

“典型工业过程碳捕集关键技术”专题

水泥行业燃烧中碳捕集技术研究及应用进展

王俊杰¹, 杨华伟^{1,2}, 朱治平^{1,3,4}, 蔡 军^{1,3,4}

(1.中国科学院工程热物理研究所 煤炭高效低碳利用全国重点实验室, 北京 100190; 2.煤灵活燃烧与热转化山西省重点实验室, 山西 大同 037000; 3.山西省煤炭清洁高效燃烧与气化工程研究中心, 山西 大同 037000; 4.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:水泥行业是 CO₂ 排放大户, 约占全球 CO₂ 排放量 7%。碳捕集被视为碳中和“兜底”技术, 燃烧中碳捕集具有捕集能力强、过程能耗低、捕集成本小等优势。系统梳理了国内外水泥行业布局的燃烧中碳捕集项目, 包括直接分离技术 4 项, 富氧燃烧技术 12 项, 钙循环技术 4 项。直接分离技术通过间接换热捕集生料分解产生的 CO₂, 围绕该技术国外布局了 LEILAC 项目, 核心为直接分离反应器, 两期项目设计碳捕集规模分别为 2.5 万 t/a 和 10 万 t/a, 一期试验表明分离 CO₂ 纯度 > 95%; 国内某公司开发了外燃式旋窑技术, 正在建设 5 万 t/a 碳捕集示范项目。富氧燃烧技术分为部分富氧燃烧、第 1 代全系统富氧燃烧和第 2 代全系统富氧燃烧。部分富氧燃烧技术仅在分解炉内实现富氧燃烧, 可捕集 60%~75% 的碳排放。富氧气氛 (O₂/CO₂) 下生料中碳酸钙分解受到抑制, 分解炉温度需增加 60~70 °C 以获得较高分解率。围绕该技术国内已建设 2 个项目。全系统富氧燃烧技术在回转窑、分解炉内构建富氧气氛, CO₂ 捕集能力 90%~95%。第 1 代全系统富氧燃烧技术通过烟气循环控制燃烧温度, 研究表明富氧气氛对于熟料质量无明显影响, 通过参数调整可实现回转窑温度分布与空气气氛一致。与第 1 代相比, 第 2 代全系统富氧燃烧技术取消了烟气循环系统, 回转窑温度通过过剩 O₂ 控制, 研究表明增加 O₂ 当量比具有理想的温度控制效果, 围绕该技术国外已布局多个项目。由于 CaCO₃、CaO 分别是水泥原料和熟料的主要成分, 且预分解工艺包含分解炉, 钙循环技术在水泥行业具有天然优势。重点论述了集成钙循环工艺布置及 CLEANKER 项目工业试验结果, 表明碳捕集率 20%~80%, 在碳酸化炉温度 450~750 °C, 随着温度升高 CO₂ 捕集效率明显增强, 从 0% 增加至最高 100%。围绕碳捕集能力、项目规模、能耗及减排成本、技术风险, 对燃烧中碳捕集技术进行了对比分析。我国水泥产量占全球约 45%, 建议加强新技术研发、加快推进技术工程验证、完善相关配套设施。

关键词: 水泥; 碳捕集; 富氧燃烧; 直接分离; 钙循环

中图分类号: TQ172.6 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)04-0037-15

Research and application progress on combustion-based carbon capture technologies in cement industryWANG Junjie¹, YANG Huawei^{1,2}, ZHU Zhiping^{1,3,4}, CAI Jun^{1,3,4}

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Coal Flexible Combustion and Thermal Conversion, Datong 037000, China; 3. Shanxi Engineering Research Center of Coal Clean, Efficient Combustion and Gasification, Datong 037000, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Cement industry is one of the largest contributors to greenhouse gas emissions accounting for about 7% of global CO₂ emissions. Carbon capture is considered a "fallback" technology, with combustion carbon capture offering several advantages such as

收稿日期: 2025-01-24; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CBJ25012401

基金项目: 国家重点研发计划“战略性科技创新合作”专项资助项目(2022YFE0206600)

作者简介: 王俊杰(1989—), 男, 河南林州人, 工程师, 硕士。E-mail: wangjunjie@iet.cn

通讯作者: 蔡 军(1977—), 男, 四川仁寿人, 研究员, 博士生导师, 博士。E-mail: caijun@iet.cn

引用格式: 王俊杰, 杨华伟, 朱治平, 等. 水泥行业燃烧中碳捕集技术研究及应用进展 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(4): 37-51.

WANG Junjie, YANG Huawei, ZHU Zhiping, et al. Research and application progress on combustion-based carbon capture technologies in cement industry [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(4): 37-51.



strong capture capacity, low process energy consumption, and low costs. This article systematically reviews combustion carbon capture projects in the cement industry both domestically and internationally, including four projects for direct separation, twelve projects for oxyfuel combustion, and four projects for calcium looping. Direct separation technology captures CO_2 produced from the decomposition of limestone through indirect heat exchange. Internationally, the LEILAC project is a key example, with its core being a direct separation reactor. The first phase of the project is designed to capture 25 000 tons of CO_2 per year, and the second phase aims to capture 100 000 tons per year. Industrial trials of the first phase have shown that the separated CO_2 purity is greater than 95%. Domestically, a company has developed an external combustion rotary kiln technology and is currently constructing a 50 000 tons per year carbon capture demonstration project. Oxyfuel combustion technology is divided into partial oxyfuel, first-generation full-scale oxyfuel, and second-generation full-scale oxyfuel. Partial oxyfuel combustion achieves O_2/CO_2 combustion only in the calciner, capturing approximately 60%-75% of total carbon emissions. Due to the inhibition of raw material decomposition in the O_2/CO_2 , industrial trial results indicate that the calciner temperature needs to be increased by 60 to 70°C to achieve a higher decomposition rate. Two projects using partial oxyfuel combustion technology have been constructed domestically. Full-system oxyfuel combustion technology creates the O_2/CO_2 atmosphere both in the rotary kiln and calciner, with a CO_2 capture capacity of 90%-95%. The first-generation full-scale oxyfuel combustion technology is based on flue gas recirculation to control flame temperature. Studies have shown that the O_2/CO_2 atmosphere has no significant impact on clinker quality, and parameter adjustments can achieve a similar temperature field in the rotary kiln with air combustion. Compared to the first generation, the second-generation full-scale oxyfuel combustion technology eliminates the flue gas recirculation system, with the rotary kiln temperature controlled by excess O_2 . Studies have shown that increasing the oxygen equivalence ratio provides an ideal temperature control effect, and several projects have been laid out. Several features, including CaCO_3 and CaO being the main components of the raw meal and clinker respectively, an existing calciner in the production process, give calcium looping technology a natural advantage in the cement industry. This article focuses on the integrated calcium looping process layout and the industrial trial results of the CLEANER project, which showed a capture efficiency of 20%-80%. Within the carbonator temperature range of 450 to 750°C, the CO_2 capture efficiency significantly increases with temperature, rising from 0% to a maximum of 100%. A comparative analysis is conducted around carbon capture capacity, the scale of carbon capture projects, energy consumption and abatement costs, and technical risks. China's cement production accounts for about 45% of the global total. It is recommended to strengthen the research and development of new technologies, accelerate the engineering verification of these technologies, and improve related supporting facilities.

Key words: cement; CCS; oxyfuel combustion; direct separation; calcium looping

0 引言

水泥是国民经济建设的重要基础原材料,广泛应用于土木建筑、水利、国防等工程,为改善人民生活 and 促进国家经济建设和国防安全起到了重要作用。水泥行业是 CO_2 排放大户,约占全球 CO_2 排放量 7%^[1]。2023年,我国水泥产量 20.2 亿 t, CO_2 排放量约占全国碳排放的 13%,仅次于电力与钢铁行业^[2]。

国内外普遍采用新型干法工艺生产水泥,原料经过开采、破碎、预均化和粉磨形成生料,生料经过预分解窑煅烧形成熟料,熟料和混合材经过粉磨形成水泥产品。不考虑电力消耗间接 CO_2 排放,水泥碳排放包括燃料排放和过程排放,均发生在熟料煅烧环节。其中,过程排放指生料(以碳酸钙为主)在熟料煅烧过程中分解形成的 CO_2 ,约占碳排放总量的 65%;燃料排放约占 35%,发生在分解炉和回转窑,占比分别为 60% 和 40%。

