



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2020 118 546.4**  
 (22) Anmeldetag: **14.07.2020**  
 (43) Offenlegungstag: **20.01.2022**

(51) Int Cl.: **C04B 7/36 (2006.01)**  
**C07C 1/04 (2006.01)**  
**C07C 9/04 (2006.01)**  
**C25B 1/04 (2021.01)**

(71) Anmelder:  
**KHD Humboldt Wedag GmbH, 51067 Köln, DE**

(72) Erfinder:  
**Mersmann, Matthias, 52222 Stolberg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2009 041 089	A1
DE	10 2012 105 736	A1
DE	10 2013 112 695	A1
DE	10 2019 203 065	A1

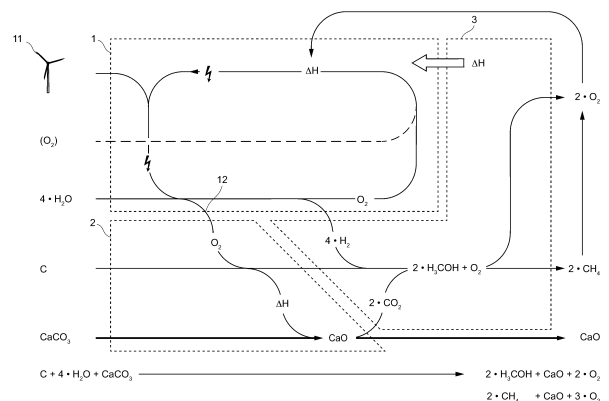
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker, die Anlage aufweisend in Materialflussrichtung mindestens einen Wärmetauscher zum Aufwärmen von Rohmehl, mindestens einen Calcinator zum Entsäuern des Rohmehls, mindestens einen Drehrohrofen zum Sintern des Rohmehls zu Zementklinker, und mindestens einen Kühler zum Abschrecken des gesinterten Klinkers, das Verfahren aufweisend die folgenden Schritte: Einleiten von sauerstoffangereichertem Rezirkulationsgas in einen Brenner zum Heizen des Drehrohrofens, Einleiten der Drehrohrofenabgase in den Calcinator zum Entsäuern des Rohmehls wobei aus dem Rohmehl Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) abgeschieden wird, Führen des kohlendioxidangereicherten Gasstroms aus dem Calcinator in den Wärmetauscher, Rückführen eines ersten Teils der Wärmetauscherabgase in den Kühler, Einleiten der Abluft aus dem Kühler in den Drehrohrofen, und eine dazu korrespondierende Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das sauerstoffangereicherte Rezirkulationsgas durch Vermengen von atmosphärischer Luft mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) aus einer Zerlegung von Wasser (H<sub>2</sub>O) in Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) erhalten wird, wobei der aus der Wasserzerlegung erhaltene Wasserstoff (H<sub>2</sub>) mit Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) aus einem zweiten Teil der Wärmetauscherabgase zur Reaktion gebracht wird zur Erzeugung von Methan (CH<sub>4</sub>) und Wasser (H<sub>2</sub>O).



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker, die Anlage aufweisend in Materialflussrichtung mindestens einen Wärmetauscher zum Aufwärmen von Rohmehl, mindestens einen Calcinator zum Entsäuern des Rohmehls, mindestens einen Drehrohrofen zum Sintern des Rohmehls zu Zementklinker, und mindestens einen Kühler zum Abschrecken des gesinterten Klinkers, das Verfahren aufweisend die folgenden Schritte: Einleiten von sauerstoffangereichertem Rezirkulationsgas in einen Brenner zum Heizen des Drehrohrofens, Einleiten der Drehrohrofenabgase in den Calcinator zum Entsäuern des Rohmehls wobei aus dem Rohmehl Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) ausgetrieben wird, Führen des kohlendioxidangereicherten Gasstroms aus dem Calcinator in den Wärmetauscher, Rückführen eines ersten Teils der Wärmetauscherabgase in den Kühler, Einleiten der Abluft aus dem Kühler in den Drehrohrofen, und eine dazu korrespondierende Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

**[0002]** Zur Herstellung von Zementklinker aus gemahlenem, carbonathaltigem Gestein (Rohmehl) wird das Rohmehl zunächst unter Wärmebehandlung entsäuert und dabei formell von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) befreit. Sowohl die Erzeugung von Wärme durch Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen als auch das thermische Austreiben von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) aus dem Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) erzeugt große Mengen an Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), das in die schließlich in die freie Atmosphäre gelangt. Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) ist inzwischen als Ursache für die aktuell beobachtbare und unerwünschte Erderwärmung erkannt worden.

**[0003]** Zur Vermeidung der Kohlendioxid-Emission werden inzwischen Verfahren vorgeschlagen, in denen Zementklinker in einer stickstoffangereicherten und/oder kohlendioxidangereicherten Luft gesintert wird. Durch die Stickstoffanreicherung kann das Kohlendioxid unter Tage verbracht werden, wobei die Kompressionsarbeit nur zur Kompression von Kohlendioxid verwendet werden muss. Es ist durch die Stickstoffanreicherung nicht notwendig, den Stickstoff ebenfalls zu komprimieren. Die Stickstoffanreicherung wird dadurch erreicht, in dem die Abgase des Drehrohrofens in einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker im Umlauf geführt werden. Dabei reichert sich Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) aus dem Verbrennungsprozess im Drehrohrofen und je nach Verfahrensführung auch Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) aus der Entsäuerung in dem im Umlauf befindlichen Gas an. Um Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) zum Unterhalt der Verbrennung im Drehrohrofen zuzuführen, greift man auf sauerstoffangereicherte Luft zurück, um nicht mit atmosphärischer Luft wieder Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) in den stickstoffangereicherten Gasumlauf einzutragen.

