

# CO<sub>2</sub>-Emissionen der Kalk- und Zementindustrie

Dr. Hans Jürgen Wernicke

2. Februar 2024

Die Kalk- und Zementindustrie trägt 7 - 8 % zu den weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen bei, mit hohen Wachstumsraten infolge der starken Bautätigkeit vor allem in Asien/ China.

Prozessbedingt ist das Minderungspotential für CO<sub>2</sub> begrenzt und kann nur durch CO<sub>2</sub>-Abscheidung und CCS, sektorenübergreifende CCU-Maßnahmen und in geringerem Umfang durch NBS-Kompensation erfolgen.

Verfahrenstechnische Verbesserungen sind weitgehend ausgereizt, wobei der wesentliche Schritt in einer Trennung der Reaktorräume für die Energiezufuhr und die Kalzinierung des Kalksteins ist.

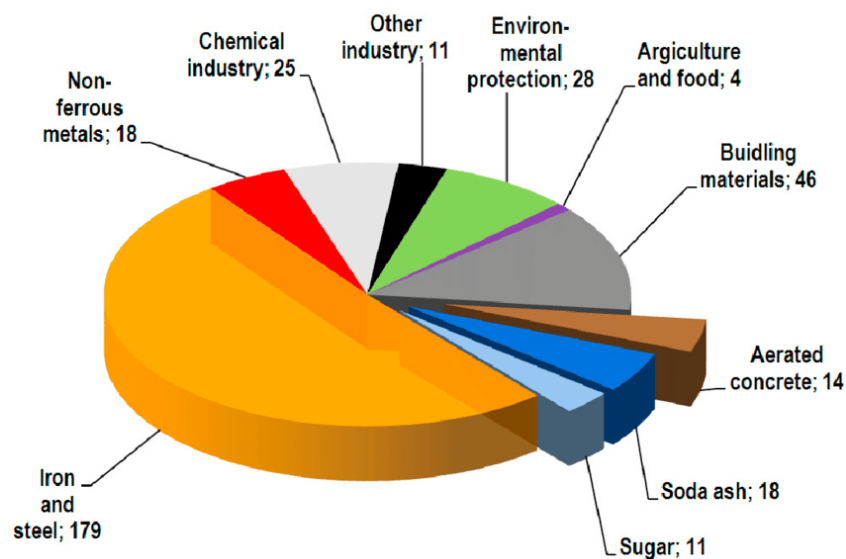
Die meisten Maßnahmen sind sowohl für die Herstellung von Branntkalk als auch für Zementklinkerproduktion anwendbar.

## 1) Kalk

### 1.1. Gesamtmarkt

Kalk ist der wichtigste Rohstoff für Zement, dient u.a. als Zuschlagsstoff in der Stahlindustrie und in verschiedenen Chemieprodukten, bei der Papierherstellung, als mineralischer Dünger sowie in der Wasseraufbereitung<sup>1 2</sup>.

Die Abbildung zeigt den weltweiten Verbrauch (2013) nach Anwendung in Mio. to:



Die weltweite Produktion von ca. 424 Mio. to (2019) wird dominiert von China (300 Mio. to), USA (18 Mio. to) und Indien (16 Mio. to)<sup>3</sup>.

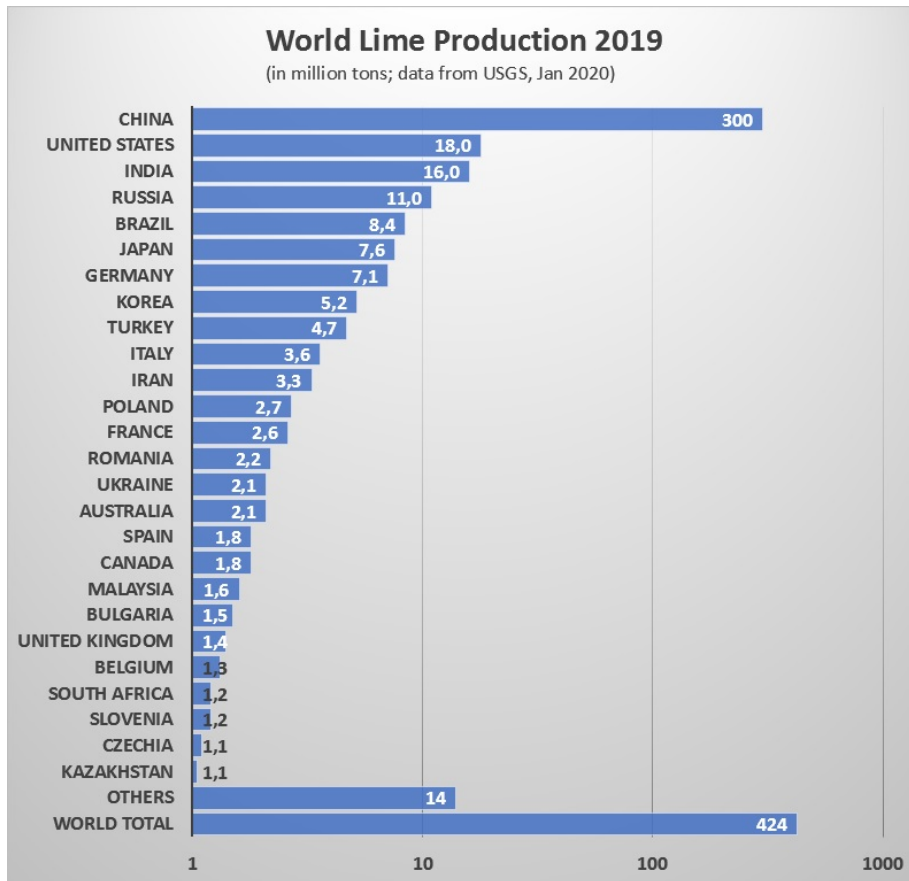
Kalk wird in Deutschland von ca. 50 Unternehmen an 100 Standorten hergestellt. Die Produktion von ungebranntem Kalk in Deutschland liegt bei 7,1 Mio t (2019, der Absatz ungebrannter Kalkerzeugnisse einschließlich Importe 17, 5 Mio. to (2019)<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> H.Piringer, Energy Procedia 120:75-95 (2017)

<sup>2</sup> M.Stark et al, „A Competitive and Efficient Lime Industry“, EuLA technical report, July 2014

<sup>3</sup> International Lime Association (ILA), Cologne, Jan. 2020

<sup>4</sup> Geschäftsbericht 2019/20 des Bundesverbands der deutschen Kalkindustrie



## 1.2. Gebrannter Kalk:

Die Herstellung von gebranntem Kalk ist die Hauptquelle für CO<sub>2</sub>-Emissionen