为降低碳排放量,全球各大水泥集团、协会制定了水泥行业碳中和路线图,如国际能源署

(IEA)2018年发布了《技术路线图:水泥行业的低碳转型》^[3],欧洲水泥协会(CEMBUREAU)提出“5C”理论^[4],国际水泥和混凝土协会(GCCA)发布了《水泥和混凝土行业 2050 气候目标声明》^[5],德国水泥协会(VDZ)发布了《水泥与混凝土去碳化:德国水泥工业 CO_2 路径图》^[6],美国波特兰水泥协会(PCA)发布了《碳中和路线图》^[7]等。以上路线图指出了水泥行业碳减排方向,包括提高能源利用效率、提高替代燃料和原料比例、降低水泥中熟料占比、优化能源结构、开发低碳水泥、碳捕集与储存(CCS)等。其中,CCS被视为碳中和的“兜底”技术,将捕集水泥碳排放量 36%~52%。

1 水泥行业燃烧中碳捕集技术分类

按照与燃烧过程的先后顺序,碳捕集可分为燃烧前捕集、燃烧中捕集、燃烧后捕集。水泥过程碳排放占比约 65%,燃烧中碳捕集具有捕集能力强、过程能耗低、捕集成本小等优势。对国内外水泥行业燃烧中碳捕集项目进行汇总^[8-13],不完全统计结果见表 1。截至 2024 年国内外水泥行业共布局燃烧中

表1 截至2024年全球水泥行业燃烧中碳捕集项目

Table 1 Combustion-based carbon capture projects in the cement industry globally till 2024

技术	项目/特点	水泥集团	碳捕集量	所在位置	状态
直接分离	LEILAC-1	Heidelberg Materials	2.5 万 t/a	Lixhe, Belgium	2019年投运
	LEILAC-2	Heidelberg Materials	10 万 t/a	Ennigerloh, Germany	2025年3月开始调试
	LEILAC	Boral	10万 t/a	New South Wales, Australia	
	外燃式旋窑	福建龙鳞水泥厂	5 万 t/a	福建, 中国	
富氧燃烧	GeZero	Heidelberg Materials	70万 t/a	North Rhine-Westphalia, Germany	2026年开始建设
	ANRAV*	Heidelberg Materials	80万 t/a	Antoing, Belgium	最早2028年开始运营
	IFESTOS*	Titan Cement	190万 t/a	Kamari, Greece	2029年底投入运行
	Catch4Climate	Schwenk Zement等	约12万 t/a	Mergelstetten, Germany	2025年一季度调试
	CO ₂ NTESSA	NEXE	70万 t/a	Našice, Croatia	
	K6	CRH	80万 t/a	Lumbres, France	预计2026年投运
	Hynovi	Vicat	50万 t/a	Montalieu-Vercieu, France	
	Carbon2Business	Holcim		Lägerdorf, Germany	预计2029年完成
	Olympus	Holcim	100万 t/a	Milaki, Greece	预计2029年投运
	Go4Zero	Holcim	110万 t/a	Obourg, Belgium	预计2029年投运
	青州中联全氧燃烧耦合碳捕集示范项目*	中国建材	20万 t/a	山东, 中国	2024年初投运
	碳自富集技术研发平台	华润建材	10万 t/a	广东, 中国	
钙循环	CLEANKER	Buzzi Unicem, Italcementi		Piacenza, Italy	2022-2023开展系列试验
	ANICA		300 kW试验	Technische Universität Darmstadt, Germany	2022年开展中试研究
	Heping	台湾水泥	~ 1 t/h验证	台湾, 中国	2013—2014年开展工业验证
	武穴	华新水泥	1 000 t/a	湖北, 中国	

注: *表示同时包括燃烧后捕集。

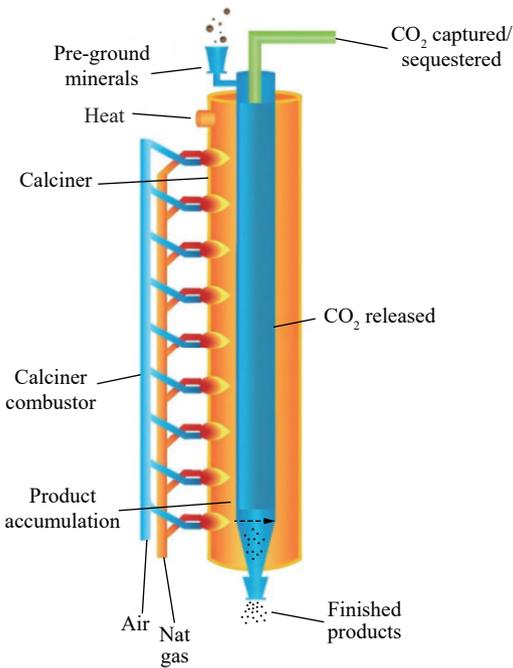
碳捕集项目 20 项, 包括直接分离技术 4 项, 富氧燃烧技术 12 项, 钙循环技术 4 项。下面分别对以上技术进行阐述。

2 直接分离技术

直接分离技术指采用一个特殊反应器来代替传统分解炉, 基于间接换热原理, 直接分离生料中石灰石分解产生的 CO₂。以 Calix 公司 LEILAC(Low Emission Intensity Lime And Cement) 技术最有代表性。由于过程排放约占碳排放总量的 65%, LEILAC 技术可捕集 60%~65% 碳排放。该技术还具有以下优势^[14]: 理论能量损失为零、捕集的 CO₂ 纯度高、CO₂ 捕集成本相对较低、投资成本较低、可以和其它碳减排技术联合使用(如替代燃料、氢能煅烧等)、适用于现有生产线的改造和新建生产线。

直接分离反应器是 LEILAC 技术核心, 示意如图 1 所示^[14], 反应器外部由天然气等燃料加热, 生料喂入反应器内部, 分解后的生料送入回转窑煅烧, 分解产生的 CO₂ 直接捕集。由于没有和其它烟气混合, 因此 CO₂ 纯度高。Calix 公司等布局了 2 个 LEILAC 项目, LEILAC-1 位于海德堡材料集团比利时 Lixhe 工厂, 设计 CO₂ 捕集能力 2.5 万 t/a, 约占该企业碳排放量 5%。项目于 2016 年启动, 2019 年成功运行, 现场情况如图 2 所示, 图 2 右侧为直接分离装置^[15]。

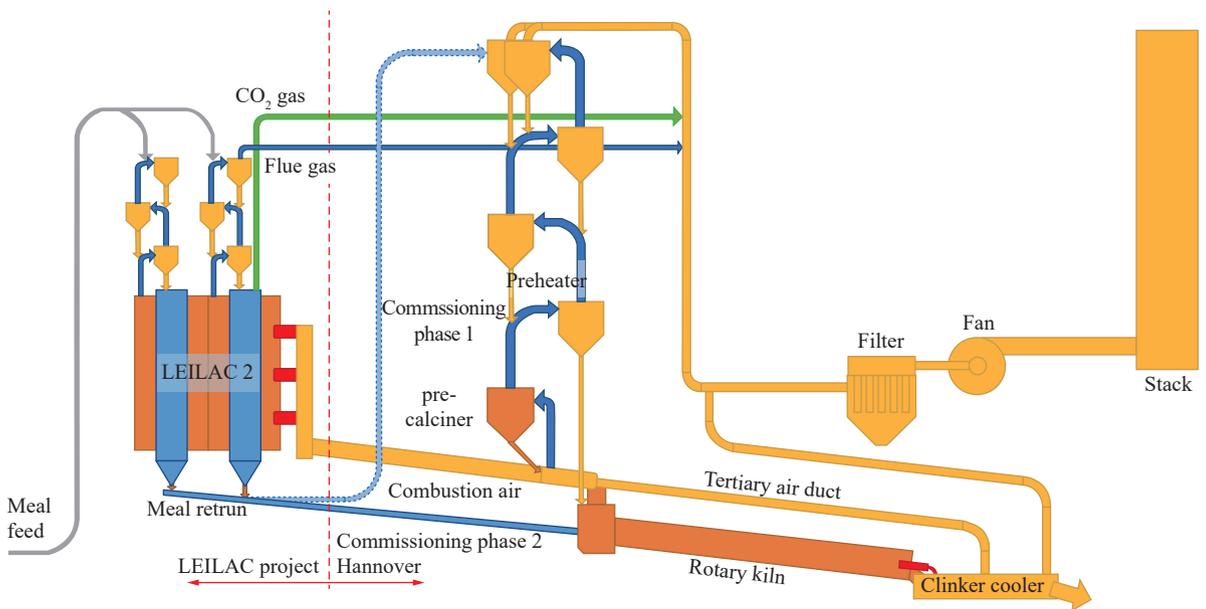
LEILAC-1 从 2019 年 10 月运行至 2020 年 12 月, 共运行 92 d, 处理了 2 600 t 原料。运行初期, 存在生料喂料、产品冷却、颗粒聚集等问题, 经过改造和优化得以解决。可处理生料或石灰石, 生料喂料量 8 t/h (最高 10 t/h), 出口分解率可达 85%。

