

Energieffektiv og miljøvenlig produktion af cement

Et forskningsprojekt mellem DTU Kemiteknik og FLSmidth A/S skaber den forskningsmæssige baggrund for udvikling af mere energieffektiv og miljøvenlig produktion af cement. Projektet – der er en Højteknologiplatform - løber over fem år og har et budget på 50 mio. kr., hvoraf Højteknologifonden støtter med 25 mio. kr.

Af Kim Dam-Johansen og Jytte Boll Illerup, DTU Kemiteknik, Kent Thomsen, FLSmidth A/S

Cement er det mest udbredte bygningsmateriale, og FLSmidth A/S er verdens førende leverandør af cementfabrikker. Mere end en tredjedel af den cement, der produceres uden for Kina, er fremstillet på fabrikker, der er designet af danske ingeniører – og cement er derfor et stort og vigtigt område for Danmark.

Den stigende fokus på beskyttelse af miljøet både på regionalt og globalt plan betyder, at det er en stadig udfordring at udvikle teknologier, der er mere energieffektive og miljøvenlige. Konkurrencedygtige løsninger er ikke kun et spørgsmål om pris, men også om at kunne levere udstyr, der kan leve op til stadig stigende krav fra miljømyndigheder. Kraftværkssektoren har i mange år været omfattet af en restriktiv miljølovgivning, mens stramminger af lovgivningen for cementproduktion er kommet senere. Men der er nu en betydelig fokus på at reducere udledningerne af bl.a. svovldioxid (SO_2), nitrogenoxider (NO_x) og kviksølv (Hg) fra cementproduktion – og på længere sigt vil der måske komme direkte krav om reduktion af emissionen af kuldioxid (CO_2). Forskning og udvikling i miljøvenlig fremstilling af cement er derfor nødvendig for at kunne opretholde sin konkurrencekraft som leverandør til cementindustrien.

Omkostningerne ved produktionen af cement er også en afgørende parameter, og de høje og kraftigt varierende energipriser, som udgør 30-40% af totalomkostningerne til produktion af cement, har gjort det attraktivt at udvikle brændselsflexible an-

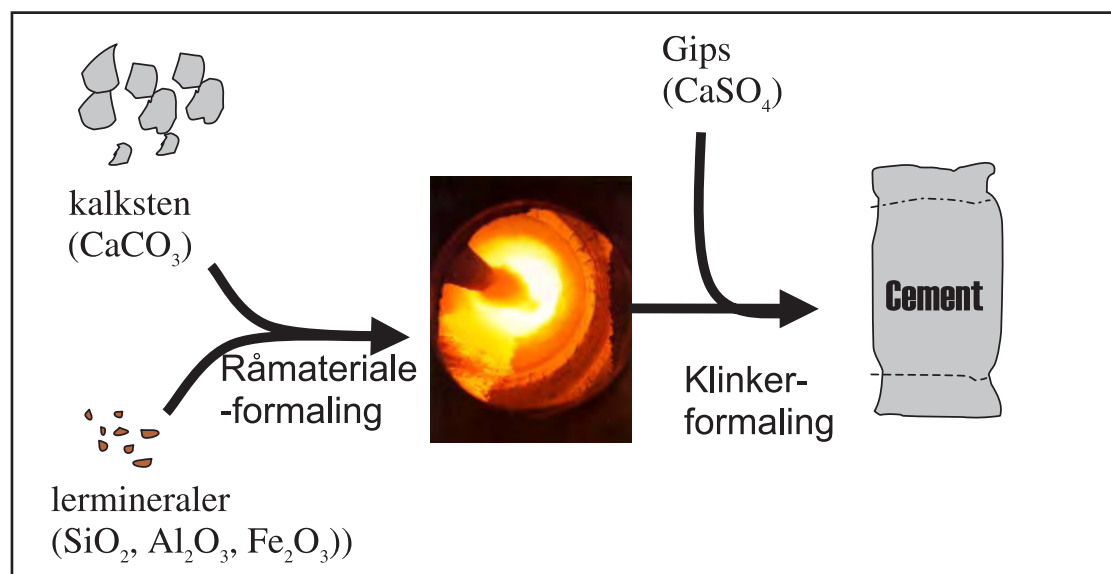
læg, hvor alternativer til kul og olie kan anvendes. Anvendelse af alternative brændsler som f.eks. bildæk, husholdningsaffald, kød- og benmel, affaldstræ etc., giver dog specielle udfordringer ift. bl.a. emissioner, dimensionering og drift af anlægget.