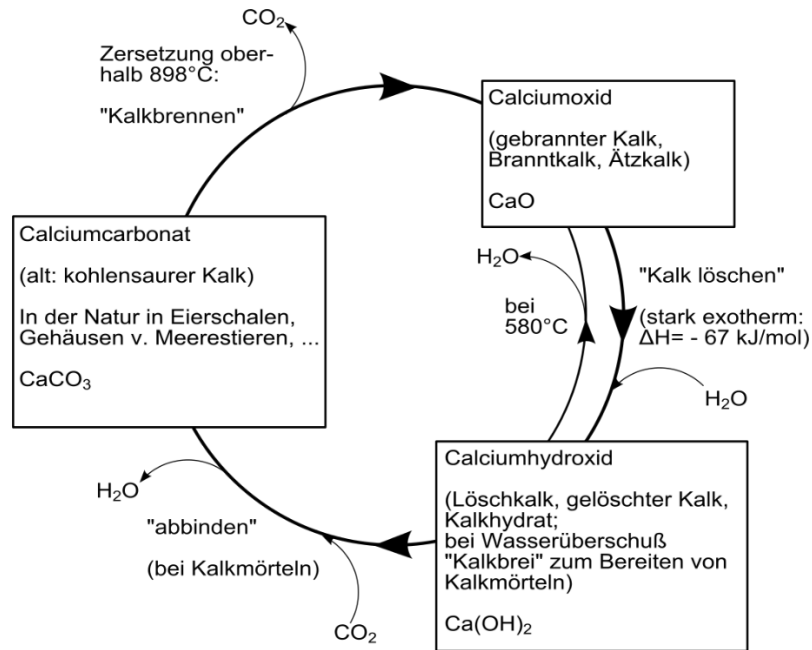
Für den Weltmarkt von gebranntem Kalk („quicklime“) gibt es nur eine ältere Angabe von 283 Mio. to wobei China mit 170 Mio. to dominiert (2000)<sup>5</sup>. Die Angaben für Produktionsmengen sind z.T. widersprüchlich.

Deutschland produziert ca. 6,1 Mio. t (2019) gebrannten Kalk <sup>4</sup>.

Gebrannter Kalk entsteht oberhalb von 900°C bis 1200°C unter Freisetzung von CO<sub>2</sub>:



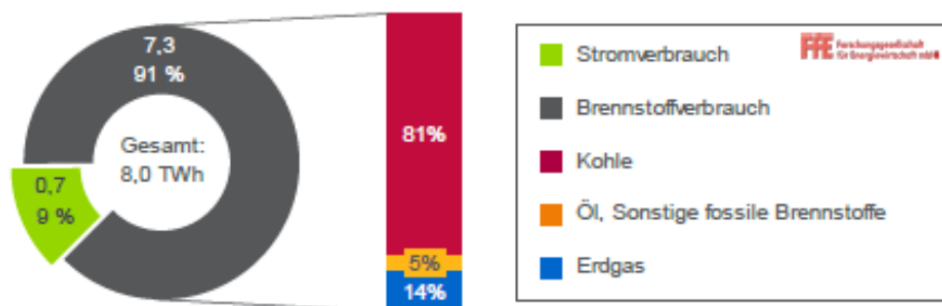
<sup>5</sup> R.C. Ropp, Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds, 2013



Pro Tonne gebrannten Kalks werden 1,2 t im günstigsten Fall 0,95 t (Erdgas-Feuerung)  $\text{CO}_2$  direkt freigesetzt, davon etwa 65 % an Prozess- $\text{CO}_2$  (780 kg  $\text{CO}_2$  / t) und etwa 35 % (420 kg  $\text{CO}_2$  / t) energiebedingt<sup>6</sup>.

87 % der  $\text{CO}_2$ -Emissionen entstehen beim Brennvorgang, der Rest bei der Aufbereitung und beim Mahlen.

Prozessbedingte (also unvermeidbare) und verfahrensbedingte  $\text{CO}_2$ -Emissionen in Deutschland betragen 2019 insgesamt 4,8 Mio. t  $\text{CO}_2$  bei einem Gesamtenergieeinsatz von 8,0 TWh<sup>7</sup>:



<sup>6</sup> IREES Bericht Juni 2018

<sup>7</sup> Energiewende in der Industrie, Branchensteckbrief Zement- und Kalkindustrie, Forschungsstelle für die Energiewirtschaft München, 2019

Die Kalkindustrie trägt ca. 0,8 % zu den deutschen CO<sub>2</sub>-Gesamtemissionen bzw. 3,5 % der CO<sub>2</sub>-Industrieemissionen bei<sup>8</sup>.

Als Brennstoff werden überwiegend Braunkohlestaub und Erdgas eingesetzt. Das Abgas enthält 22-30 % CO<sub>2</sub>. Für eine CO<sub>2</sub>-Abscheidung mit einer Amin-Wäsche werden 60-70 € / to CO<sub>2</sub> veranschlagt, günstiger mit ca. 25 € / to CO<sub>2</sub> ist die CO<sub>2</sub>-Abscheidung über Calcium-Looping, also einem Feststoffkreislauf mit Branntkalk<sup>9</sup>

Für die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Kalkindustrie werden teilweise freie Zertifikate zugeteilt. Die Zuteilung sinkt automatisch um 1,5 % pro Jahr und bemisst sich ferner an 10 % der effizientesten Anlagen als benchmark. Bisher orientierte sich der Benchmark an rein mit Erdgas-betriebenen Kalköfen. Zunehmend kommt, insbesondere in Südeuropa, auch Biomasse (Holz) zum Einsatz und beeinflusst dadurch den ab 2021 geltenden Benchmark erheblich<sup>9</sup>.

### 1.3. Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen in der Kalkindustrie

Im Hinblick auf CO<sub>2</sub>-Minderung beeinflussbar ist nur der verfahrensbedingte Anteil, wobei zur Senkung der Emissionen werden drei Ansätze verfolgt werden:<sup>10</sup>

Direkte CO<sub>2</sub>-Vermeidung („carbon direct avoidance“ – CDA):

#### Direkte CO<sub>2</sub>-Vermeidung Carbon Direct Avoidance (CDA)



Roadmap Kalkindustrie 2050 | September 2020, Köln

<sup>8</sup> Klimaschutz in Zahlen: der Sektor Industrie, BMU. Mai2019

<sup>9</sup> Quelle: Schäfer Kalk GmbH

<sup>10</sup> Roadmap Kalkindustrie 2050, Bundesverband Kalkindustrie, Sept. 2020

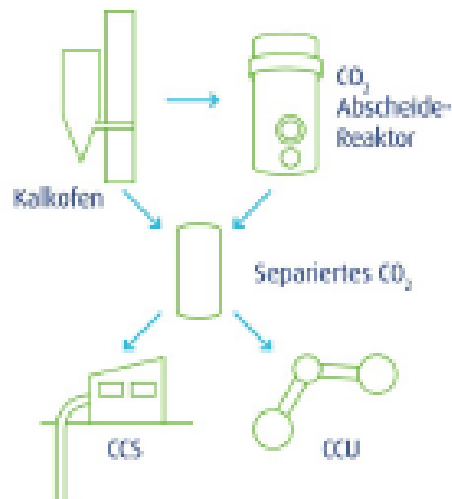
Diese beschränkt sich im Wesentlichen auf eine Umstellung des Brennstoffs von fossil auf Wasserstoff bzw. Wasserstoff/Erdgas-Gemisch, Biomasse und auch auf Einführung des Oxyfuel-Verfahrens und zu einem kleineren Anteil auf diverse Verfahrensverbesserungen.

Ziel ist die Vermeidung von ca. 1/3 der verfahrensbedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen und Erzeugung eines reineren Abgasstroms für CCS bzw. CCU, u.a. Power-to-Gas<sup>6</sup>

#### 1.4. CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Verwertung

Der konsequentere Ansatz ist die Abscheidung sowohl des prozess- als auch verfahrensbedingten CO<sub>2</sub>, welches dann entweder gespeichert (CCS) oder einer Nutzung als Rohstoff (CCU) zugeführt wird.