图1 LEILAC直接分离反应器示意^[14]Fig. 1 Schematic diagram of LEILAC direct separation reactor^[14]

CO₂成功分离,纯度>95%。对熟料烧成没有负面影响。经过长期运行,直接分离反应器内壁没有出现结皮现象。受辅助系统等影响,LEILAC-1实际碳捕集量为设计值70%。在此基础上,海德堡材料集团Hannover工厂开展了LEILAC-2项目。项目流程如

图2 LEILAC-1项目^[15]Fig. 2 LEILAC-1 project^[15]

图3所示^[15],与LEILAC-1相比,LEILAC-2增加了生料预热、三次风热量利用等单元。项目聚焦于对现有生产线改造、技术集成、规模放大、性能提升,设计CO₂捕集量10万t/a,占该厂CO₂排放总量20%。2022年该项目完成详细设计,预计2025年3月开始调试。除上述项目外,Calix和澳大利亚Boral水泥公司合作,在新南威尔士州南部高地开发一个碳捕获工厂,设计CO₂捕集量10万t/a^[13]。

图3 LEILAC-2项目流程^[15]Fig. 3 Schematic diagram of LEILAC-2 project^[15]

我国某公司开发了外燃式高温煅烧碳酸盐矿物质旋窑(以下简称,外燃式旋窑)^[16-17],用以直接分离碳酸盐矿物分解产生的CO₂。外燃式旋窑原理如

图4所示^[17],含有碳酸盐矿物的原料投入以一定角度布置的外燃式旋窑筒体内,随筒体旋转而小幅翻动,煅烧热源来自于燃烧室内燃料燃烧产生的高温

烟气,以间接加热方式将热量通过金属壁面传递给筒内物料,从而产生高纯度CO₂气体。2018年,该公司建成投产了4条Φ2.5 m×56 m外燃式旋窑煅烧碳酸镁生产线,年产15万t活性轻烧氧化镁粉及13万t食品级液态/固态CO₂。在水泥行业,该公司与福建龙鳞集团合作,依托4500 t/d水泥熟料生产

线建设外燃式旋窑装置,设计CO₂捕集量5万t/a,目前正在建设中^[17]。与Calix公司的LEILAC技术相比,外燃式旋窑运行可靠性更强,但窑内生料处于堆积换热过程,生料分解速度可能较低,可能导致在相同CO₂捕集量情况下,装置规模更大、热耗更高。

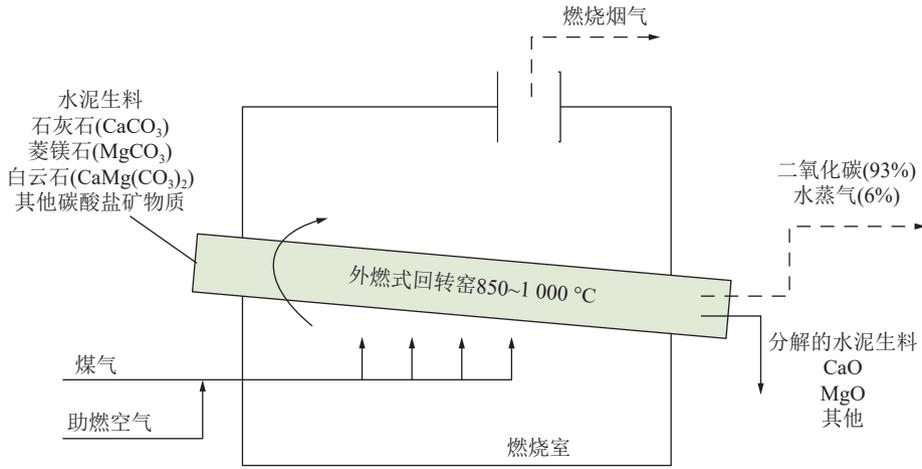


图4 外燃式旋窑原理^[17]

Fig. 4 Schematic diagram of external combustion rotary kiln^[17]

3 富氧燃烧技术

首先需要澄清国内水泥行业对于富氧燃烧的称呼。该行业通常认为富氧燃烧为适当提高空气中O₂体积分数的燃烧状态,O₂/CO₂燃烧则被称为全氧燃烧。为统一表述,将O₂/CO₂燃烧统称为富氧燃烧。目前,水泥行业富氧燃烧技术分为部分富氧燃烧和全系统富氧燃烧,后者又包括第1代富氧燃烧和第2代富氧燃烧。

3.1 部分富氧燃烧

部分富氧燃烧是指仅在分解炉内实现富氧燃烧,回转窑仍以空气气氛运行,流程如图5所示^[18]。由于过程碳排放占比约65%,分解炉燃料占总燃料量约60%,因此分解炉产生的CO₂占比约80%(考

虑90%生料分解反应在分解炉内完成)。部分富氧燃烧技术在不改变回转窑、冷却机、生料磨等操作模式下,仅对分解炉进行改造,可捕集60%~75%碳排放(取决于捕集效率),成为水泥工业非常具有前景的CCS选项^[19]。部分富氧燃烧在现有生产基础上,增加了制氧系统、CO₂循环系统、CO₂纯化和压缩系统等。分解炉在富氧气氛下运行,双系列预热器中一个系列在富氧气氛下运行,出预热器烟气部分循环返回分解炉,部分进入CO₂纯化、压缩系统,通过O₂和循环烟气对分解炉温度、风速等控制。另一个系列预热器以传统方式运行,回转窑产生的热烟气进入该系列预热器,出口烟气用于原料烘干等。经过预热的生料喂入分解炉,经过分解后进入回转窑完成煅烧等。

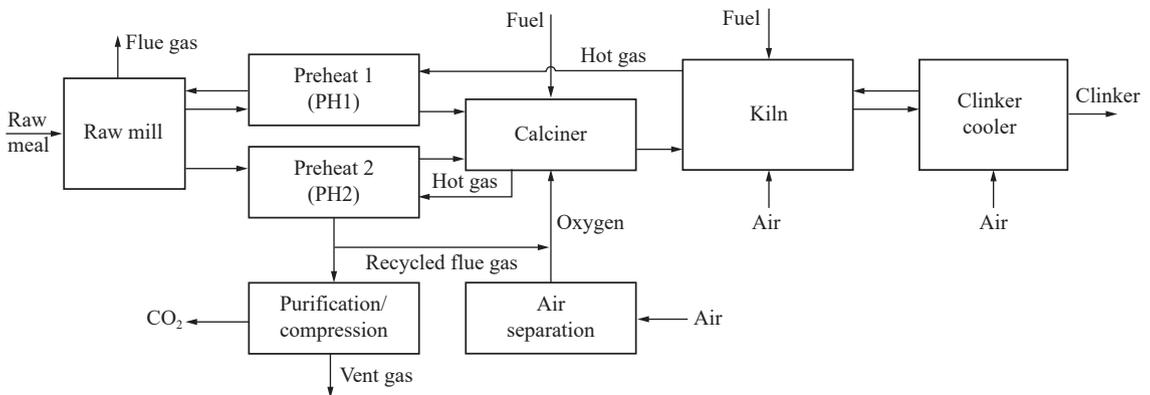


图5 部分富氧燃烧技术流程^[18]

Fig. 5 Basic layout of partial oxyfuel configuration^[18]

由于富氧气氛下分解炉 CO_2 分压显著增加, 生料中碳酸钙分解反应必然会受到较大影响。ZEMAN^[20] 指出富氧气氛分解炉运行温度需大于 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 更高的温度会导致最末级旋风筒分离效率降低, 同时 CaO 再碳化加剧。ECRA^[21] (欧洲水泥研究院) 对 3 种生料在不同 CO_2 分压下的分解反应进行了试验研究, 表明富氧气氛下碳酸钙分解反应平衡点向更高温度移动, 最高可增加 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。LI 等^[22] 采用电加热沉降炉研究了不同气氛下生料的分解反应, 其中生料中位粒径 $<20\text{ }\mu\text{m}$, 停留时间 $4.4\sim 5.2\text{ s}$, 表明 N_2 气氛下生料在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解率 $>90\%$, 60% CO_2 体积分数下, 需要达到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 才能使分解率接近 100% 。PANERU 等^[23] 采用电加热沉降炉研究了 20% 和 80% (体积分数) CO_2 下生料分解反应, 表