På DTU Kemiteknik findes et af de førende forskningscentre i verden inden for forbrændingsteknik, højtemperaturprocesser og emissionsbegrænsning. Højteknologifondens støtte til samarbejdet mellem FLSmidth og DTU Kemiteknik sikrer, at teknisk grundforskning effektivt inspireres af praktiske problemstillinger – og hurtigt omsættes til industrielle løsninger.

Procesbeskrivelse

Den dominerende teknologi til produktion af cement er den såkaldte tørre proces, hvor pulveriseret kalksten blandes og brændes med forskellige lerholdige materialer ved temperaturer over 1400°C . Processen er vist skematisk i figur 1.

Fremstillingsprocessen består af en række processtrin, der alle har betydning for energiforbrug og udledning af skadelige stoffer. Figur 2 illustrerer de enkelte trin, hvor de formalede råmaterialer – kaldet råmelet – omdannes til klinker. Grundelementerne i højtemperaturdelen af et moderne cementproduktionsanlæg er en cyklonforvarmer, en kalcinator, en rotérovn og en klinkerkøler. Råmelet opvarmes trin for trin i modstrøm med den varme røggas i forvarmeren, der typisk består af en række



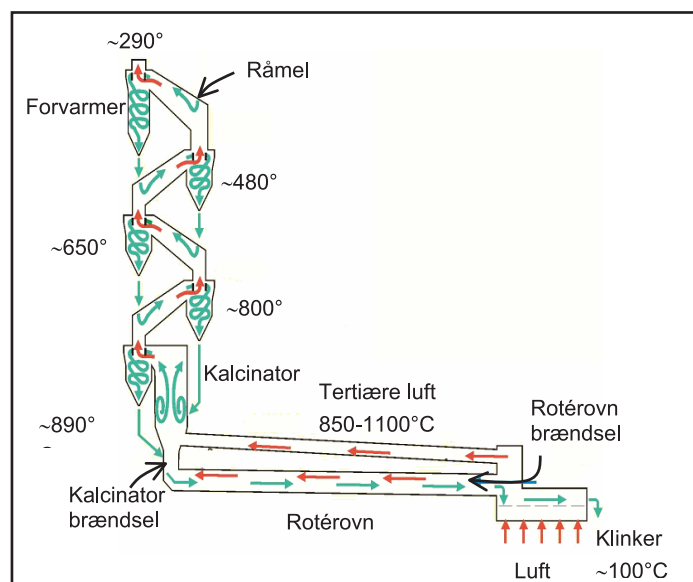
Figur 1. Fremstilling af cement er en energikrævende proces, hvor kalk og ler opvarmes til ca. 1450°C og danner klinker.

serieforbundne cykloner. Systemet sikrer en god varmeovergang mellem råmelet og den modstrømmende gas – og råmelet opvarmes på denne vis til ca. 800°C inden det føres til kalcinatoren, hvor kalkstenen i råmelet gennemgår den endoterme kalcineringsproces – reaktionsligning 1.



I rotérovnen brændes det kalcinerede råmel til klinker ved høj temperatur. Omdannelsen af CaCO_3 til CaO er en stærk endoterm reaktion, og der tilføres derfor ekstra energi til kalcinatoren. For at spare energi udnyttes varmen i røggassen fra kalcinatoren og rotérovnen til opvarmning af råmelet i forvarmeren. Udledningen af uønskede stoffer gennem skorstenen stammer dels fra forbrænding af brændsler, dels fra frigivelse af stoffer fra råmelet.

Fremstilling af cementklinker er energikrævende, og der kan udledes uønskede stoffer som f.eks. svovldioxid (SO_2), nitrogenoxider (NO_x), uforbrændte kulbrinter (C_xH_y) og kviksølv (Hg) samt drivhusgassen kuldioxid (CO_2).



Figur 2. Principskitse af den centrale, højtemperaturdel af cementproduktion via den tørre proces. Råmelet tilledes det høje forvarmertårn og føres i modstrøm med røggassen til kalcinatoren – hvor calciumkarbonat kalcineres til calciumoxid. Fra kalcinatoren ledes råmelet til rotérovnen hvor det gradvist opvarmes til ca. 1450°C under dannelse af cementklinker.