### CO<sub>2</sub>-Abtrennung und -Verwertung Smart Carbon Separation (SCS)



#### a) Calcium Looping:

Die CO<sub>2</sub>-Abtrennung bei der Herstellung von Kalk (bzw. Zement) erfolgt durch Absorption des CO<sub>2</sub> im Rauchgas durch Reaktion von Branntkalk (CaO) zu Calciumcarbonat („Recarbonatisierung“), welches dann unter

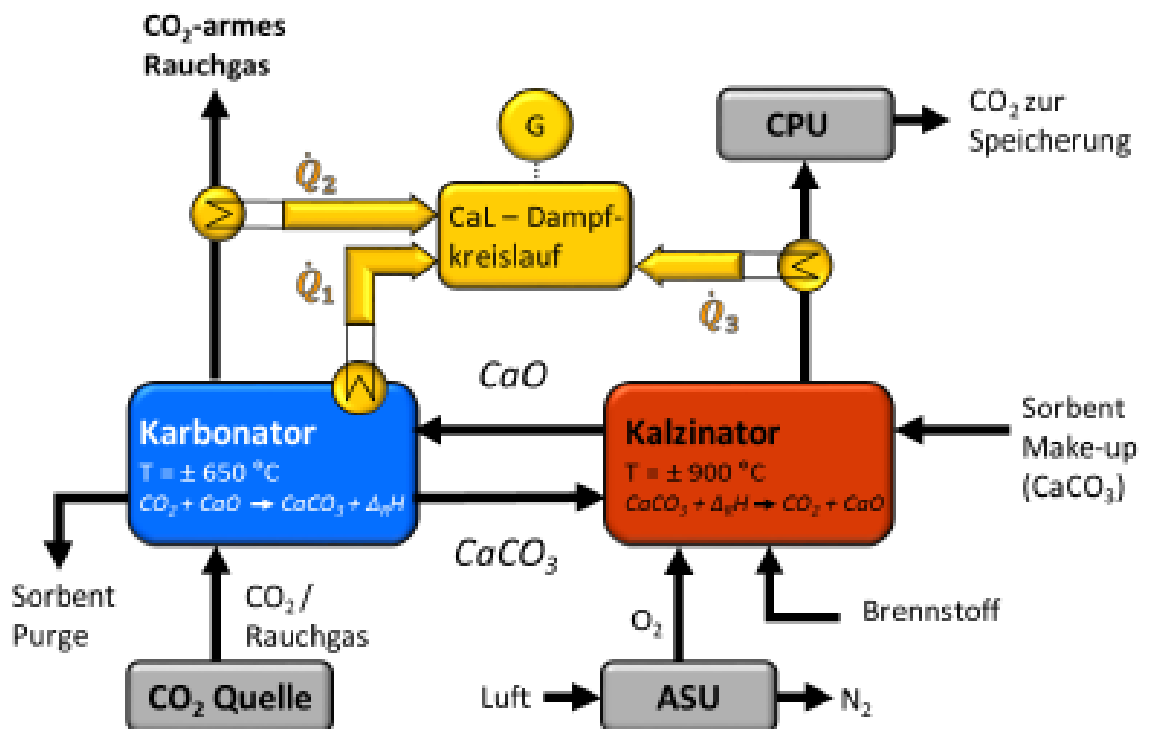
Freisetzung von CO<sub>2</sub> in einem zweiten Schritt wieder zu CaO kalziniert wird.

Ein energetischer Vorteil ergibt sich aus der exothermen Karbonatisierung und der endothermen Kalzinierung

Vorteil dieses Verfahrens ist die Nachrüstbarkeit existenter Anlagen in Form einer „End-of-Pipe“-Lösung (Lit<sup>11 12 13</sup>).

Die CO<sub>2</sub>-Abscheidung erfolgt in einem komplexen System bestehend aus Karbonator (650°C) und Kalzinator (900°C) mit CaO/CaCO<sub>3</sub>-Kreislauf.

Ein besonders hochkonzentriertes CO<sub>2</sub> entsteht beim Einsatz des Oxyfuel-Verfahrens beim Kalzinator, also Einsatz von reinem Sauerstoff ohne Ballastgas (Stickstoff). Dies erfordert allerdings einen Luftzerleger (ASU). Das CO<sub>2</sub> wird in einer weiteren Einheit konditioniert (CPU).



<sup>11</sup> E. Fransson et al, Process integration of CO<sub>2</sub> capture by means of calcium looping technology, Chalmers Univ. Gothenburg 2014

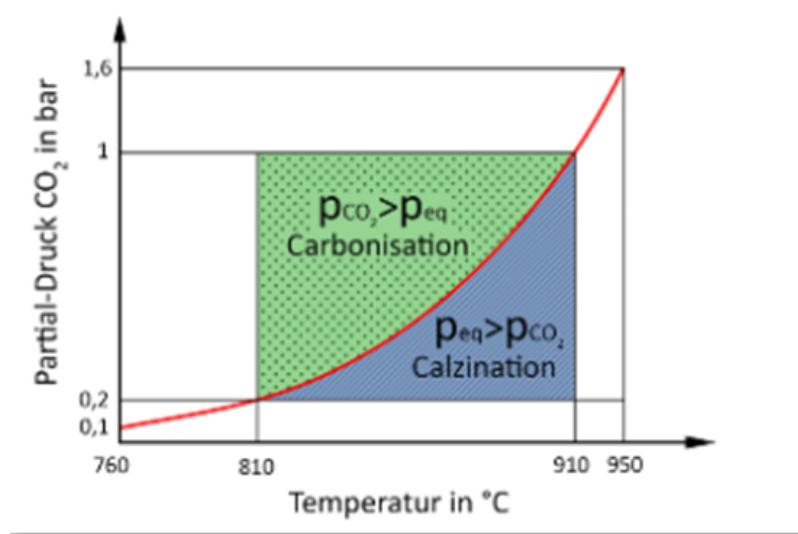
<sup>12</sup> M. Helbig, Experimentelle Untersuchung des Langzeitverhaltens des Carbonate-Looping-Verfahrens im Megawatt-Technikum, TU Darmstadt, 2019

<sup>13</sup> G. Scheffknecht et al, Anwendung des Calcium-Looping-Verfahrens zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Hochtemperaturverfahrenstechnik, 6.03.2018, Bremen

Stand der Technik ist ein Wirbelschicht-Verfahren mit CO<sub>2</sub>-Abscheideraten bis zu 98 % im Pilotmaßstab (200 kW<sub>th</sub>).<sup>9</sup>