明分解率达到 $80\%\sim 90\%$ 时后者温度需增加 $50\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 。为接近实际情景, 其按照燃料占生料比例 10% (质量比), 结果表明当 CO_2 体积分数分别为 20% 和 80% 时, 在燃料添加情况下, 达到参考分解率时反应温度分别为 $880\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $940\text{ }^\circ\text{C}$; 在无燃料添加情况下, 反应温度分别为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 。

除了试验研究, 2011—2012 年, FLSmidth 等^[24] 在 Dania 研发中心开展了部分富氧燃烧的工业试验。工厂布置如图 6 所示, 其中预热器由 4 级旋风筒组成, 出预热器烟气经过冷却后, 部分循环进入热气体发生器, 混合 O_2 后进入分解炉; 其余烟气经收尘器排走。试验期间生料喂料量 $2\sim 3\text{ t/h}$, 期间共开展了 7 组试验, 部分试验结果见表 2。通过本次工业试验, 可以证明:

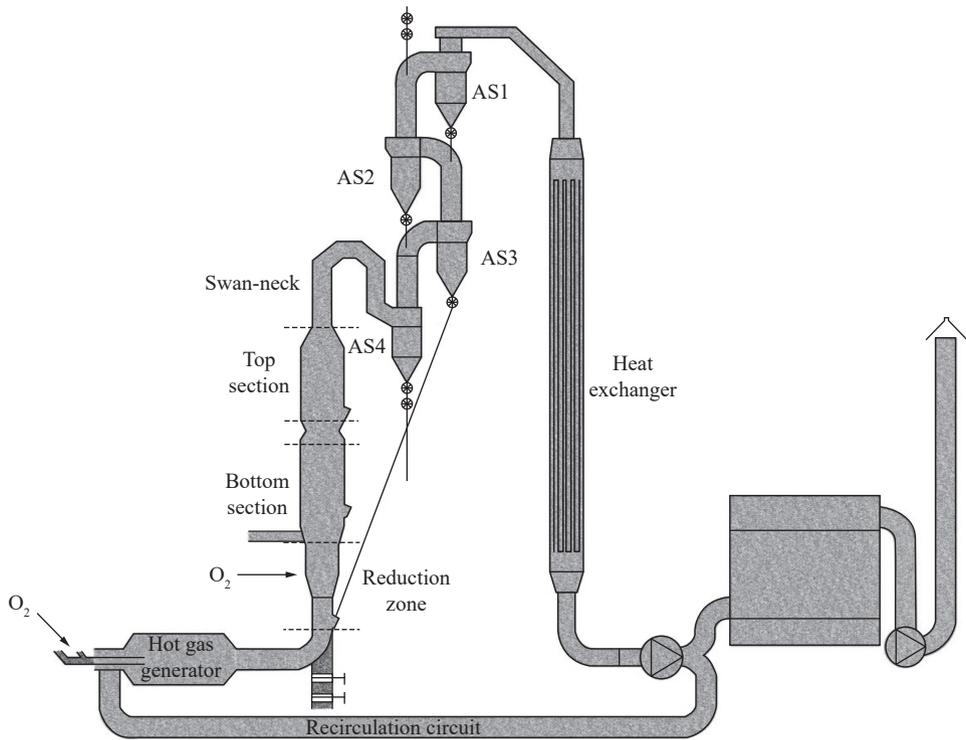


图 6 部分富氧燃烧工业试验布置^[24]

Fig. 6 FLSmidth Dania plant layout for partial oxyfuel^[24]

表 2 部分富氧燃烧工业试验结果^[24]

Table 2 Example of experimental matrix for a partial oxyfuel test campaign^[24]

工况	生料喂料量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	循环烟气流量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	出口气体温度/ $^\circ\text{C}$	生料分解率/%	干烟气 CO_2 体积分数/%
空气1	2 100	0	847	90	20.8
空气2	2 100	0	858	95	22.1
富氧1	2 100	1 700 ~ 1 900	926	95	54.0
富氧2	2 100	1 700 ~ 1 900	942	98	58.0

- 1) 传统分解炉改造为部分富氧燃烧是可行的;
- 2) 为获得较高的生料分解率 ($>92\%$), 富氧燃烧

时分解炉温度需增加 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$;

- 3) 在合适的燃烧组织下, 分解炉内没有形成高

温点或者结皮;

- 4) 由于规模较小、漏风较大,分解炉出口干烟气 CO_2 体积分数小于 66%(短期达到了 74%);
- 5) 部分试验出现了最末级预热器生料流动不畅;
- 6) 富氧气氛下煅烧的生料与空气气氛无明显区别。

此外,中国建材集团下属青州中联开展了 20 万 t/a 富氧燃烧耦合碳捕集工厂示范^[11]。项目包括制氧系统、富氧燃烧系统、 CO_2 浓缩系统、 CO_2 净化系统和 CO_2 提纯系统。其中,富氧燃烧 CO_2 富集系统于 2024-01-09 正式点火运行。在富氧工况下,预热器出口温度降低至约 190 °C,干烟气 CO_2 体积分数达到 80% 以上。

3.2 第 1 代全系统富氧燃烧

与部分富氧燃烧不同,全系统富氧燃烧下水泥分解炉、回转窑均为 O_2/CO_2 气氛。ECRA 于

2007 年领导开展了水泥碳捕集技术研究,主要聚焦于全系统富氧燃烧技术。目前已完成了阶段 I、II、III 和 IV.A 部分,证实了技术的可行性^[21,25-27]。将 ECRA 提出的富氧燃烧技术路线称之为第 1 代全系统富氧燃烧,工艺流程如图 7 所示。对于中等规模熟料生产线,全系统富氧燃烧 O_2 消耗量约 25 t/h,更适合采用现场制氧,经济性 O_2 体积分数 95.0% ~ 97.5%。 O_2 分别送入分解炉、回转窑和冷却机第 1 段。其中,进入冷却机第 1 段的 O_2 与高体积分数循环 CO_2 混合,冷却出窑的高温熟料后,作为助燃气体进入回转窑和分解炉。完成富氧燃烧后,进入预热器与生料换热。出预热器高体积分数 CO_2 与出冷却机第 2 段空气换热,完成收尘、余热发电、冷凝后,部分循环进入冷却机第 1 段,部分进入纯化、压缩、运输和储存工序。该工艺路线实现所有燃料富氧燃烧,且使漏风量较大的生料磨在空气下运行。

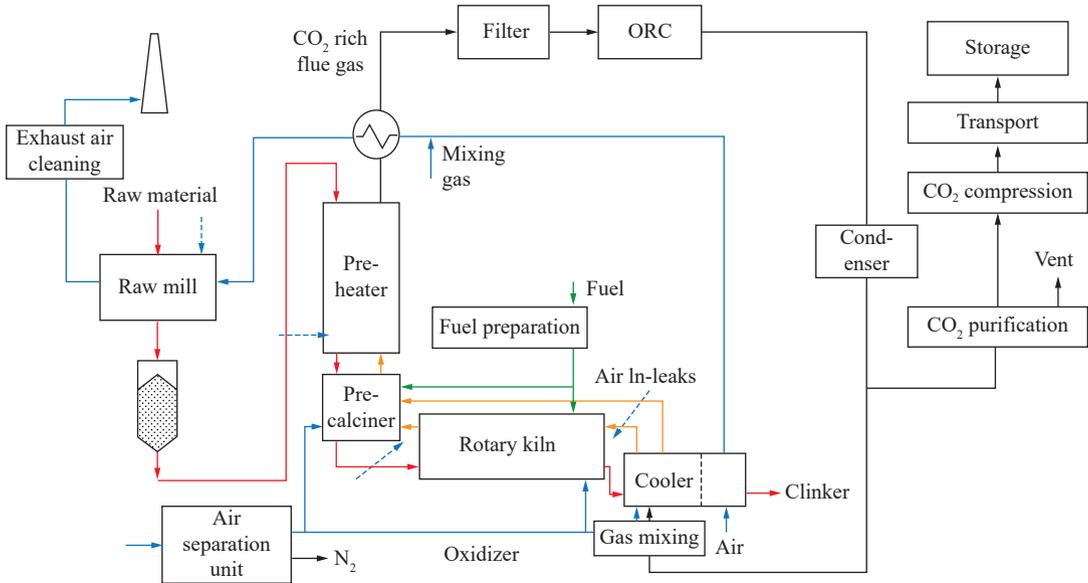


图 7 第 1 代全系统富氧燃烧工艺流程^[27]

Fig. 7 Process flow of first generation full system oxyfuel combustion^[27]