Energieffektivitet

Op mod 60% af brændslet tilføres kalcinatoren, og de resterende ca. 40% tilføres rotérovnen, hvor klinkerdannelsen finder sted. Også nedknusning og formaling af råmaterialer og klinker er energikrævende. Ved anvendelse af den mest energieffektive eksisterende proces forbruges ca. 3000 kJ/kg klinker – uden energitab ville forbruget være på ca. 1900 kJ/kg klinker. De største varmetab sker fra rotérovnsens og forvarmerens overflader samt fra røggassen og klinkerkølingsluften. Energiforbruget kan mindskes ved at sikre mindre varmetab og ved bedre at udnytte varmen i produktgasserne.

En del af arbejdet i samarbejdsprojektet er at udvikle mere energieffektive anlægsdesign med en bedre energiøkonomi, hvor betingelserne for reduktion af SO_2 og NO_x samtidig optimeres. Der arbejdes ligeledes med muligheder for at udvikle nye proceskoncepter for klinkerdannelsen, der potentielt har mindre brændselsforbrug og varmetab, samtidig med at de færdige klinker er mindre energikrævende at nedknuse og formale.

Reduktion af uønskede emissioner

En stor del af de uønskede emissioner – herunder SO_2 , C_xH_y , Hg og CO_2 – stammer både fra råmelet og fra brændslerne.

Næsten alt SO_2 , der dannes ved forbrændingsprocesserne, vil blive fjernet i kalcinatoren eller i den nederste del af forvarmeren, hvor det reagerer med CaO . Svovl i råmelet, der findes i form af pyrit (FeS_2), frigives og oxideres til SO_2 ved temperaturer under ca. 500°C - dvs. i den øvre del af forvarmeren. I denne del af forvarmerne findes kalken primært som CaCO_3 , og SO_2 vil kunne reagere med CaCO_3 . Reaktionen mellem SO_2 og kalksten er dog meget langsom ved disse lave temperaturer, og i praksis vil kun ca. 65% af SO_2 bindes til kalkstenen, mens resten udledes gennem skorstenen. De grundlæggende reaktioner mellem kalk, svovl og klor studeres i projektet, og de optimale betingelser for adsorption af SO_2 og HCl på kalk eller kalksten kortlægges.

De skærpede krav til at mindske udledningen af Hg har gjort det nødvendigt at udvikle metoder og teknologier til fjernelse af Hg fra cementproduktionsanlæg. Der har været udført omfattende forskning for at reducere udledningerne fra kulfyrede kraftværker og affaldsforbrændingsanlæg, mens indsatsen indtil nu har været begrænset hvad angår cementfabrikker. En af de mest lovende teknologier er tilførsel af sorbenter – f.eks. aktivt kul – der kan adsorbere og/eller reagere med Hg i røggassen. I projektet fokuseres på at forstå de grundlæggende reaktionsmekanismer og kinetikken for reaktioner mellem forskellige sorbenter og Hg. Modeller, der kan forudsige graden af Hg-fjernelse, udvikles på grundlag af forsøg og anvendes efterfølgende til optimering af fuldskaalanlæg.

Automatiserings Specialisterne:

Fastfaseoprensning SPE, Filtrering, pH-måling, Reaktionsmonitering, Automatisk Vejestation, robotløsninger til generel væskehåndtering.



Liquidhandlere, HPLC / GPC / LC- kromatografi fra Gilson Inc. .
Spektrofotometre fra Scinco & Picodrop.
TLC / HPLC udstyr fra CAMAG.
Reaktionsudstyr fra Radleys.
ProteinPro, OligoPro & MicroPro fra AATI mv.