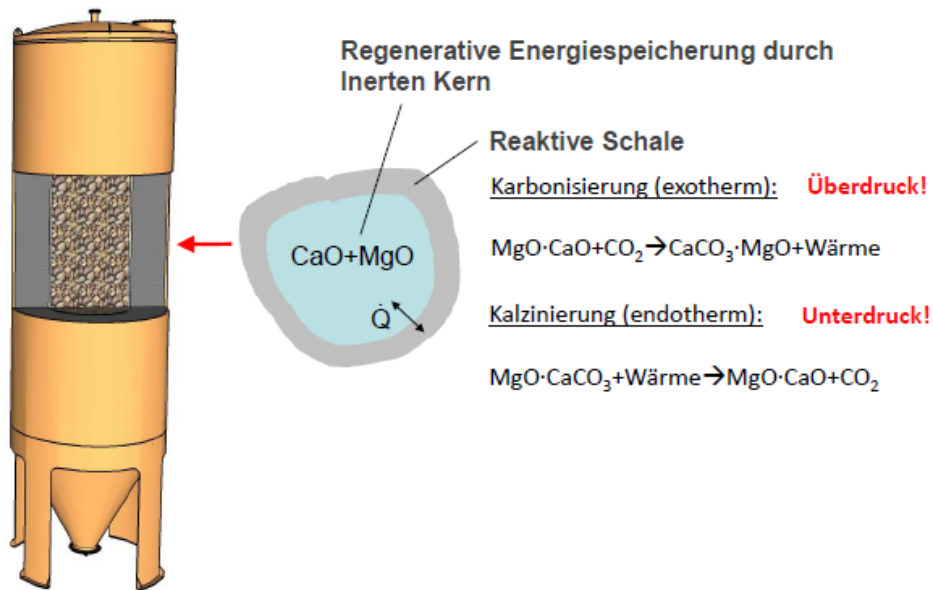
b) Kalkbasierter Feststoffreaktor<sup>14</sup>:

In Entwicklung befindet sich eine 1-Reaktortechnologie, um die CO<sub>2</sub>-Abscheidung noch energieeffizienter zu gestalten. Die Innovation besteht darin, dass die exotherme Karbonisation (CO<sub>2</sub>-Absorption:  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ ) bei Überdruck durchgeführt wird und die endotherme Kalzination ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) bei Unterdruck. Dadurch findet die Karbonisation auf einem höheren Temperaturniveau statt als die Kalzination.



<sup>14</sup> T. Redemann, Uni Magdeburg, IN4climate NRW, „Wissenschaft trifft Wirtschaft“, 4.12.2020



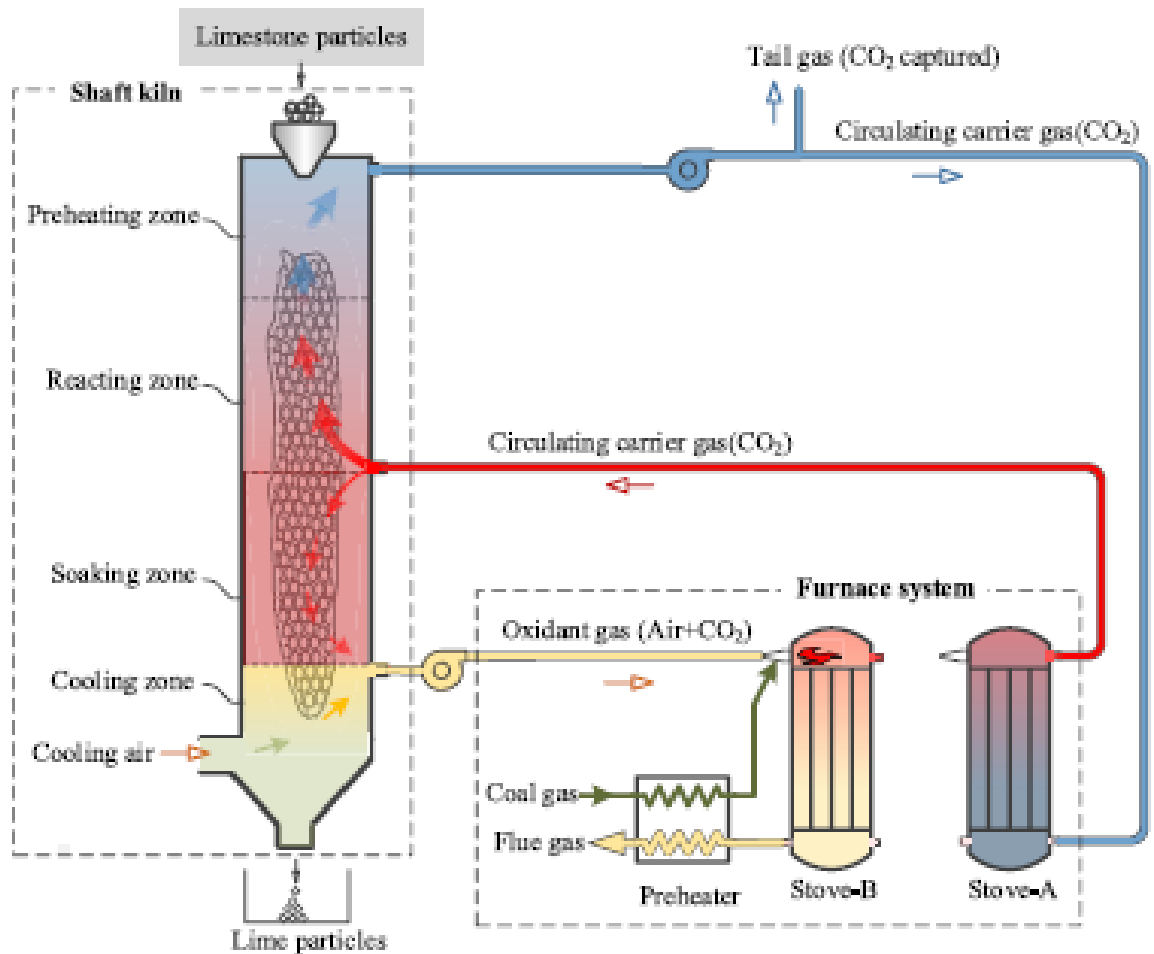


Die bei der Karbonisation freiwerdende Reaktionsenthalpie wird im Feststoffreaktor regenerativ gespeichert und zur Kalzination verwendet. Die weitere Realisierung soll in einem in einem Reallabor-Projekt ab 2021 erfolgen.

### c) Schachtofen mit CO<sub>2</sub>-Kreislaufgas

Ein anderes, in China entwickeltes Konzept verwendet einen Schachtofen mit einem Wärmetauscher-System, wobei die Kalzination durch ein CO<sub>2</sub>-reiches Kreislaufgas durchgeführt wird. Damit werden verfahrenstechnische CO<sub>2</sub>-Bildung (Energiezufuhr) von der prozesstechnischen CO<sub>2</sub>-Bildung getrennt, Das CO<sub>2</sub>-reiche Teilgas kann dann konditioniert und einer weiteren Nutzung (CCU) zugeführt werden<sup>15</sup>

<sup>15</sup> Yuehan Yang et al, Novel Lime Calcination System for CO<sub>2</sub> Capture and Its Thermal–Mass Balance Analysis, ACS Omega 2020, 5, 42, 27413–2742