围绕富氧气氛下系统漏风、生料分解、熟料煅烧和冷却,ECRA 开展了系统研究。水泥窑系统漏风比例通常为 6% ~ 10%,理论计算表明在 O_2 纯度 95% 情况下,6% 漏风比例使得烟气 CO_2 体积分数降低至 84.5%(O_2 体积分数 3.5%),当 O_2 纯度从 95.0% 提高至 99.5% 可以抵消约 1% 漏风。每 1% 漏风会使得 CO_2 液化能耗增加约 4.5%^[21]。为此,其建议采用先进密封技术、减少清理结皮次数、减少人孔等位置漏风等。

围绕富氧气氛下熟料煅烧质量,ECRA 采用高温电炉研究了不同煅烧和冷却气氛下熟料质量的差异,表明富氧气氛煅烧熟料的矿物成分、微观结构

与空气相比并无差异,甚至得益于富氧气氛时更高的气体比热容,熟料冷却效果更佳^[26]。除了富氧气氛,熟料质量还受到回转窑温度分布变化的影响。其进一步采用小型回转窑($\Phi 0.6 \text{ m} \times 4 \text{ m}$)研究了空气、富氧气氛下熟料的煅烧情况,表明通过优化过程参数,使得富氧气氛下回转窑温度分布合理,从而煅烧出高质量熟料。较空气气氛,富氧气氛下 Alite 矿物质量分数从 62.9% 提高至 65.4%,游离氧化钙含量从 3.3% 降低至 2.4%^[27]。

对于富氧气氛下回转窑火焰形状及温度分布变化,ECRA 理论计算证实当 O_2 体积分数不变,由于富氧气氛下 CO_2 具有更高比热容,将使得着火延

迟,火焰温度降低,进而导致烧成带辐射热减少。为保持辐射热基本不变,可将 O_2 体积分数提高至23%~25%^[21]。在将 N_2 替换为 CO_2 后,CFD模拟表明由于富氧气氛下 CO_2 体积分数更高、Boudouard反应($C+CO_2 \rightarrow 2CO$)更剧烈,使得烧成带CO平均体积分数增加至空气气氛2倍。此外,Boudouard反应使得烟气流量增加,影响燃料颗粒运动轨迹,导致火焰变长、最高温度降低,同时伴随CO在下游燃烧,窑尾温度升高^[26]。为了获得与空气气氛相近的熟料质量,开展了燃烧器运行参数、 O_2 体积分数等优化研究,表明通过将一次风(轴流风和旋流风) O_2 体积分数提高至75%,燃烧器旋流角度由 30° 增加至 40° ,可获得与空气气氛相近的温度分布和熟料质量^[26]。CARRASCO^[28]基于500 kW试验平台,在一次风 O_2 体积分数60%前提下研究了整体 O_2 体积分数对炉内 O_2 、CO体积分数及温度分布影响,表明 O_2 体积分数为29%时可获得与空气相近的煤粉着火特性和温度分布, O_2 在一、二次风之间分布比例成为燃烧器调整的新参数。其还研究了一次风 O_2 体积分数、燃烧器旋流角度影响,表明增加一次风 O_2 体积分数有助于促进燃烧器附近区域燃料转化率,增加旋流角度有助于燃料和氧化剂混合,使火焰靠近燃烧器。KROUMIAN^[29]基于300 kW试验平台研究了煤粉、固体衍生燃料(SRF)等在不同气氛下燃烧烟气组分及温度分布等,表明在富氧气氛下,循环烟气比例对于火焰温度和燃烧器动量控制非常关键,通过增加燃烧器动量、促进混合效果,有助于改善燃烧器附近区域的燃烧速率。总之,以上研究表明富氧燃烧时无需对现有燃烧器进行改造,通过参数调整即可获得与空气运行相近的热量分布。

针对熟料冷却,由于富氧气氛下 CO_2 比热容较 N_2 更高,且能更好吸收辐射热量,较空气气氛熟料冷却速度更快,单位熟料冷却风量更少,从而

有助于提高冷却机效率。ECRA计算表明,与空气相比,采用 O_2/CO_2 后冷却机效率可由73%提高至86%,不过熟料仍需进一步冷却,以满足下游生产需要^[21]。如图7所示,第1代全系统富氧燃烧技术下冷却机改造较大,需将冷却机分为2段,第1段注入 O_2/CO_2 混合气体,第2段注入空气,以进一步冷却熟料。两段之间的隔离/密封效果将会直接影响漏入第1段的空气量,以及通过第2段逃逸的 CO_2 量。

ECRA^[26]设计了3种隔离方法,第1种在冷却机内部设置1道或者2道隔热罩,第2种通过中置熟料仓进行隔离,第3种采用连接斜槽进行隔离,如图8所示。第1种方式需最小化隔热罩和冷却机顶部、两侧壁面及熟料床层间隙,但不稳定的熟料床层高度可能会影响密封效果。2个隔热罩的位置由热回收区域长度决定,通过控制第1段之后风机的风量,使得“零压点”固定在第1个隔热罩。此外,为防止偶尔有大块熟料,2道隔热罩需依次打开。第2种方式最大挑战在于中置熟料仓需置于约40%冷却面积后(现有中置破碎机位于约60%冷却面积后),此位置熟料温度 $300 \sim 400^\circ C$,对其耐高温性能要求更高。第3种方法与第2种类似,在第1段和第2段中间采用连接斜槽进行隔离,CFD模拟表明该方法可以实现两段分离,但是对于压力波动更为敏感。

CEMCAP项目建设和富氧冷却机原型,并在海德堡材料集团Hannover水泥厂进行了测试^[30],如图9所示。设计熟料处理能力80 t/d,试验时处理量最高47 t/d。冷却用混合气体 CO_2 体积分数超过70%,并没有发生泄露,证实了系统的密封效果。需要特别关注边界区域的漏风,如输送系统。 O_2/CO_2 冷却后的熟料强度与空气并无区别,但是在部分样品中发现熟料主要矿物阿利特(Alite)晶体周围有 $2 \mu m$ 薄层,可能是由Alite分解引起。在表1所

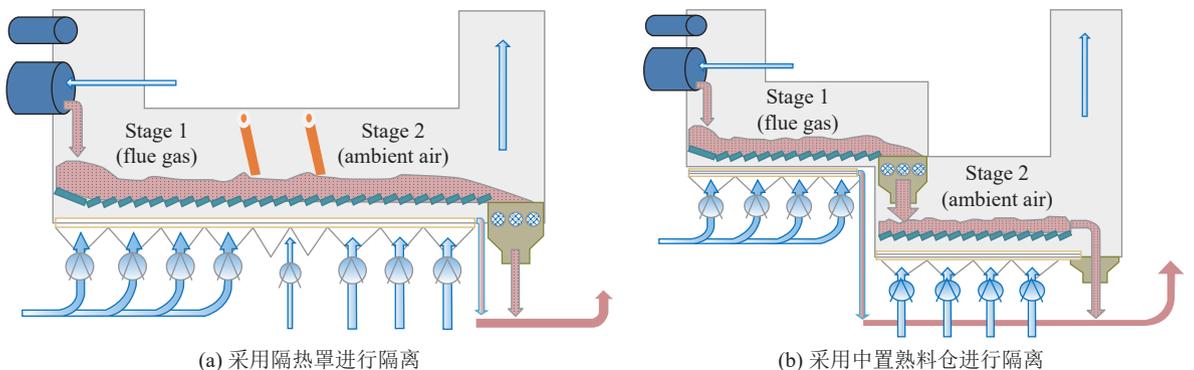
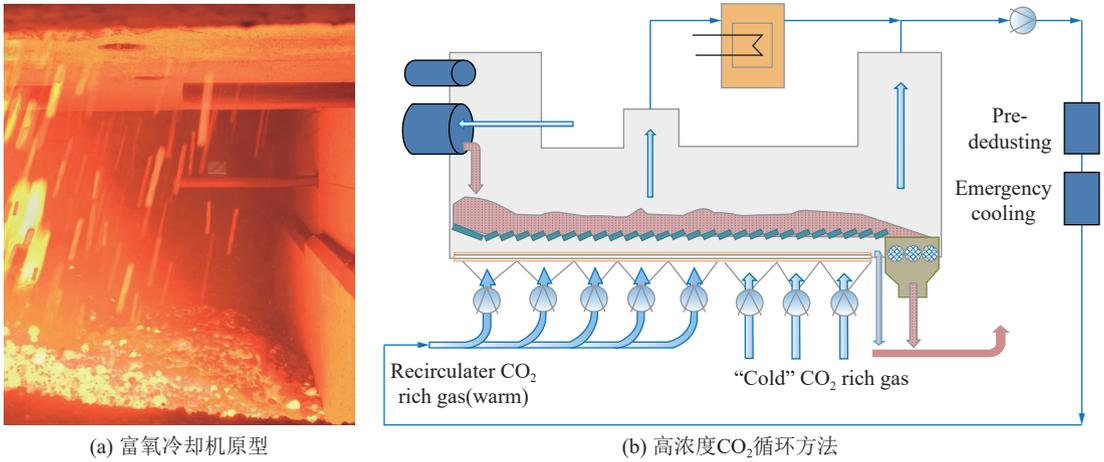