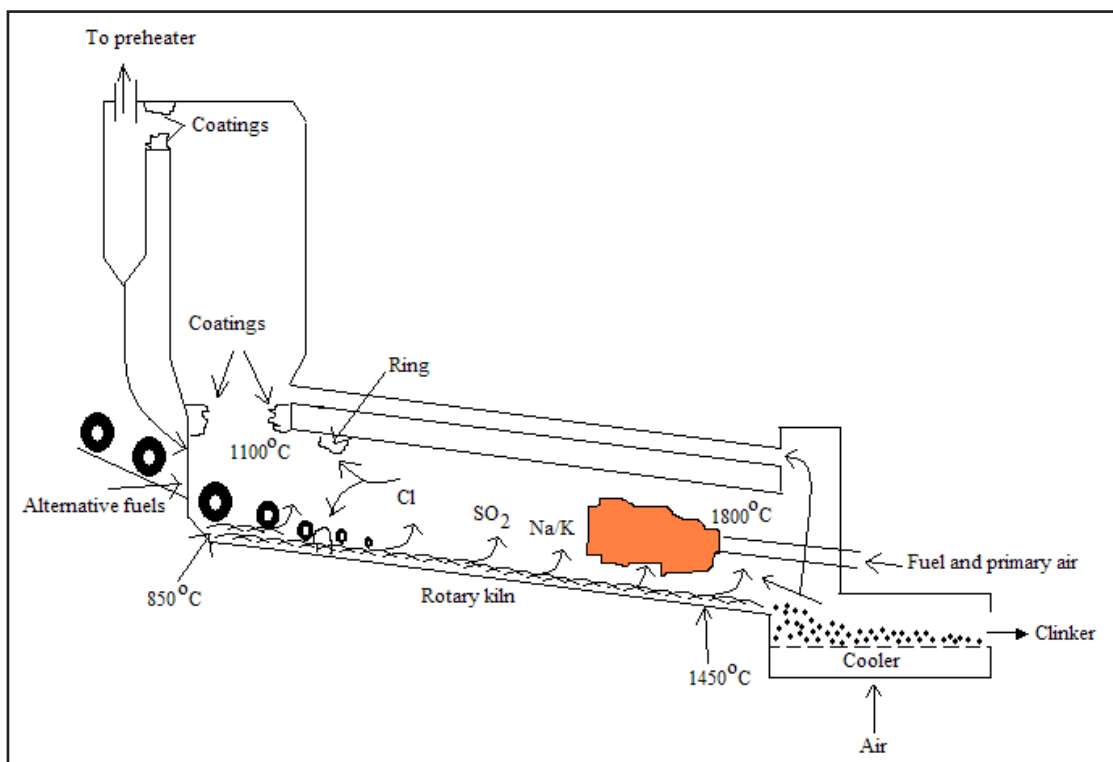
Salg og service af Gilson pipetter.

Akkrediteret kalibrering af alle fabrikater pipetter

 DANAK akkreditering nr. 482.



Biolab A/S
Sindalsvej 29 DK
8240 Risskov
Telefon 8621 2866
E-mail: sales@biolab.dk
www.biolab.dk



Figur 3. I projektet arbejdes med forskellige processer til anvendelse af alternative brændsler til erstatning af fossile brændsler som kul og olie.

Som ved andre forbrændingsprocesser kan NO_x dannes ud fra to overordnede mekanismer: Termisk NO_x , der dannes fra nitrogen i forbrændingsluften, og brændsels- NO_x der dannes fra nitrogen bundet i brændslet. Specielt dannelsen af termisk NO_x er meget temperaturlafhængig, og dannelseshastigheden øges hurtigt ved høje temperaturer. De høje temperaturer i rotéovnen kan derfor give anledning til meget høje koncentrationer af NO_x i røggassen. Afgørende for dannelsen er temperatur- og opblandingsforhold i brænder og ovn. Ud fra forsøg og viden om de grundlæggende reaktioner undersøges, hvorledes ændringer af anlæg og udstyr eller tilførsel af reaktanter til processen kan nedbringe udledningerne af NO_x .

Som gennemsnit – på verdensplan – udledes knap 1 ton CO_2 pr. produceret ton cement. Halvdelen dannes ved forbrænding af brændslet og brug af elektricitet ved processen - og halvdelen ved kalcinering af CaCO_3 . CO_2 -emissionen fra forbrænding kan mindskes ved at øge energieffektiviteten og anvende brændsler, der udleder mindre CO_2 . Det kan være biomasse som f.eks. halm og træ, der regnes for at være CO_2 -neutrale, eller visse former for affald, som f.eks. husholdningsaffald, der er delvis CO_2 -neutrale.

Forskellige metoder vil kunne udskille og opkoncentrere de store mængder CO_2 , der dannes ved kalcineringen – f.eks.

separat kalcinering af kalksten og forbrænding i ren ilt (oxy-fuel combustion) vil være metoder, der kunne gøre det muligt at opsamle og eventuelt efterfølgende lagre CO_2 .



Figur 4. DTU Kemiteknik råder over en stor forsøgshal, hvor det er muligt at udføre forsøg i pilotanlæg. Der er f.eks. opbygget reaktorer, der er specielt velegnet til at studere heterogene reaktioner ved høje temperaturer.