#### d) LEILAC (Low Emissions Intensity Lime And Cement)

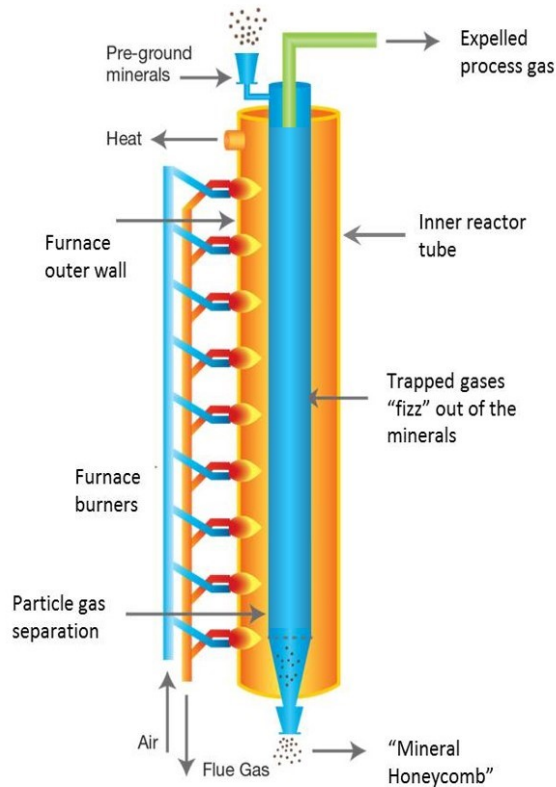
Als weitere Alternative trennt ein von HeidelbergCement in Kooperation mit der australischen Calix durch einen indirekt beheizten Schachtofen den prozessbedingt entstehenden CO<sub>2</sub>-Abgasstrom ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) von der verfahrensbedingten CO<sub>2</sub>-Bildung bei Verwendung von C-haltigen Brennstoffen, die langfristig z. B. durch Wasserstoff oder elektrischer Beheizung ersetzt werden könnten.

2019 wurde eine Pilotanlage mit 240 to/ Tag h Durchsatz in Lixhe, Belgien in Betrieb genommen (LEILAC 1).

Eine Demonstrationsanlage mit 4-facher Kapazität und einer Abscheidkapazität von 100 000 to CO<sub>2</sub>/Jahr soll bei HeidelbergCement in Hannover gebaut und 2023 in Betrieb gehen<sup>16 17</sup>

<sup>16</sup> PM, HeidelbergCement Group, 1.2.2021

<sup>17</sup> E. Thomas, World Cement, 2.2.2021

LEILAC-Reaktor<sup>18</sup>

### 1.5. Karbonatisierung

Hierbei wird das abgeschiedene CO<sub>2</sub> (aus beliebigen Punktquellen) zum einen mit Branntkalk (CaO) und gelöschtem Kalk (Ca(OH)<sub>2</sub>) zu Calciumkarbonat mineralisiert.

Im Rahmen eines AiF-Forschungsprojektes „ECO 2: Entwicklung des Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens - Praxisoptimierung und ökologische Bewertung“<sup>19</sup>) wurde in einer

Demonstrationsanlage die CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Abgas eines Kohlekraftwerks erprobt<sup>20</sup>. Das Verfahren ist prinzipiell für jede CO<sub>2</sub>-Punktquelle geeignet.

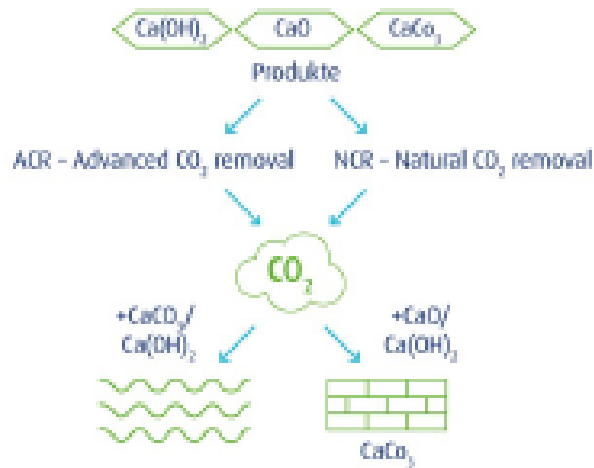
<sup>18</sup> LEILAC Project | Carbon Capture Technology | <https://www.project-leilac.eu>

<sup>19</sup> AiF-IGF Nr. 18560N

<sup>20</sup> A. Berry et al, ECO2 - Entwicklung des Kalksteinmehl-CO<sub>2</sub>-Waschverfahrens, Praxisoptimierung und ökologische Bewertung, Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V., 2018

## Karbonatisierung

### Smart Carbon Capture (SCC)



Es entsteht ein  $p_{\text{H}}$  – Puffersystem Carbonat/Hydrogencarbonat, welches z. B. zur Behandlung versauerter Gewässer (Tagebau-Seen) verwendet werden kann. Letztlich beschleunigt die CO<sub>2</sub>-Wäsche die natürlich ablaufende Karbonatverwitterung.

Im geplanten Folgeprojekt ECO 3 soll mit diesem Verfahren eine nachhaltige Gewässersanierung der neu entstanden Tagebauseen in der Lausitz erfolgen.<sup>21</sup>

## 2) Zement

### 2.1. Markt

Weltweit wurden 2018 ca. 4 Mrd. Tonnen Zement verbraucht mit starkem Zuwachs auf erwartet ca. 4,4 Mrd. Tonnen in 2021. Dominierend ist der asiatische Raum mit einem Anteil von fast 80 % des Weltmarkts (China : über 54 % = 2,5 Mrd. Tonnen).<sup>22</sup>

<sup>21</sup> <https://www.kalk.de/cosub2sub/technologiepfade/karbonatisierung-und-mineralisierung>

<sup>22</sup> 2020 CEMBUREAU The European Cement Association

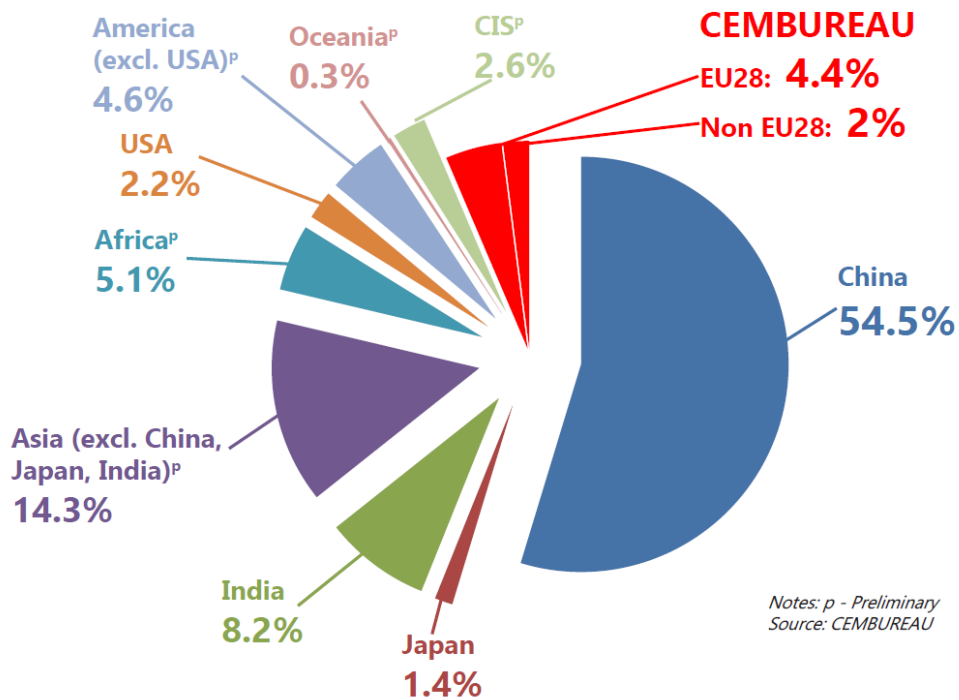
Die zehn größten Zementproduzenten decken über 50 % der weltweiten Produktionskapazität ab <sup>23</sup>

In Deutschland werden jährlich ca. 34 Mio Tonnen Zement an 54 Standorten produziert.<sup>24</sup>

Marktführend sind HeidelbergCement AG, Schwenk Zement KG, Cemex Zement GmbH, Dyckerhoff GmbH und Holcim (Deutschland) GmbH.