图8 ECRA提出的冷却机隔离方法^[26]

Fig. 8 Isolation methods proposed by ECRA^[26]



(a) 富氧冷却机原型

(b) 高浓度CO₂循环方法

图 9 CEMCAP 项目富氧冷却机验证^[30]

Fig. 9 Oxyfuel clinker cooler test for CEMCAP project^[30]

列项目中, K6 项目采用第 1 代全系统富氧燃烧技术, 预计于 2026 年投运; 此外, IFESTOS 项目第 1 条窑预计也将采用第 1 代全系统富氧燃烧技术, 预计 2029 年底前投运。

3.3 第 2 代全系统富氧燃烧

第 2 代全系统富氧燃烧由 ThyssenKrupp (蒂森克虏伯, 简称 TK) 开发^[31]。与第 1 代全系统富氧燃烧相比, 第 2 代全系统富氧燃烧取消了烟气循环系统、冷凝系统, 两者对比如图 10 所示^[32]。在第 2 代全系统富氧燃烧技术中回转窑采用纯 O₂ 作为助燃空气, 为了控制火焰温度, 需要氧气当量比达到 3 左右, 基本与回转窑用煤比例约 40% 对应。出回转窑烟气 O₂ 体积分数约 60%, 用于分解炉燃料燃烧。此外, 第 2 代全系统富氧燃烧技术无需 CO₂ 进入冷却机; 取消了 3 次风管; 生料烘干所用热量可由冷却机排放的废气提供。较第 1 代全系统富氧燃烧, 第 2 代烟气流量更低, 据测算单位熟料烟气流量仅为 0.65 Nm³/kg 熟料, 较目前单位熟料烟气量 1.3~1.4 Nm³/kg 熟料降低 50% 以上, 因此很难用于现有生产线改造, 适用于新线建设。

回转窑温度控制是第 2 代全系统富氧燃烧技术的关键。KROUMIAN^[33] 采用 20 kW 和 500 kW 平台开展了空气气氛和不同氧气当量比纯氧气氛下煤粉的燃烧试验, 表明 O₂ 是一种合适的稀释剂, 增加氧气当量比具有理想的温度控制效果。以 500 kW 试验为例, 空气气氛、纯氧气氛 (当量比 2、3、4) 时炉膛最高温度分别为 (1020±2)、(1283±5)、(1321±8) 和 (1116±8) °C。氧气当量比为 3 和 4 时, 距离燃烧器 99 cm 和 48 cm 位置, 温度降低至与空气气氛相近。纯氧燃烧有助于提高煤粉燃尽率, 空气气氛煤粉燃尽率 88.0%, 纯氧气氛不同当量比时均能达到 99% 以上。纯氧气氛 NO 排放更

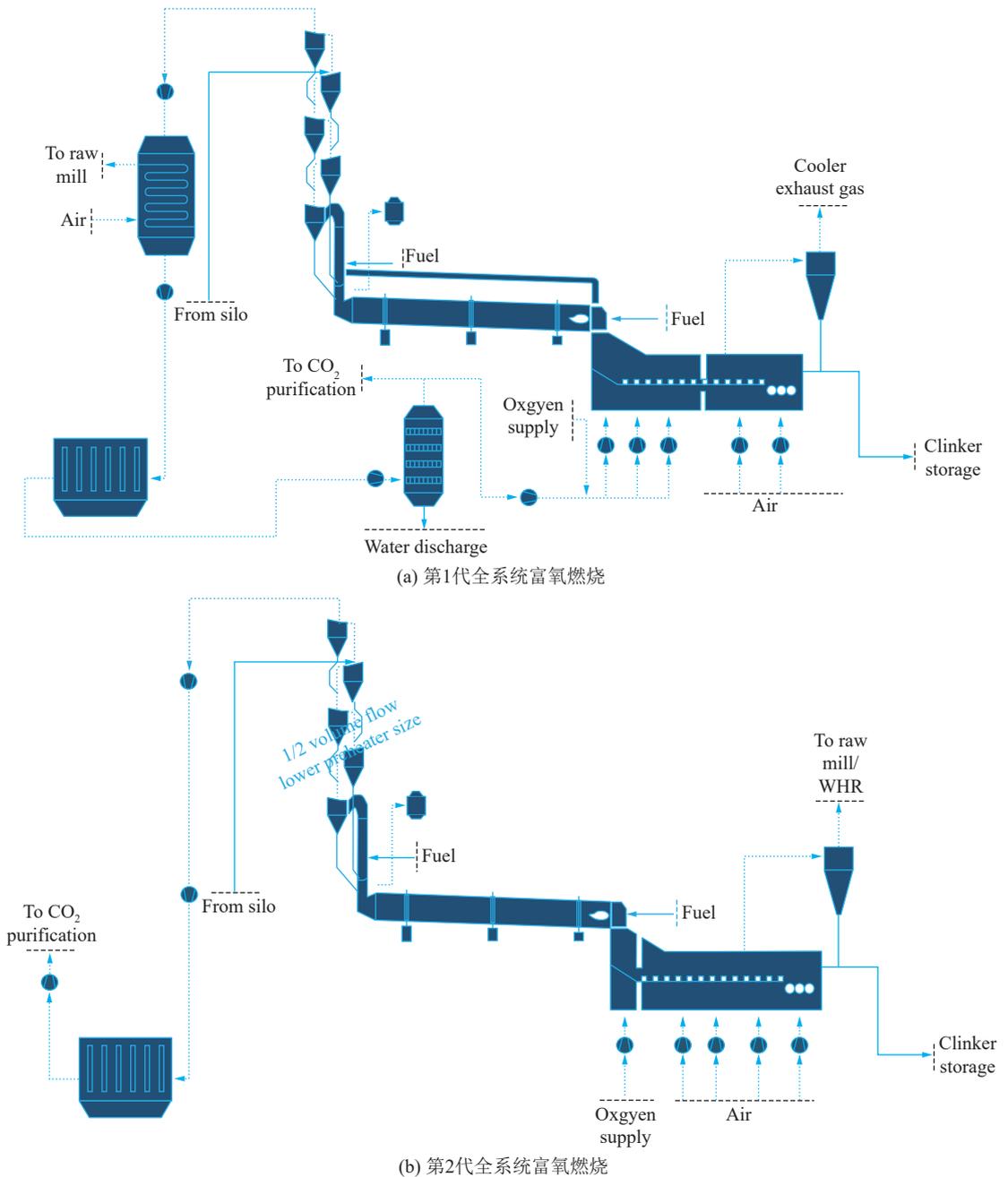
高, 空气气氛、纯氧气氛 (当量比 3、4) 炉膛出口 NO 排放量分别为 (91±2)、(253±18) 和 (235±32) mg/MJ。在实际生产中, 可通过在分解炉设计还原区来减少 NO 排放。

除了回转窑温度控制, 第 2 代全系统富氧燃烧技术也会面临冷却机分段及隔离/密封问题, 而且与第 1 代全系统富氧燃烧技术相比, 冷却机分段位置更加靠近入口, 此处熟料温度更高。

在表 1 所列富氧燃烧项目中, Catch4Climate、GeZero、Carbon2Business 等项目均计划采用第 2 代全系统富氧燃烧项目。其中, Catch4Climate 项目已经委托 TK 在德国南部 Schwenk 水泥厂建造。该线为试验规模, 熟料设计规模为 450 t/d, 2024 年 6 月已经完成了 6 个 O₂ 储罐的安装, 预计 2025 年开展调试。