Styregruppen for projektet

DTU Kemiteknik:

Professor, institutdirektør Kim Dam-Johansen (Projektleder)

Seniorrådgiver Jytte Boll Illerup (Projektkoordinator)

FLSmidth A/S:

Senior Vice President Technical Division Erik Birch

Vice President Research & Development Kimmo Vesamäki

Højteknologifonden:

Direktør Carsten Gaarn-Larsen

Projektleder Hanne Bengaard

Fra laboratorieforsøg til industrielle procesanlæg

Forskning og procesudvikling foregår i tæt samarbejde mellem DTU Kemiteknik og FLSmidth. DTU råder over nye laboratorier og forsøgsfaciliteter, der danner gode rammer for opbygning af nye forsøgsopstillinger i laboratorie- og pilotskala. På FLSmidths forsknings- og udviklingscenter Dania i Mariager udføres storskalaforfølg, og der planlægges fuldskalaforfølg på produktionsanlæg i samarbejde med FLSmidths kunder. I alle delprojekter indgår eksperimentelt arbejde kombineret med udvikling af teoretiske modeller til anvendelse ved procesdesign og kommerciel procesevaluering. De studerende, der tilknyttes forskningen, kommer til at opleve forskningen bevæge sig fra laboratorieskala over pilotanlæg til konstruktion af industrielle procesanlæg.

Fem af de i alt otte ph.d.-studerende, der skal knyttes til projektet, forsker nu inden for områderne: Reduktion af skadelige emissioner, forbedret klinkerdannelse og alternative brændsler. I løbet af 2009 startes delprojekter, der skal danne grundlag for nye teknologier til minimering af CO₂-udledningen og forbedring af energieffektiviteten bl.a. igennem nye design af anlægskomponenter.

Højteknologiplatformen bidrager således også til uddannelse af forskere inden for området. En række eksamensprojektstuderende er tilknyttet platformen, og der afholdes kurser og forelæsninger, der er relateret til arbejdet. Disse uddannelsesaktiviteter er en vigtig forudsætning for rekruttering af ph.d.-studerende og forskere.

Det er vigtigt at modtage inspiration fra andre industrigrene, samt at de fundamentale forskningsresultater deles med andre relaterede industrier som f.eks. kraftværkssektoren. Der er derfor etableret et rådgivende panel med repræsentanter herfra.

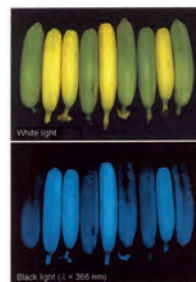
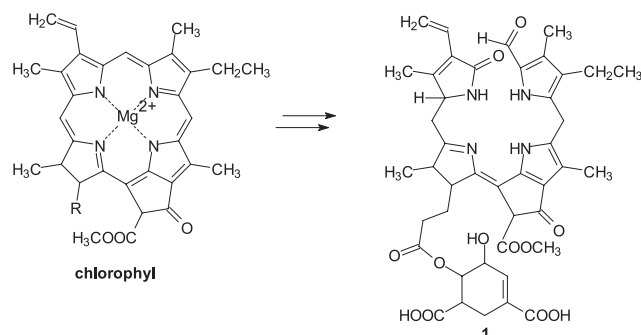
E-mail-adresse

Kim Dam-Johansen: kdj@kt.dtu.dk

Nyt om...

.... Blå bananer

Blåt bliver normalt ikke betragtet som en appetitlig farve for levnedsmidler og meget få har naturligt denne farve. Det viser sig imidlertid, at modne bananer er klart blå i UV-lys, den nederste række på figuren. Den blå farve tiltager efterhånden som bananerne modnes.



En gruppe østrigske kemikere har undersøgt fænomenet. Ekstrakter af bananskal fra bananer af forskellig modningsgrad viser en kraftig stigning i en absorption ved 366 nm efterhånden som modningen skrider frem. De har isoleret forbindelsen 1 som et lysegult stof fra modne bananskaller, forbindelsen udviser en kraftig blå luminescens ved 366 nm. Strukturen er bestemt ved kombination af 600 MHz NMR og massespektrometri. Stoffet medvirker til at give de modne bananer en klarere gul farve.

Carl Th.

Blue Luminescence of Ripening Bananas, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 47, 2008, side 8954.



**Få mailbesked,
når der er nyheder på
dit fagområde**

Tilmeld dig på www.techmedia.dk

TechMedia

www.pumpegruppen.dk Tlf. +45 45 93 71 00
Fax +45 45 93 47 55



info@pumpegruppen.dk

Kemikaliepumper til alle formål

Fad- og beholderpumper i kunststof eller rustfrit stål. Op til 150 l/min
El-, batteri- eller trykluftmotorer

Magnetkoblede normal- eller selvansugende pumper i PP eller PVDF. Op til 43 m³/t

Magnetkoblede normalsugende metalpumper med ETFE foring og løbehjul. Op til 58 m³/t

**PUMPE
GRUPPEN A/S**