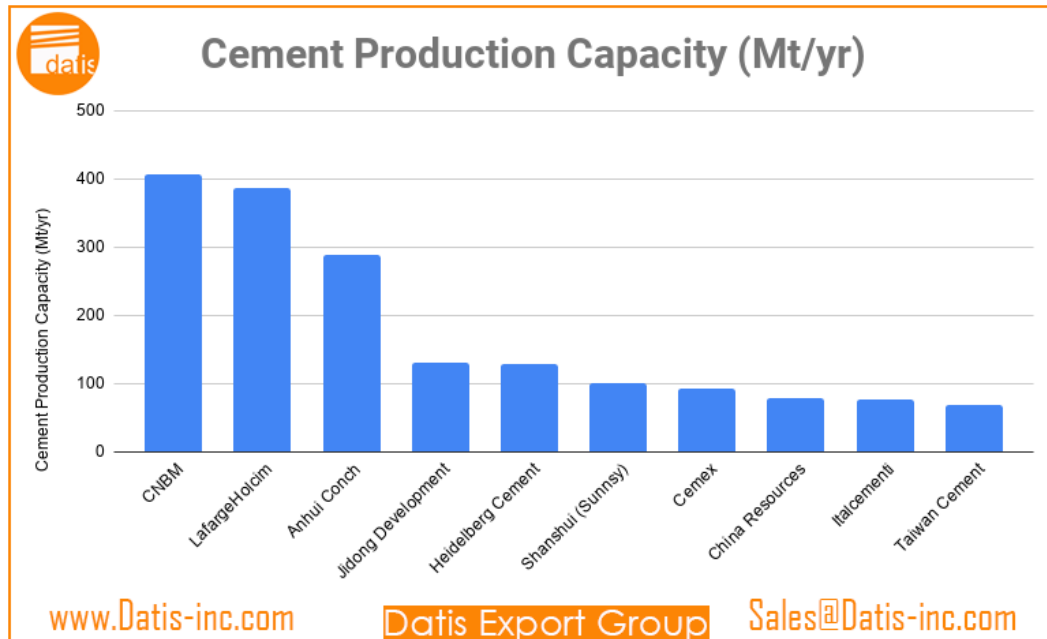
**World cement production 2018, by region and main countries, % Estimations**

**3.99 billion tonnes**



<sup>23</sup> 2020 Datis Export Group

<sup>24</sup> Jahresstatistiken 2019/20, Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ)



## 2.2. Herstellungsverfahren und Emissionen.

Die wichtigsten Rohstoffe für Zement sind Kalkstein, Kalkmergel, Kreide, ferner Sand, Gips, Ton und diverse andere Zuschlagstoffe. Die Rohstoffe werden gemahlen und anschließend bei etwa 1.450 °C zu sogenannten Zementklinkern gesintert. Die Klinkerherstellung ist der energieintensivste und mit den höchsten CO<sub>2</sub>-Emissionen verbundene Herstellungsschritt. Bei diesem Schritt wird das Calciumcarbonat des Kalksteines in Calciumoxid umgewandelt (siehe Kap. 1.2. „Gebrannter Kalk“)

Die Klinker werden anschließend unter Zusatz weiterer Zuschlagstoffe wie Hüttsand, Flugasche, Kalkstein und Gips zum Endprodukt vermahlen. Um Zementsorten mit bestimmten Eigenschaften zu erhalten, können vor dem Mahlen Hüttsand, Flugasche, Kalkstein und Gips in unterschiedlicher Dosierung und Mahlfineinheit zugegeben werden.

Der Energieeinsatz besteht zu ca. 90% aus Brennstoffen und zu ca. 10 % aus elektrischer Energie.

Als Brennstoffe werden zu einem geringeren Teil (VDZ, 2019: ca. 30%) fossile Energieträger wie Braun- und Steinkohle sowie, Petrikoks verwendet, zum größeren Teil „alternative“ Brennstoffe wie Altreifen, Altöl, Tiermehl, Kunststoffabfall und Klärschlamm.

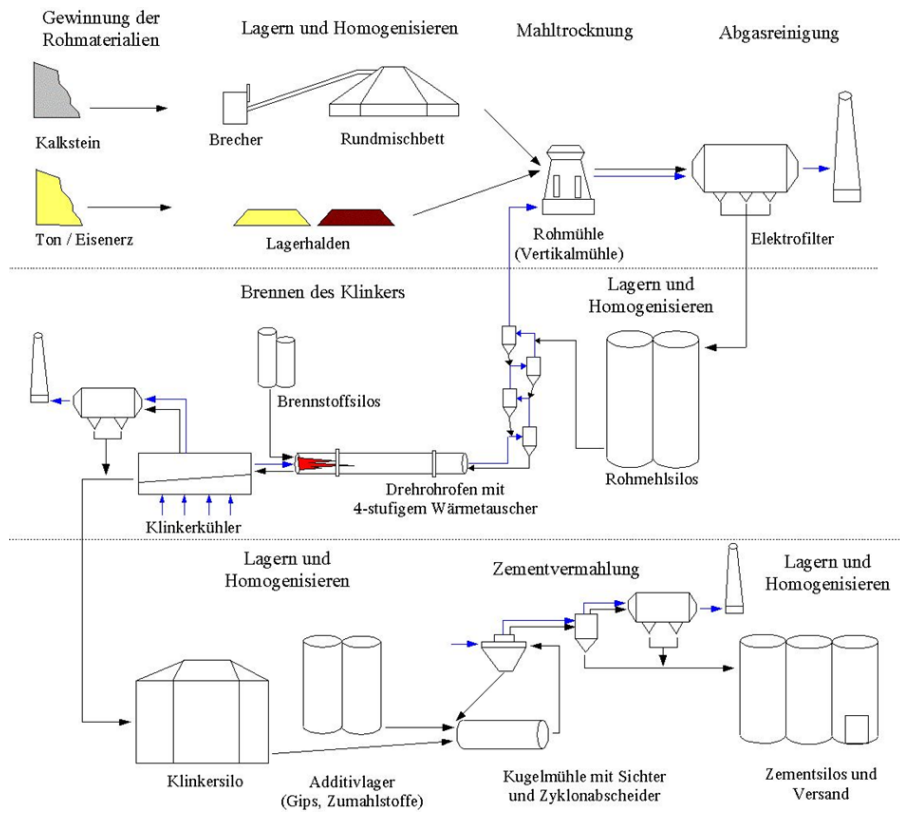
2/3 der CO<sub>2</sub>-Emissionen sind prozessbedingt, 1/3 brennstoffbedingt.