4 钙循环

钙循环 (CaL, Calcium-Looping) 基于 CaO 和 CO₂ 高温可逆反应, 设有碳酸化炉 (Carbonator) 和分解炉 (Calciner)^[34]。含 CO₂ 烟气进入碳酸化炉, 和炉内 CaO 结合, 形成的 CaCO₃ 导入分解炉, 并在富氧环境下分解产生高体积分数 CO₂, 分解形成的 CaO 再导入碳酸化炉进行循环。由于 CaCO₃、CaO 分别是水泥原料和熟料的主要成分, 且预分解工艺包含分解炉, 因此与其它行业相比, 钙循环在水泥行业具有天然优势。钙循环在水泥行业布置形式包括末端布置和过程布置。末端布置能耗较高^[35], 且布置方式与其它行业相同, 在此不再赘述。过程布置, 也被称为集成钙循环。CLEANKER 项目聚焦于推进集成钙循环技术在水泥行业的应用, 其提出的集成钙循环布置方式如图 11 所示^[36]。以 CaCO₃ 为主要成分的生料正常喂入预热器内, 经

图10 第1代和第2代全系统富氧燃烧技术流程对比^[32]Fig. 10 Comparison of the 1st and 2nd generation of full system oxyfuel technology^[32]

过换热后进入富氧燃烧分解炉，分解形成的CaO部分进入回转窑，参与熟料煅烧；部分进入碳酸化炉，吸收回转窑内燃烧产生的CO₂。由于CaO和CO₂反应为放热反应，因此碳酸化炉内不需要额外燃料。碳酸化炉形成的CaCO₃连同经过预热后的生料进入富氧燃烧分解炉，获得高CO₂体积分数烟气。为控制分解炉温度，部分烟气经过换热后循环进入分解炉，部分进入后续的纯化、压缩系统。预热器出口烟气CO₂体积分数极低，处理流程和目前水泥生产一致。总体而言，碳酸化炉捕集了回转窑燃料燃烧及窑内生料分解形成的CO₂，结合富氧燃

烧分解炉，实现了全系统CO₂的过程捕集。此外，回转窑、窑头燃烧器、冷却机、生料磨等与现有布置方式相同，无需改造。

钙循环用碳酸化炉和分解炉通常采用流化床^[37]，诸多研究聚焦于鼓泡床和循环流化床^[34,38-39]。由于水泥生料细度较细，中位粒径 d_{50} 通常20~30 μm，不适用于鼓泡床和循环流化床，CLEANKER项目碳酸化炉和分解炉采用携带流反应器(图11)。围绕钙循环，研究者在1.0~1.9 MW_{th}的小试和中试规模试验台上开展了大量研究，其中碳酸化炉温度600~700℃，分解炉温度800~1000℃，最大CO₂

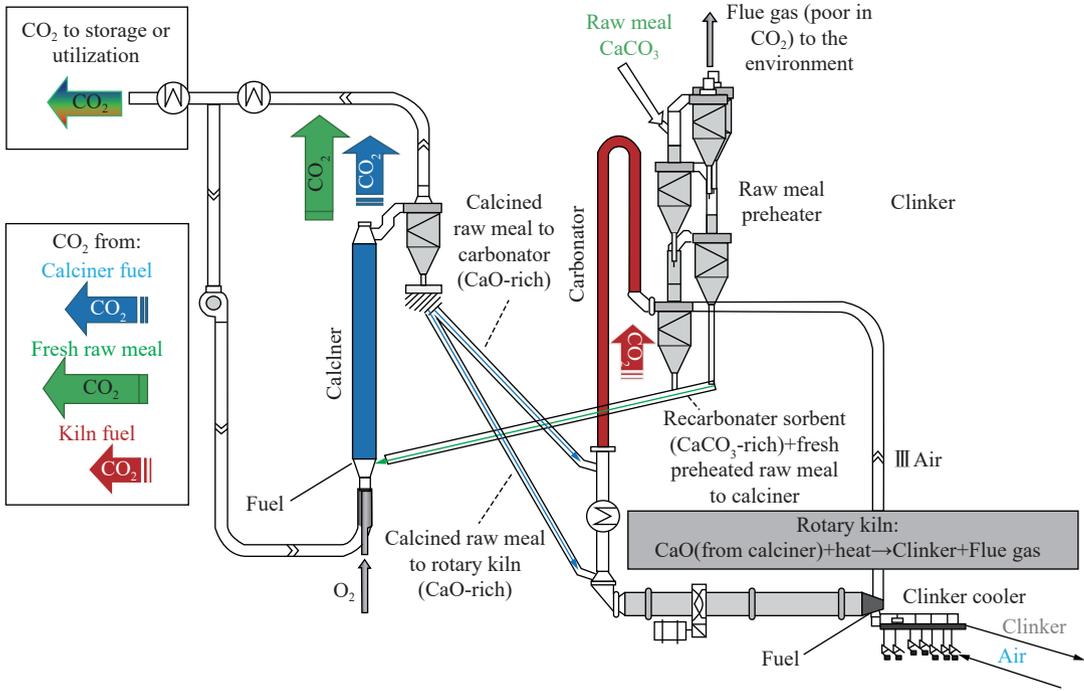


图 11 CLEANER 项目提出的集成钙循环工艺示意^[36]

Fig. 11 Process configuration of a full-scale integrated calcium looping system at a cement plant proposed by CLEANER^[36]

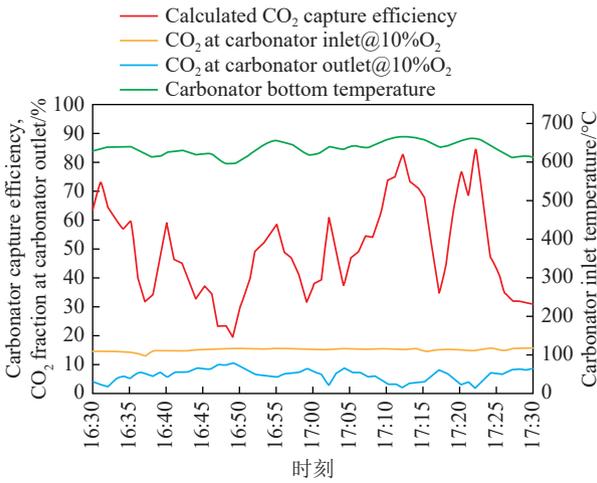


图 12 CLEANER 项目部分试验结果^[36]

Fig. 12 Example of measured and calculated quantities from the last experimental campaign^[36]

捕集率在 90% 以上^[39]。CaO 活性是影响 CO₂ 捕集效率的关键因素, 受到循环次数、新鲜吸收剂补充等影响^[40-41]。集成钙循环技术中大量新鲜生料喂入分解炉, 分解的 CaO 部分再进入碳酸化炉, 基本不存在吸收剂循环次数过多而失活的问题, 有利于保持高捕集率。此外, 需要注意生料在分解炉内可能形成中间熟料产物, 如贝利特 (Belite), 从而影响对 CO₂ 的吸收^[42]。

CLEANER 项目于 2022 年 3 月至 2023 年 2 月开展了工业验证^[36]。工业验证装置建于 Buzzi Vernasca 水泥厂。碳酸化炉采用不锈钢制作, 鹅颈

管形式, 直径 200 ~ 350 mm, 长度 105 m; 分解炉设有两个喷嘴, 采用重油作为燃料, 为了控制温度设有多个 O₂ 喷射点。工业验证期间共开展了 9 组试验, 其中一组结果如图 12 所示, 橘色线为进入碳酸化炉 CO₂ 体积分数, 绿色线为碳酸化炉底部温度, 红色线为计算 CO₂ 捕集效率。碳酸化炉入口 CO₂ 体积分数约 15%, 经过捕集后出口 CO₂ 体积分数 < 10%, 计算捕集效率 20% ~ 80%。图 13 展示了工业验证期间碳酸化炉底部温度与 CO₂ 捕集效率之间的关系, 碳酸化炉底部温度 450 ~ 700 °C, 在考察范围内随温度升高, CO₂ 捕集效率明显增强, 从 0 增加至最高 100%。由于富氧燃烧分解炉尺寸小、漏风较大, 且随试验运行漏风量越来越高, 导致分解炉出口 CO₂ 体积分数从早期测试时 70% 降低至

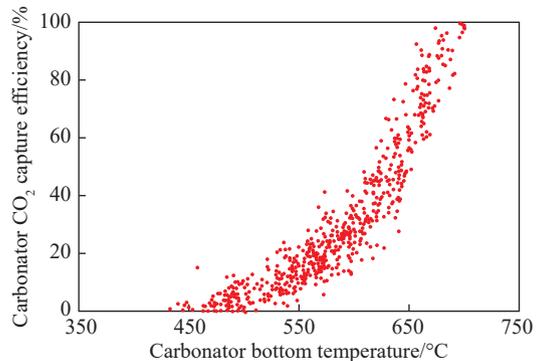


图 13 碳酸化炉碳捕集效率与底部温度关系^[36]