**[0004]** Ein Beispiel einer solchen Verfahrensführung wird in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10 2009 041 089 A1 gelehrt.

**[0005]** Um den Eintrag von Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) mit atmosphärischer Luft zu vermeiden, greift man auf ein sogenanntes „Oxy-Fuel“-Verfahren zurück, bei dem sauerstoffangereicherte Luft zum Brennen des Zementklinkers verwendet wird. Bisher wurde vorgeschlagen, Sauerstoff aus einem Linde-Verfahren zu gewinnen. Um die Kohlendioxid-Emission zu verringern, wurde bisher auch vorgeschlagen, das aus dem Kohlendioxid-Umlaufverfahren erhaltene Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) in unterirdische Kavernen oder Aquiferen zu verpressen.

**[0006]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein weiteres Oxy-Fuel-Verfahren zur Herstellung von Zementklinker zur Verfügung zu stellen.

**[0007]** Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

**[0008]** Nach dem Gedanken der Erfindung ist vorgesehen, dass rezirkuliertes Gas aus dem Verfahren mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) aus einer Zerlegung von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) zu einem geeigneten Oxidationsmittel angereichert wird, wobei der aus der Wasserzerlegung erhaltene Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) mit Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) mit den im weiteren Prozess anfallenden Wärmetauscherabgasen zur Reaktion gebracht wird zur Erzeugung von Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die zuletzt genannte Reaktion ist angelehnt an die bekannte Sabatier-Reaktion zur Herstellung von Methan ( $\text{CH}_4$ ) aus Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ). Nach dem Gedanken der Erfindung wird vorgeschlagen, die Kohlendioxid-Emission umzuwandeln in Methan ( $\text{CH}_4$ ). Das Methan ( $\text{CH}_4$ ) wird entweder in den Prozess der Herstellung von Zementklinker rezirkuliert oder aber wirtschaftlich verwertet. Die Verringerung der Kohlendioxid-Emission entsteht in der Gesamtbilanz durch die Verringerung der Nutzung von fossilen Brennstoffen entweder im Prozess selbst oder aber an anderer Stelle. Der erzeugte Brennstoff, hier Methan ( $\text{CH}_4$ ), ersetzt fossilen Brennstoff an anderer Stelle.

**[0009]** Der Energiebedarf dieses Koppelprozesses zur gleichzeitigen Herstellung von Zementklinker und synthetischem Methan (welches auch unter dem Stichwort „re-Fuel“ bekannt ist) ist geringer, als es für die getrennte Erzeugung dieser Produkte erforderlich ist. Dennoch reicht die durch interne Wärmenutzung verwendete Energiemenge nicht aus, um das Verfahren energieautark betreiben zu können. Deshalb ist die Einspeisung von externen Energiequellen notwendig und erfordert, dass

zusätzliche Energie, die nicht aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen stammt, in das Verfahren eingeführt wird. Bekannte Energiequellen, die nicht auf fossilen Brennstoffen beruhen, sind die Verwertung von Windenergie, Solarenergie, Energie aus Gezeitenkraftwerken, aus Wasserkraftwerken oder Energie aus Geothermiekraftwerken. Diese Energiequellen nutzen in der Regel Elektrizität als Energieträger oder auch Wasserstoff als Energieträger. Dass diese Energieträger in das Verfahren zur Herstellung von Zementklinker integriert und nutzbar gemacht werden können, ist der Vorteil der hier vorgestellten Verfahrensführung.

**[0010]** In vorteilhafter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass das Methan ( $\text{CH}_4$ ) zur Erzeugung von elektrischer Energie aus Wärme zur elektrolytischen Zersetzung von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) eingesetzt wird, wobei der aus der Wasserzerlegung erhaltene Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und der aus der Wasserzerlegung erhaltene Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) in das Verfahren zur Herstellung von Zementklinker zurückgeleitet wird. Da die Erzeugung von elektrischer Energie aus thermischer Energie aus Gründen der Thermodynamik nicht vollständig gelingt, ist es vorteilhaft, zusätzliche Energie aus erneuerbaren Energiequellen und/oder aus Windkraft, Solarkraft oder Gezeitenkraft in das Verfahren einzuführen. Hierzu kann vorgesehen sein, dass zusätzlich elektrische Energie aus erneuerbaren Rohstoffen, aus Windkraft aus Solarkraft und/oder aus Gezeitenkraft zur Zerlegung von Wasser eingesetzt wird.

**[0011]** Die Erfindung wird anhand der folgenden Figuren näher erläutert. Es zeigt:

**Fig. 1** ein erstes Kreislaufschema zum erfindungsgemäßen Verfahren, in dem die netto-Stoffumsetzung mit einer ersten Stöchiometrie dargestellt ist,

**Fig. 2** ein zweites Kreislaufschema zum erfindungsgemäßen Verfahren, in dem die netto-Stoffumsetzung mit einer zweiten Stöchiometrie dargestellt ist,

**Fig. 3** ein Flussdiagramm einer konkreten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Zementklinker,

**Fig. 4** eine Skizze einer beispielhaften Anlage zur Herstellung von Zement, in welcher das erfindungsgemäße Verfahren umgesetzt werden kann.