Neben verfahrenstechnischen Verbesserungen ist die Hauptmaßnahme zur Verringerung der prozessbedingten Emissionen die Senkung des Klinkeranteils („Klinkerfaktors“) im Endprodukt und Ersatz durch Abfallprodukte aus der Roheisenerzeugung, bestimmte Bauabfälle und

Flugasche. Der Einsatz ist auf Grund der Qualitätsanforderungen und auch der Verfügbarkeit begrenzt.

Daher sind „end-of-pipe“-Lösungen, also die Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus den Abgasen unumgänglich.

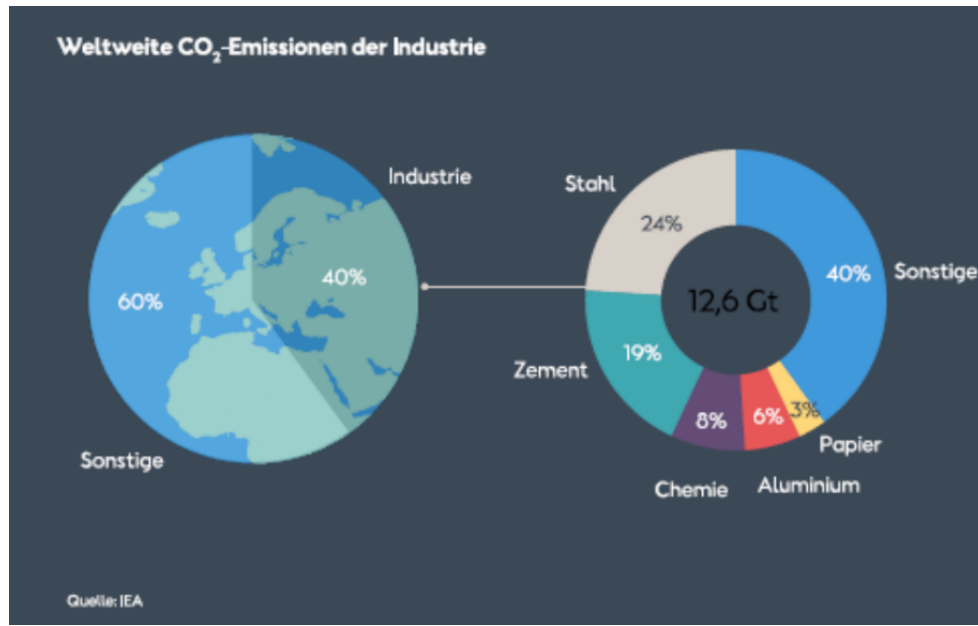
### Verfahrensablauf Zement: <sup>25</sup>



Unter den 40 % des weltweiten industriellen CO<sub>2</sub>-Ausstosses ist die Zementherstellung mit 19 % bzw. 2,8 Mrd. Tonnen einer der größten Verursacher<sup>26</sup>.

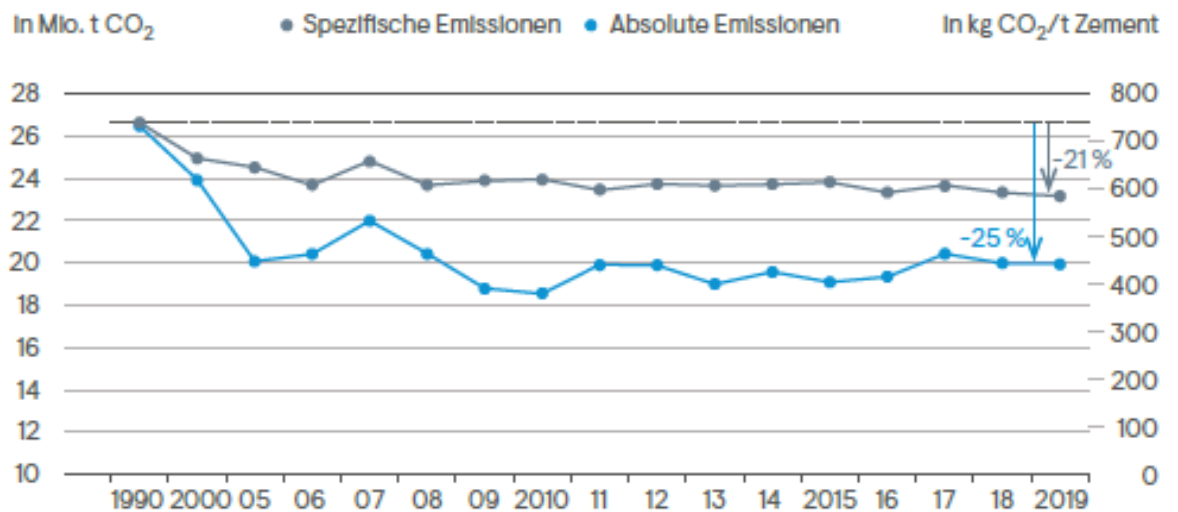
<sup>25</sup> <https://austria-forum.org/af/AustriaWiki/Zement>

<sup>26</sup> IEA 2019, Handelsblatt 25.11.2020



In der deutschen Zementindustrie haben sich die absoluten und spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen im Verlauf der letzten Jahre zum Bezugsjahr 1990 um 25 % bzw. 21 % vermindert<sup>27</sup>, im Wesentlichen durch verfahrenstechnische Veränderungen und Optimierung der Rohstoffe in Bezug auf prozessbedingte Emissionen

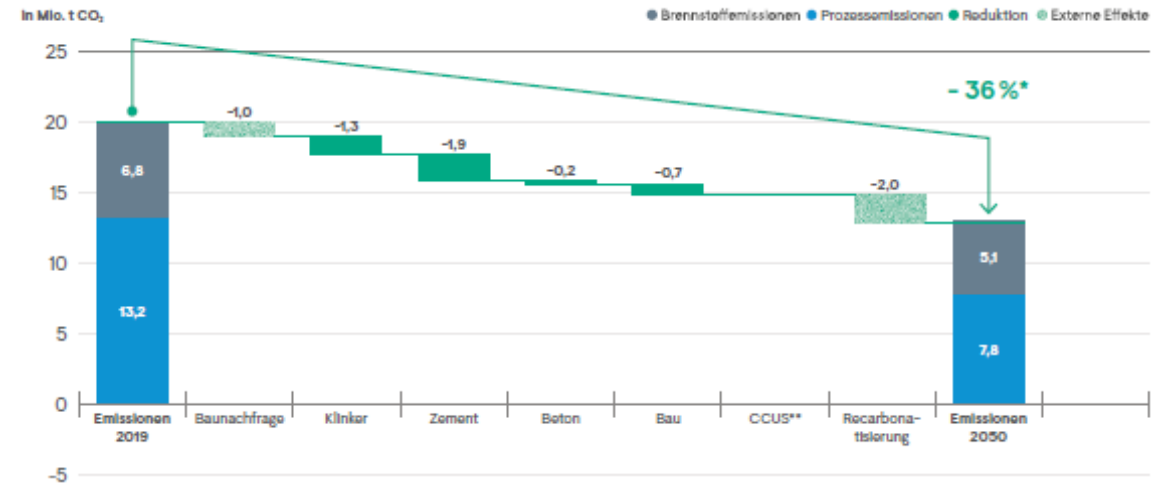
## CO<sub>2</sub>-Minderung in der deutschen Zementindustrie



