calvo, A. Jamali, D. Berstad, C. Fu, M. Romano, S. Roussanaly, R. Anantharaman, H. Hoppe, D. Sutter, M. Mazzotti, M. Gazzani, G. Cinti, K. Jordal, Comparison of Technologies for CO<sub>2</sub> Capture from Cement Production—Part 1: Technical Evaluation, *Energies* 12 (2019) 559. <https://doi.org/10.3390/en12030559>.
- [37] G. Locher, Mathematical models for the cement clinker burning: Parts 1 to 5, ZGK International (2002).
- [38] F. Schorcht, I. Kourti, B.M. Scalet, S. Roudier, L. Delgado Sancho, Best available techniques (BAT) reference document for the production of cement, lime and magnesium

oxide: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control), Publications Office, Luxembourg, 2013.

- [39] V. Erfurt, K. Fleiger, ANICA D1.6: Final Concept for Integrating IHCaL into a Cement Plant, 2023.
- [40] D. Höftberger, Design und Dimensionierung eines indirekt beheizten Carbonate Looping Prozesses, 2016.
- [41] C. Hofmann, M. Greco-Coppi, J. Ströhle, B. Epple, Enhancement of a 300 kWth pilot plant for testing the indirectly heated carbonate looping process for CO<sub>2</sub> capture from lime and cement industry, *Experimental Thermal and Fluid Science* 151 (2024) 111091. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2023.111091>.
- [42] M. Greco-Coppi, K. Peloriadi, ANICA D1.1: Preliminary concept for integrating IHCaL process into a lime plant (2020).
- [43] ANSYS, inc., ANSYS Fluent User's Guide, Release 19.2., 2018.
- [44] G. Kanellis, D. Stefanitsis, M. Zeneli, N. Nikolopoulos, J. Konttinen, Development and numerical investigation of a DDPM-KTGF model for modelling flow hydrodynamics and heat transfer phenomena in a bubbling calciner reactor, *Fuel* 352 (2023) 128960. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128960>.
- [45] C. Papalexis, D. Stefanitsis, M. Zeneli, N. Nikolopoulos, P. Tzouganakis, Proof of Concept of a Novel Solid–Solid Heat Exchanger Based on a Double L-Valve Concept, *Energies* 16 (2023) 6156. <https://doi.org/10.3390/en16176156>.