**[0012]** In **Fig. 1** ist gezeigt, wie nach dem Erfindungsgedanken drei physikalisch / chemische Prozesse miteinander integriert sind. Die chemischen Prozesse umfassen die Wasserspaltung 1, die Calcinierung 2 und die Sabatier-Reaktion 3. Die Wasserspaltung 1 erhält zum Teil Energie aus erneuerbaren

Quellen, wie Windenergie 11, Solarenergie, Energie aus Wasserkraft, Geothermie oder Gezeitenkraft. Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) wird mit Hilfe der Energie aus erneuerbaren Quellen und auch aus Energie, die aus den Produkten der weiter unten dargestellten Sabatier-Prozess 3 erzeugt wird, gespalten. In den Prozess der Wasserspaltung 1 kann atmosphärischer Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) hinzugefügt werden, und zwar je nach der Effizienz der Abtrennung des im Sabatier-Prozess 3 entstehenden Sauerstoffs ( $\text{O}_2$ ). Ein erster Teil des Sauerstoffs ( $\text{O}_2$ ) verlässt die Wasserspaltung 1 an dem Sauerstoffausgang 12 und wird zur Anreicherung des Verbrennungsabgases für Brennstoff (C) mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) im Prozess der Calcinierung 2 verwendet. Die Sauerstoffanreicherung in der Calcinierung 2 führt des Weiteren gegebenenfalls zu einer Verringerung der Entstehung von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ). Des Weiteren spart die mit der Sauerstoffanreicherung zwangsläufig einhergehende Stickstoffabreicherung Kompressionsarbeit bei der Verbringung von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) in unterirdische Lagerstätten. Im Prozess der Calcinierung 2 entsteht bei der Wärmebehandlung ( $\Delta\text{H}$ ) das erwünschte Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ), gebrannter Kalk.

**[0013]** Das bei der Calcinierung 2 aus dem Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ausgetriebene Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und das bei der Verbrennung von Brennstoff (C) mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) aus der Wasserspaltung 1 entstehende Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) geht schließlich in die Sabatier-Reaktion 3 ein. Dieses Kohlendioxid ( $2 \cdot \text{CO}_2$ ) wird in dem Sabatier-Prozess 3 mit dem Wasserstoff ( $4 \cdot \text{H}_2$ ) aus der Wasserspaltung 1, je nach Prozessführung über Zwischenstufen von Methanol ( $2 \cdot \text{H}_3\text{COH}$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) schließlich zu Methan ( $\text{CH}_4$ ) und elementarem Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) umgesetzt. In dem hier vorgestellten Kreislaufschema beträgt das stöchiometrische Verhältnis zwischen Brennstoff (C) und Wasser 1: 4. Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) aus dem Sabatier-Prozess 3 fließen sodann wieder dem Prozess zur Wasserspaltung 1 zu, wo sich der Kreislauf schließt. Die Wirtschaftlichkeit dieser Prozess-Integration von Wasserspaltung, Calcinierung und dem Sabatier-Prozess hängen davon ab, wie sehr die Energieverluste in der Integration der drei Prozesse und die wechselnde Wandlung zwischen Energie als Wärmestrom und Energie als chemischer Energieträger beherrscht werden können.

**[0014]** In **Fig. 2** ist nahezu das gleiche Kreislaufschema wie in **Fig. 1** dargestellt, jedoch mit dem Unterschied der Stöchiometrie im Sabatierprozess 3. In diesem Kreislaufschema geht formell die doppelte Menge an Wasser ( $8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) in die Wasserspaltung 1 ein. In dem hier vorgestellten Kreislaufschema beträgt das stöchiometrische Verhältnis zwischen Brennstoff (C) und Wasser 1: 8. Die daraus gegenüber dem Kreislaufschema in **Fig. 1** doppelte Wasserstoffmenge ( $8 \cdot \text{H}_2$ ) geht von der Wasserspaltung

1 in den Sabatier-Prozess 2 ein. Hingegen verbleibt der Überschuss an Sauerstoff ( $3 \cdot O_2$ ) im Kreislauf der Wasserspaltung 1. Durch diese Stöchiometrie wird der Sauerstoff im Sabatier-Prozess 3 zu Wasser umgesetzt, wodurch der Sabatier-Prozess 3 stark exotherm wird. Die Energiemenge ( $\Delta H$ ), die im Sabatier-Prozess 3 entsteht, kann in der Wasserspaltung 1 genutzt werden. Der Unterschied zwischen Figur dem Kreislaufschema 1 und dem Kreislaufschema 2 ist die Menge an Wasserstoff, die in dem Sabatier-Prozess 3 zugeht. Bei der minimalen Menge Wasserstoff ( $H_2$ ) gemäß dem Kreislaufschema in **Fig. 1** entstehen Zwischenprodukte, wie Methanol ( $H_3COH$ ) und auch Methan ( $CH_4$ ). Bei der maximalen Menge Wasserstoff ( $H_2$ ), die gemäß dem Kreislaufschema in **Fig. 2** dem Sabatier-Prozess 3 zugeht, entsteht Methan ( $CH_4$ ) und Wasser ( $H_2O$ ). Bei der Prozessführung in der Anlage zur Herstellung von Zementklinker lässt sich durch Hinzufügung von elementarem Wasserstoff ( $H_2$ ) aus industriellen Quellen die Stöchiometrie im Sabatier-Prozess 3 steuern, wodurch das Gleichgewicht zwischen thermischem Energiefluss und chemischem Stofftransport eingestellt werden kann.