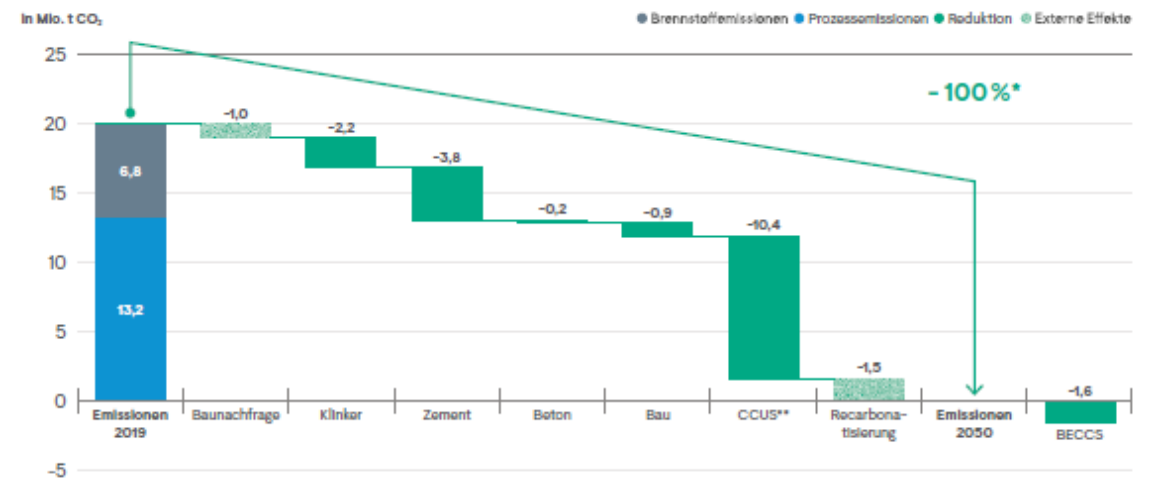
<sup>27</sup> Zementindustrie im Überblick, VDZ Jahresbericht 2020/2021



Für die deutsche Zementindustrie wird ein zusätzliches CO<sub>2</sub>-Minderungspotential bis 2050 auf ca. 13 Mio Tonnen durch weitere Optimierungen und Nachfrageveränderungen prognostiziert:<sup>28</sup>



Eine vollständige Dekarbonisierung wäre dann nur durch CO<sub>2</sub>-Abscheidung und CCS/CCU erzielbar:



### 2.3. Spezifische Maßnahmen zur Senkung der CO<sub>2</sub>-Emissionen

<sup>28</sup> CO<sub>2</sub>- Roadmap für die deutsche Zementindustrie, VDZ, Nov. 2020

Die meisten für die Kalk-Herstellung beschriebenen Verfahren kommen auch für die Zementherstellung in Frage, nachdem die Hauptquelle für die prozessbedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen auch hier die Umwandlung des Calciumcarbonats ist:

- Calcium-Looping
- Verfahrenstechnische Trennung der prozess- und verfahrensbedingten CO<sub>2</sub>-Bildung
- CO<sub>2</sub>-Anreicherung durch Anwendung des Oxyfuel-Verfahrens, Abtrennung (Wäsche) und Speicherung bzw. Nutzung (CCS/CCU), z.B. LEILAC-Verfahren
- (Re)Karbonatisierung von Schlacken und Flugasche<sup>29</sup>
- 

Wie bei der Branntkalkherstellung werden hauptsächlich „end-of-pipe“-Lösungen verfolgt, um kostentreibende Eingriffe in den Herstellungsprozess zu vermeiden.

Mit dem Einsatz des Oxyfuel-Verfahrens und anschließender CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Kombination mit CCS bzw. CCU wird mit einem jährlichen Potential von 550-700 Mio t abgefangenem CO<sub>2</sub> gerechnet<sup>30</sup>

Beispiel für ein erstes größeres Projekt ist die CO<sub>2</sub>-Abtrennung und -Speicherung in einer großtechnischen Anlage von Heidelberg Zement in Kooperation mit Norcem Brevik. Ab 2024 sollen jährlich 400000 t CO<sub>2</sub> abgeschieden werden<sup>31</sup>.

Beispiele für die sektorübergreifende Nutzungen von abgeschiedenem CO<sub>2</sub> sind:

- Eine Kooperation von LaFarge Zement mit OMV und Borealis zur Herstellung von Kunststoffen, Olefinen und Kraftstoffen. Eine großtechnische Anlage ist für 2030 projektiert. Durch die Umsetzung des Vorhabens „C2PAT“ sollen jährlich ausgestoßene 700.000 Tonnen CO<sub>2</sub> des Lafarge Zementwerks Mannersdorf genutzt werden. Hierbei soll ein vollständig zirkulärer CO<sub>2</sub>-Kreislauf entstehen.<sup>32</sup>
- Vier europäische Zementhersteller Buzzi Unicem SpA – Dyckerhoff GmbH, HeidelbergCement AG, SCHWENK Zement KG und Vicat S.A. haben Ende 2019 die gemeinsame Gesellschaft CI4C – Cement Innovation for Climate – gegründet. Das „catch4climate“-Projekt soll nun die Voraussetzungen für einen großflächigen Einsatz von CO<sub>2</sub>-Abscheide-Technologien in Zementwerken schaffen, um so eine spätere Verwendung des CO<sub>2</sub> als Rohstoff in anderen Prozessen zu ermöglichen (CCU, CCS)<sup>33</sup>. Auf dem Gelände des Schwenk-Zementwerks Mergelstetten soll eine

<sup>29</sup> RWTH Aachen & HeidelbergCement (2017): Forschungsprojekt „CO<sub>2</sub>Min“

<sup>30</sup> InformationsZentrum Beton, Jan 2021

<sup>31</sup> PM, HeidelbergZement, 15. Dezember 2020

<sup>32</sup> PM LaFarge/OMV/Borealis/VERBUND AG, Wien, 24.06.2020

<sup>33</sup> PM, Schwenk Zement, 18.11.2020

Oxyfuel-Demonstrationsanlage im großtechnischen Maßstab gebaut und betrieben werden. In Zusammenarbeit mit dem Flughafen Stuttgart soll später aus CO<sub>2</sub> im Rahmen des reFuels-Projekt in B.-W. synthetisches Kerosin hergestellt werden<sup>34</sup>.

Weitere Ansätze sind die Einsparung von Beton beim Tief- und Hochbau, durch Gradierung, Verdrängungs- und Füllkörper oder neue Betonsorten wie UHPC (Ultra High Performance Concrete) und Textilbeton mit geringeren Klinkeranteilen.

Ferner beteiligen sich einige Zementhersteller an NBS zur CO<sub>2</sub>-Kompensation, z.B. Holcim unter Marke EcoPact mit Einsatz klinkerreduzierter Zemente, Optimierung der Bindemittel-Gehalte und Erwerb von MoorFutures-Zertifikaten zur Renaturierung von Mooren<sup>35</sup>.

---

<sup>34</sup> PM, Landesregierung B.-W., 18.11.2021

<sup>35</sup> PM Holcim Deutschland, 20.1.2020