**[0015]** In **Fig. 3** ist schließlich ein erfindungsgemäßes Kreislaufschema dargestellt, das den gesamten Prozess zur Herstellung von Zementklinker umfasst und in den der Sabatier-Prozess integriert ist. Dieses Kreislaufschema ist um die Sinterung des in den Kreislaufschemas nach **Fig. 1** und nach **Fig. 2** aufgeführten Calciumoxid (gebrannter Kalk,  $CaO$ ) als Produkt erweitert. In **Fig. 3** sind die drei integrierten Prozesse Wasserspaltung 1, Calcinierung 2 und Sabatier-Prozess 3 (Methanisierung) eingezeichnet. Beginnend bei der Wasserspaltung 1 wird Wasser ( $H_2O$ ) durch erneuerbare Energie 11, hier dargestellt durch ein Windrad, elektrolysiert. Als erneuerbare Energie kommt in Betracht: Windenergie, Solarenergie, Wasserkraft, Gezeitenkraft und/oder Geothermie. Es ist auch denkbar, nachwachsende Rohstoffe als Energiequelle einzusetzen. Das elektrolysierte Wasser ( $H_2O$ ) wird gespalten in Sauerstoff ( $O_2$ ) und Wasserstoff ( $2 H_2$ ). Der Wasserstoff ( $H_2$ ) wird aus der Elektrolyse direkt der Methanisierung im Sabatier-Prozess 3 zugeführt, wie es auch in den Kreislaufschemas nach **Fig. 1** und **Fig. 2** der Fall ist. Der Sauerstoff ( $O_2$ ) wird als Oxidationsmittel für den Umsatz von (Sekundär-)Brennstoff in der Sinterung zur Versorgung eines Brenners verwendet, aber auch der Calcinierung 2 zugeführt, wo ebenfalls (Sekundär-) Brennstoff zur Energieversorgung der endothermen Calcinierungsreaktion verbrannt wird. Das Ofenabgas aus der Sinterung wird sodann der Calcinierung 2 zugeführt, wo es als Trägergas für die Calcinierungsreaktion beispielsweise in einem Flugstromreaktor verwendet wird. Dabei wird Rohmaterial, nämlich carbonathaltiges Gestein ( $Ca-CO_3$ ) der Calcinierung zugeführt. In der Calcinierung 2 entsteht eine Heißmehlsuspension aus Cal-

ciumoxid (gebrannter Kalk), die einer partiellen Feststoffabtrennung unterzogen wird. Die Feststoffabtrennung kann beispielsweise durch einen Zyklon geschehen. Der größte Teil des abgetrennten Heißmehls ( $CaO$ ) wird der Sinterung zugeführt, wo es mit dem Silikatanteil ( $SiO_3^{2-}$ ) im Heißmehl zu Klinkerphasen sintert und als Klinker ( $CaO \cdot SiO_2$ ) den Drehrohrofen verlässt. Zur genauen Stöchiometrie der Klinkerphasen wird auf entsprechende Literatur zur Klinkerherstellung verwiesen. Das kohlendioxidreiche Abgas aus der partiellen Feststoffabtrennung wird der Methanisierung, Sabatier-Prozess 3, zugeführt. Dem Sabatier-Prozess wird außerdem noch ein Teil des Heißmehls aus der partiellen Feststoffabtrennung zugeführt, weil die große Oberfläche des frisch entsäuerten Rohmehls eine katalytische Wirkung zeigt und die Sabatier-Reaktion katalysierend unterstützt. Das in der Methanisierung, Sabatier-Prozess 3, entstehende Methan ( $CH_4$ ) und das Wasser ( $H_2O$ ) werden über eine Feststoffabtrennung isoliert und das Methan ( $CH_4$ ) kann einer gesonderten, wirtschaftlichen Verwendung zugeführt werden oder aber in der Verstromung genutzt werden, um Wasser ( $H_2O$ ) in der Elektrolyse zu spalten. Das Methan ( $CH_4$ ) kann auch als Brennstoff zum Unterhalt der Drehofentemperatur in der Sinterung genutzt werden. Die Abwärme  $\Delta H$  aus der Methanisierung, Sabatier-Prozess 3, wird sodann zur Verstromung genutzt und der erzeugte elektrische Strom wird der Elektrolyse 1 zugeführt.

**[0016]** Der hier vorgestellte Prozess hat den Vorteil, dass durch die Wasserspaltung Sauerstoff ( $O_2$ ) für die Oxy-Fuel-Technologie, nämlich die Sinterung in einem sauerstoffangereicherten Rezirkulationsgas durchgeführt werden kann. Der hohe Kohlendioxidgehalt eignet sich, mit dem in der angefallenen Wasserspaltung entstandenen Wasserstoff ( $H_2$ ) zu Methan ( $CH_4$ ) umgesetzt zu werden. Dieses Methan ( $CH_4$ ) kann in den Prozess rückgeführt werden, um andere Brennstoffe zu ersetzen oder aber wirtschaftlich verwertet werden. Selbstverständlich ist der Kreislauf des Wasserstoffes ( $H_2$ ) nicht energieneutral, sondern bei jeder Stoff- und Energiewandlung wird ein nutzbarer Energieanteil verloren. Der Vorteil aber ist, dass die Entstehung von Stickoxiden ( $NO_x$ ) nahezu vollkommen unterbunden werden kann und dass das im Kreis laufende Kohlendioxid ( $CO_2$ ) zur Vermeidung des Einsatzes von anderen Brennstoffen eingesetzt werden kann. Die andere Prozessführung erfordert den Einsatz von alternativen Energien. Diese alternativen Energien werden durch den hier vorgestellten Prozess anwendbar und einsetzbar, ohne dabei wieder neue Schadstoffe zu emittieren.

**[0017]** In **Fig. 4** ist eine Skizze einer beispielhaften Anlage 100 zur Herstellung von Zementklinker gezeigt, in welcher das erfindungsgemäße Verfahren umgesetzt werden kann. In der Anlage 100 wird Rohmehl, nämlich ein Mehl aus carbonathaltigem

Gestein und silikathaltigem Gestein auf einen Wärmetauscher WT aufgegeben. Das Rohmehl durchläuft die Zyklonstufen Z1, Z2, Z3 und Z4 des Wärmetauschers WT und wird dabei durch das Abgas der in Materialflussrichtung nachgeschalteten Anlagenaggregate aufgewärmt. Dabei kühlt sich das Gas der in Materialflussrichtung nachgeschalteten Anlagenaggregate ab. Bei Zyklon Z3 wird das erwärmte Rohmehl abgeschieden und strömt in den Fuß des Calcinator 3, wo es durch die aufsteigenden Abgase des Drehrohrofens D aufgenommen und durch den Calcinator 3 als Flugstromreaktor getragen wird. Nach der Umkehr über den oberen Umkehrpunkt des Calcinator 3 wird das in Calcinator 3 entsäuerte Rohmehl in Zyklon Z5 als Heißmehl abgetrennt. Das Heißmehl wird sodann über eine Heißmehlleitung HL in die Drehrohrofeneinlaufkammer DK geleitet, wo es in den Drehrohrofen D zum Sintern zu Zementklinker gelangt. Das aus Zyklon Z5 abgetrennte und kohlendioxidreiche Gas, das noch Heißmehl enthält, wird durch den Sabatier-Reaktor S3 geleitet, in welchen am Fuß des Sabatier-Reaktors S3 eine Wasserstoffleitung WL führt, die von der Wasserspaltungsanlage (Elektrolyseanlage EA) Wasserstoff ( $H_2$ ) anliefert. Durch die Verweilzeit im Sabatier-Reaktor S3 und durch die hohe Temperatur wandelt sich Kohlendioxid ( $CO_2$ ) in Gegenwart von Wasserstoff ( $H_2$ ) je nach stöchiometrischen Verhältnissen zwischen Wasserstoff ( $H_2$ ) und Kohlendioxid ( $CO_2$ ) zu Wasser ( $H_2O$ ), Methanol ( $H_3COH$ ), Kohlenmonoxid ( $CO$ ) und Methan ( $CH_4$ ) um. Nach dem Gedanken der Erfindung ist die Umsetzung zu Methan ( $CH_4$ ) und Wasser ( $H_2O$ ) bevorzugt. Das umgesetzte Gas, das durch die Sabatier-Reaktion im Sabatier-Reaktor S3 sehr viel Wärme trägt, durchströmt sodann den Wärmetauscher WT, wo es das entgegenkommende Rohmehl erwärmt. Ein Teil des umgesetzten Gases wird am Gasaustritt GA des Wärmetauschers WT zurück in den Calcinator 3 geleitet, wo es zusammen mit Sauerstoff ( $O_2$ ) aus der Wasserspaltung 1 verbrennt und dabei die für die endotherme Entsäuerung im Calcinator 3 notwendige Wärme liefert. Der aus dem Drehrohrofen D am rechten Ende austretende Zementklinker wird in den Klinkerühler K geleitet, wo es mit Hilfe von im Kreis geführten Wärmetauscherabgasen abgeschreckt wird. Die erwärmten Wärmetauscherabgase strömen sodann als Sekundärluft in den Drehrohrofen D und als Tertiärluft durch die Tertiärluftleitung TL in den Calcinator 3, wobei die Wärmetauscherabgase mit Sauerstoff ( $O_2$ ) aus der Wasserspaltung 1 angereichert werden. Der Klinkerühler K ist etwa in der Mitte durch eine Gastrennung getrennt.

**[0018]** Auf der kälteren Seite des Klinkerühlers K strömt Frischluft in den Klinkerühler, die den Klinkerühler nach Abkühlung des Klinkers sogleich als Abluft verlässt.

## Bezugszeichenliste

1	Wasserspaltung
2	Calcinierung
3	Sabatier-Prozess
11	regenerative Energie / Windenergie
12	Sauerstoffausgang
100	Anlage
D	Drehrohrofen
DK	Drehrohrofeneinlaufkammer
EA	Elektrolyseanlage
GA	Gasaustritt
HL	Heißmehlleitung
K	Klinkerkühler
OL	Sauerstoffleitung
S3	Sabatier-Reaktor
TL	Tertiärluftleistung
WL	Wasserstoffleitung
WT	Wärmetauscher
Z1	Zyklon
Z2	Zyklon
Z3	Zyklon
Z4	Zyklon
Z5	Zyklon

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 102009041089 A1 [0004]

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker, die Anlage aufweisend in Materialflussrichtung

- mindestens einen Calcinator zum Entsäuern des Rohmehls,
- mindestens einen Drehrohrofen zum Sintern des Rohmehls zu Zementklinker, und
- mindestens einen Kühler zum Abschrecken des gesinterten Klinkers, das Verfahren aufweisend die folgenden Schritte
- Einleiten sauerstoffangereicherterem Rezirkulationsgas in einen Brenner zum Heizen des Drehrohrofens,
- Einleiten der Drehrohrofenabgase in den Calcinator zum Entsäuern des Rohmehls wobei aus dem Rohmehl Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) abgeschieden wird,
- Führen des kohlendioxidangereicherten Gassstroms aus dem Calcinator in den Wärmetauscher,
- Rückführen eines ersten Teils der Wärmetauscherabgase in den Kühler,
- Einleiten zumindest eines Teils der Abluft aus dem Kühler in den Drehrohrofen,

**dadurch gekennzeichnet**, dass das sauerstoffangereicherte Rezirkulationsgas durch Vermengen von Rezirkulationsgas mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) aus einer Zerlegung von Wasser (H<sub>2</sub>O) in Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) erhalten wird, wobei der aus der Wasserzerlegung erhaltene Wasserstoff (H<sub>2</sub>) mit Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) aus einem zweiten Teil der Wärmetauscherabgase zur Reaktion gebracht wird zur Erzeugung von Methan (CH<sub>4</sub>) und Wasser (H<sub>2</sub>O).

2. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker nach Anspruch 1,

**dadurch gekennzeichnet**, dass das Methan (CH<sub>4</sub>) zur Erzeugung von elektrischer Energie aus Wärme zur elektrolytischen Zersetzung von Wasser (H<sub>2</sub>O) eingesetzt wird, wobei der aus der Wasserzerlegung erhaltene Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und der aus der Wasserzerlegung erhaltene Sauerstoff (O<sub>2</sub>) in das Verfahren nach Anspruch 1 zurückgeleitet wird.

3. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker nach Anspruch 2,

**dadurch gekennzeichnet**, dass zusätzlich elektrische Energie aus erneuerbaren Rohstoffen, aus Windkraft, aus Solarkraft, Wasserkraft, aus nachwachsenden Rohstoffen und/oder aus Gezeitenkraft zur Zerlegung von Wasser eingesetzt wird.

4. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker nach Anspruch 2,

**dadurch gekennzeichnet**, dass das Methan (CH<sub>4</sub>) als Primärbrennstoff im Drehrohrofen genutzt wird.

5. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das stöchiometrische Verhältnis zwischen Brennstoff (C) und Wasser (H<sub>2</sub>O) zwischen 1 : 4 und 1 : 8 beträgt.

6. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass frisch calciniertes Rohmehl als Heißmehl in den Sabatier-Prozess eingetragen wird, wo es die Reaktion von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) mit Wasserstoff (H<sub>2</sub>) katalytisch unterstützt.

7. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Erzeugung von elektrischer Energie unter

- a) Entnahme von Wärme aus dem Vorwärmer und
- b) weiterer Heizung der entnommenen Wärme mit dem Gas aus dem Sabatier-Prozess durch Verstromung der Wärme vorgenommen wird.

8. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinker nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Methanisierung in einem Sabatier-Reaktor zwischen dem mindestens einen Calcinator und dem mindestens einen Wärmetauscher stattfindet.

9. Anlage (100) zur Herstellung von Zementklinker, aufweisend in Materialflussrichtung

- mindestens einen Wärmetauscher (WT) zum Aufwärmen von Rohmehl,
- mindestens einen Calcinator (3) zum Entsäuern des Rohmehls,
- mindestens einen Drehrohrofen (D) zum Sintern des Rohmehls zu Zementklinker, und
- mindestens einen Klinkerkühler (K) zum Abschrecken des gesinterten Klinkers, **dadurch gekennzeichnet** dass zwischen dem mindestens einen Wärmetauscher (WT) zum Aufwärmen von Rohmehl und dem mindestens einen Calcinator (3) zum Entsäuern des Rohmehls ein Sabatier-Reaktor (S3) angeordnet ist, in den eine Wasserstoffleitung (WL) führt, die Wasserstoff (H<sub>2</sub>) führt zur Reaktion mit Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) aus dem Calcinator (3).

10. Anlage nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet** dass eine Elektrolyse-Anlage (EA) zur Spaltung von Wasser (H<sub>2</sub>O) über eine Wasserstoffleitung (WL) mit dem Sabatier-Reaktor (S3) verbunden ist.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

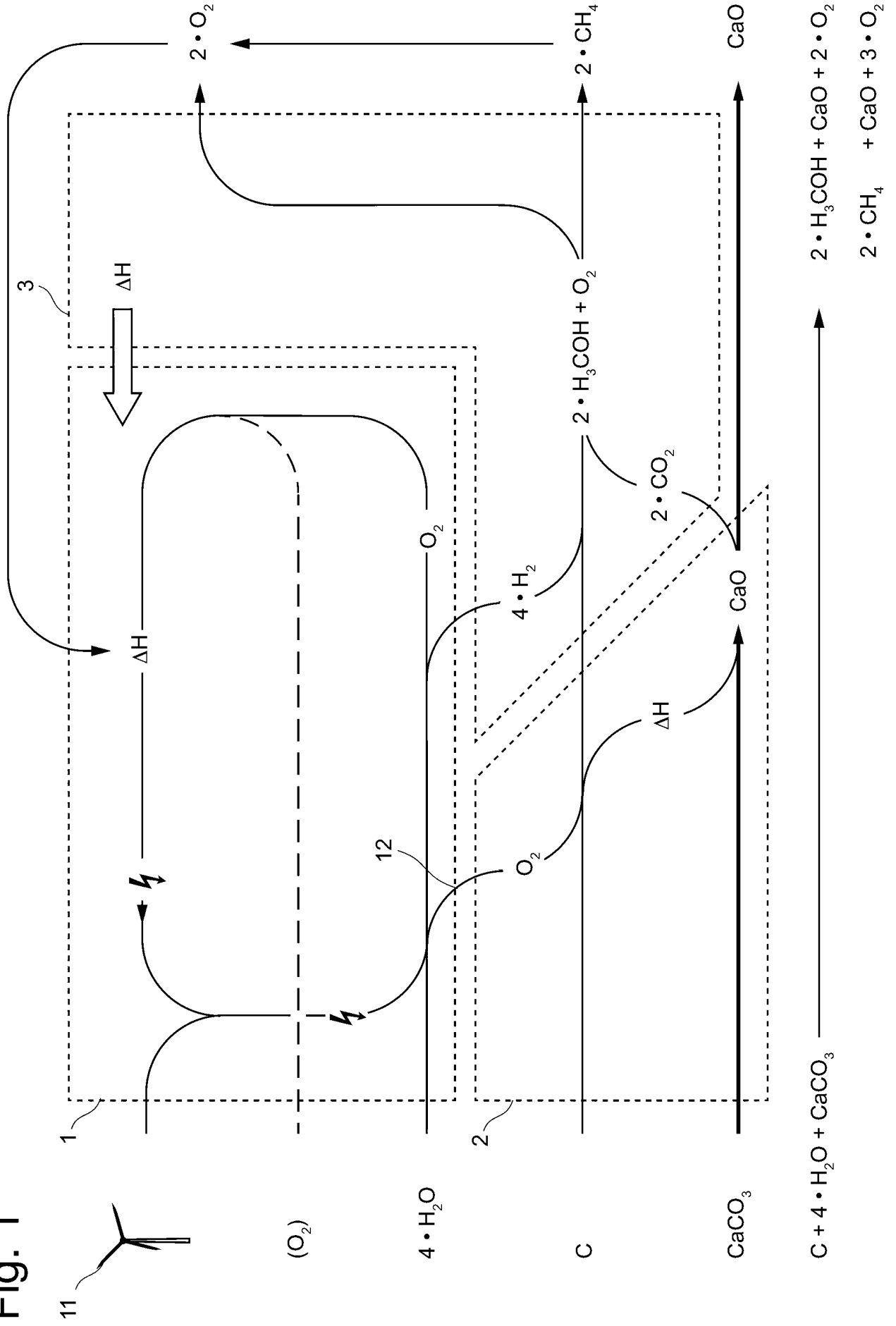




Fig. 2

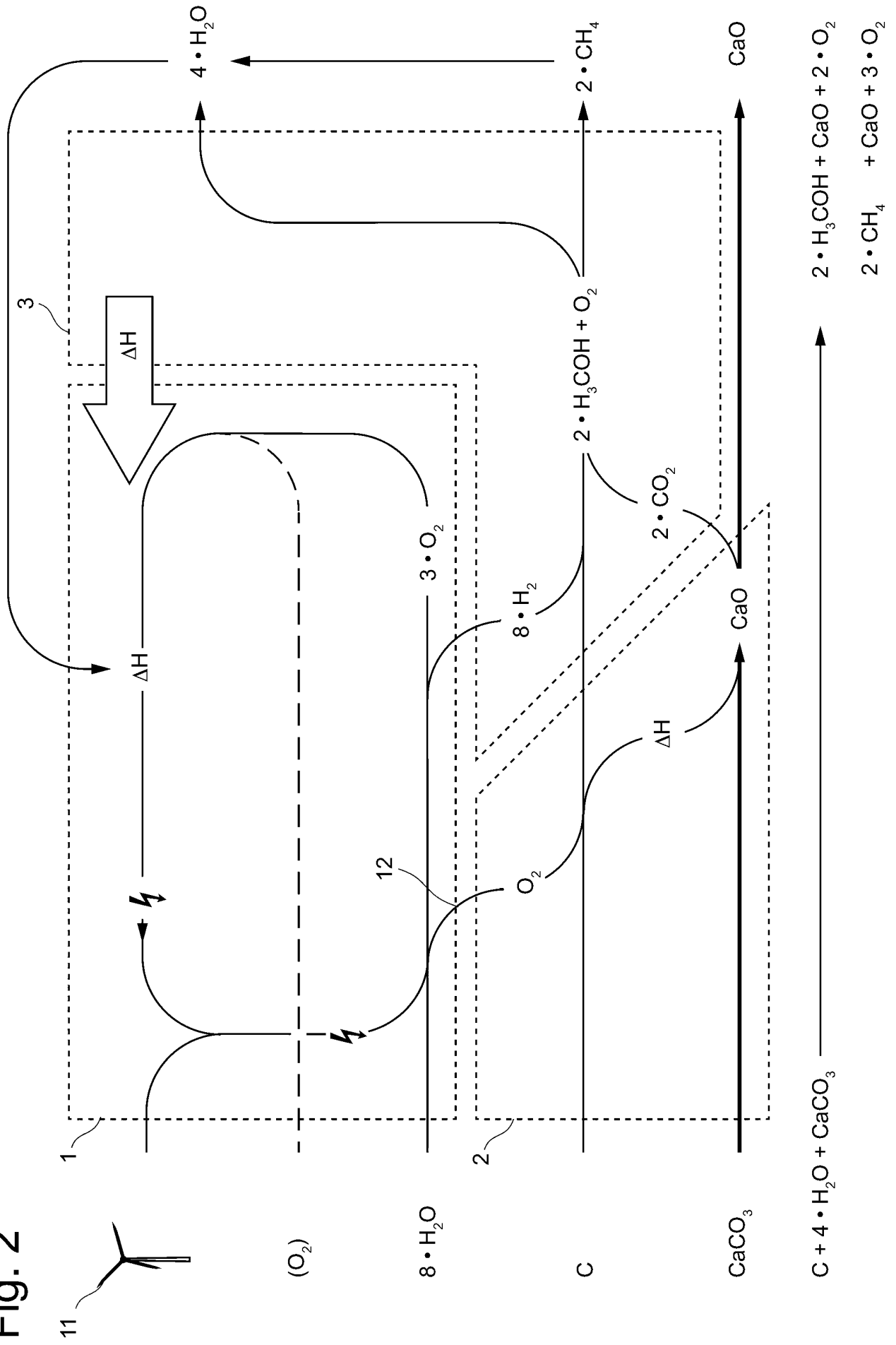


Fig. 3

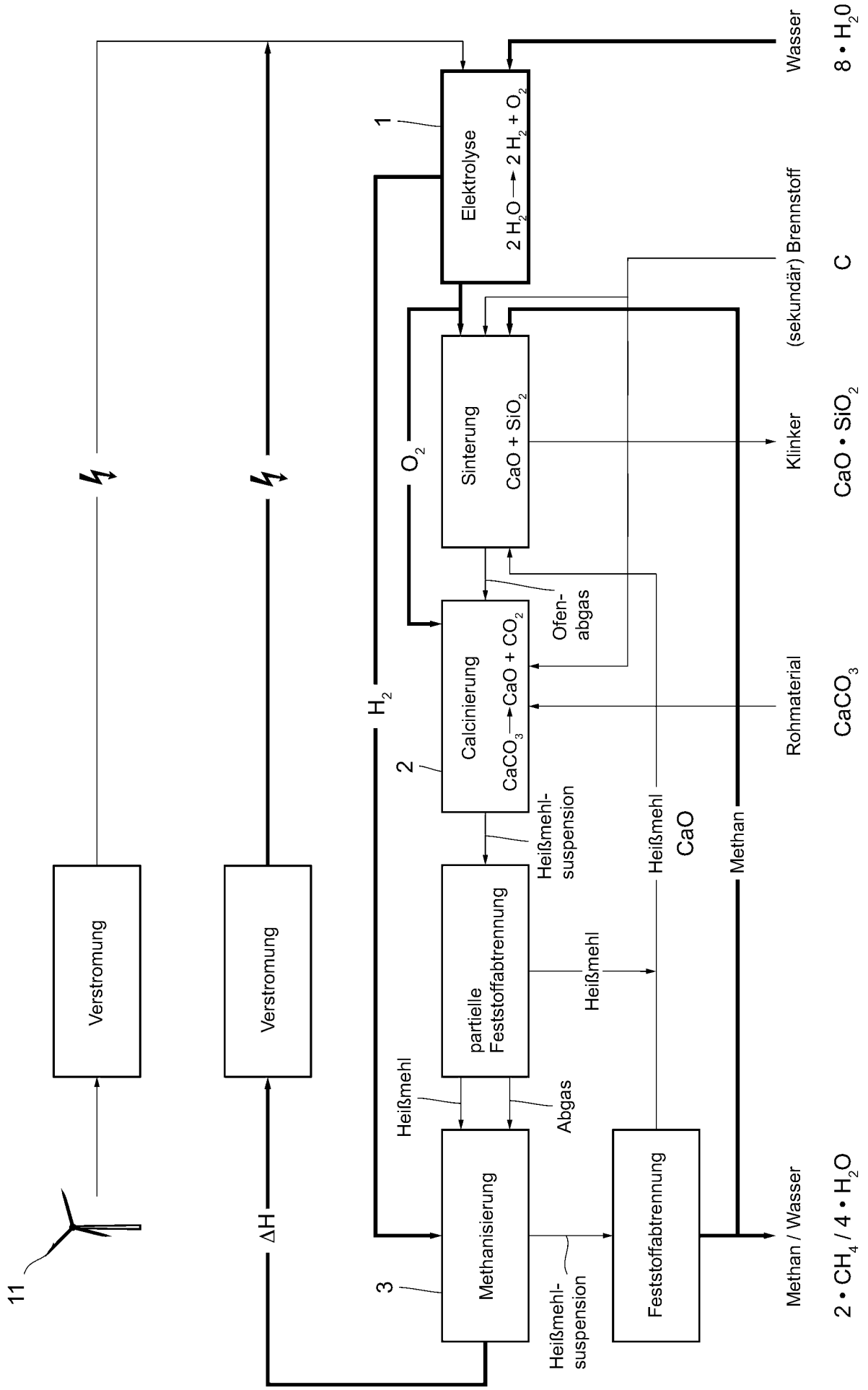


Fig. 4