Fig. 13 Dependency between carbon capture efficiency in the carbonator and carbonator bottom temperature^[36]

末期时 50%。此外由于工业验证装置规模小,在运行中存在管道易堵塞、热损失大、系统热惯性小等问题。

除了 CLEANKER 项目, ANICA(Advanced Indirectly Heated Carbonate Looping Process, 先进间接加热碳酸盐循环工艺)项目研究了用于 CO₂ 捕集的间接加热碳酸盐循环 (IHCaL) 工艺,其工艺流程如图 14 所示^[43]。除水泥生产设备外,设有燃烧炉、分解炉和碳酸化炉,其中燃烧炉燃烧产生热量,通过热管将热量导入分解炉,用于生料中 CaCO₃ 分解。由于分解炉所需热量来自热管,其产生的气体为纯 CO₂。形成的 CaO 部分导入到碳酸化炉,部分

进入回转窑。碳酸化炉内 CaO 吸收 CO₂, 形成 CaCO₃ 再送入分解炉内。ANICA 技术优势包括: 无需 O₂ 制备系统; 分解炉不供应燃料, 杂质减少; 分解炉出口 CO₂ 纯度较高。300 kW_{th} 中试验验证了 IHCaL 工艺用于水泥、石灰行业的可行性, 表明碳酸化炉 CO₂ 捕集率高达 90%, 在运行 10 d 后几根热管出现了较大变形, 可能与燃烧室短时间高温 (>1 000 °C) 有关^[44-45]。与钙循环相比, IHCaL 工艺的核心是采用热管将燃烧炉产生的热量送入分解炉, 因此热管换热效率及运行稳定性是技术关键^[46]。

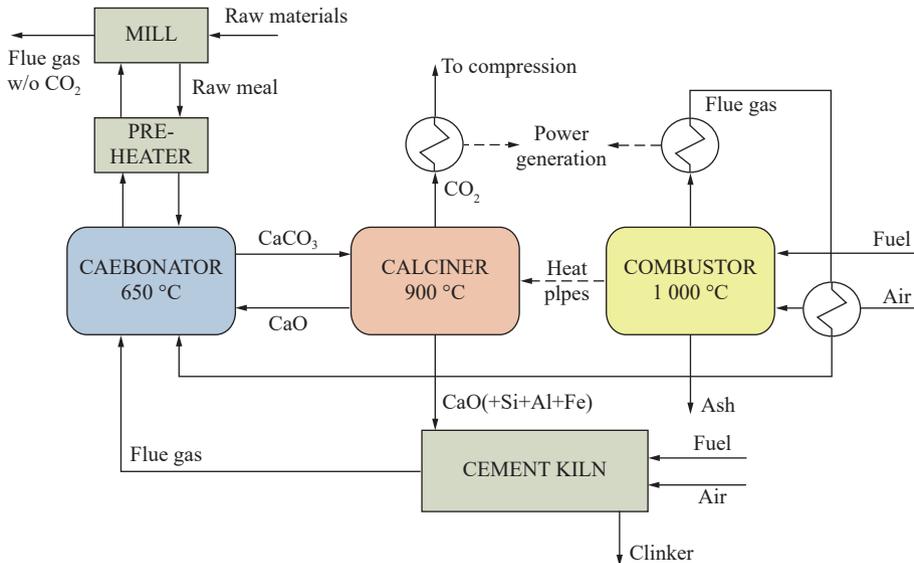


图 14 ANICA 项目先进间接加热碳酸盐循环工艺布置^[43]

Fig. 14 Concept of an IHCaL process integrated into a cement plant^[43]

国内台湾水泥在 2013—2014 年开展了钙循环技术的验证, 采用末端布置方式, 试验规模 1.9 MW_{th}, CO₂ 捕集规模超过了 1 t/h, 由台湾工业技术研究院设计和试验, 碳酸化炉为鼓泡床形式, 分解炉为回转窑形式, CO₂ 捕集效率 >85%^[47]。此外, 华中科技大学和华新水泥拟在华新武穴工厂开展碳捕集验证, 碳捕集规模 1 000 t/a^[12,39]。

5 技术对比

以上 3 种燃烧中碳捕集技术充分利用水泥行业特点, 如过程碳排放占比高、燃料燃烧发生在回转窑和分解炉、主要原料为 CaCO₃ 等, 实现水泥生产部分或全部 CO₂ 过程捕集。3 项技术差异如下。

1) CO₂ 捕集能力: 直接分离技术针对过程碳排放, 理论最大捕集能力约 65%, 考虑 CaCO₃ 在直接分离反应器内分解率 <100%, 实际捕集能力约 60%; 部分富氧燃烧技术针对过程碳排放和分解炉内燃料燃烧碳排放, 由于分解炉燃烧占比约 60%,

CaCO₃ 在富氧分解炉内分解率 <100%, 实际捕集能力 60% ~ 75%; 全系统富氧燃烧、钙循环针对过程碳排放和燃料碳排放, 理论最大捕集能力 100%, 考虑不可避免有 CO₂ 逃逸或少量 CO₂ 无法捕获, 捕集能力 90% ~ 95%。

2) CO₂ 捕集规模: 由表 1 可知, 从现有及规划项目 CO₂ 捕集规模来看, 富氧燃烧 > 直接分离 > 钙循环。直接分离项目碳捕集规模在 2.5 万 ~ 10.0 万 t/a, 富氧燃烧项目碳捕集规模 10 万 ~ 190 万 t/a, 钙循环项目聚焦于技术验证。直接分离技术受限于间接传热效率, 单管反应器处理能力有限, 规模的扩大依赖于模块化设计, 如 LEILAC-2 项目就是采用多模块设计方式。富氧燃烧技术或是直接在现有窑炉上进行改造, 或者新建生产线, 可实现较大规模的 CO₂ 捕集。集成钙循环技术在部分富氧燃烧技术基础上, 增设了碳酸化炉及连接管道等, 运行时需保证物料在分解炉和碳酸化炉之间稳定循环, 仍有待进一步的验证。

3) 电耗、热耗及减排成本: 不考虑烟气纯化、压缩、运输、储存等过程, 直接分离技术生料间接受热, 理论电耗、热耗并不会增加。考虑间接换热效率较低, 为了达到相同分解率需要更长时间或更高温度, 可能导致装置表面散热或者排烟热损失提高, 使得热耗略有增加。部分富氧燃烧技术涉及到分解炉燃料燃烧用 O_2 制备, 按照空分制氧电耗地方标准先进值 $0.36 \text{ kWh/Nm}^3 O_2$ 计算^[48], 吨熟料制氧电耗约 42 kWh/t 。采用该数据计算全系统富氧燃烧技术制氧电耗约 69 kWh/t 。除了制氧, 富氧燃烧技术还涉及烟气循环、冷凝过程等耗电, 以及对原有余热发电影响, 单位熟料电耗增加较高。富氧燃烧技术热耗增加主要源于烟气再循环、冷却机热回收等, 整体热耗增加较小。除了制氧电耗, 集成钙循环因增设分解炉或者碳酸化炉系统的耗电, 导致电耗显著增加, 但因热耗增加所产生的废热可增加余热发电量, 从而抵消部分电耗。由于捕集回转窑烟气中 CO_2 的 CaO 需要再次分解^[49], 使得集成钙循环热耗增加较高。

4) 技术风险: 直接分离技术风险较高, 主要在于其需要与窑系统高度集成, 反应器长期运行稳定性尚没有证实, 及规模放大。部分富氧燃烧和第1代全系统富氧燃烧技术风险中等, 主要在于漏

风、可能对熟料质量的影响, 以及生产系统在空气和富氧模式下的灵活切换。第2代全系统富氧燃烧技术风险较高, 主要在于漏风、低烟气量导致固气比显著增加, 以及在无额外设备的情况下, 无法在空气模式下满负荷运行。集成钙循环技术风险中等, 主要在于其需要与窑系统高度集成, 以及碳酸化炉在工业环境下长期运行性能尚未验证。

水泥行业3种燃烧中碳捕集的技术综合对比见表3。整体而言, 直接分离技术热耗、电耗及 CO_2 减排成本具有优势, 但是技术风险较高, CO_2 捕集能力偏小。部分富氧燃烧和第1代全系统富氧燃烧技术成熟度较高, 技术风险、 CO_2 减排成本中等, 现有规划项目碳捕集规模较大。第2代全系统富氧燃烧技术规划项目较多, 但目前技术成熟度较低, CO_2 减排成本中等, 因烟气量显著降低技术风险较高。集成钙循环技术 CO_2 捕集能力较大, 但热耗显著增加, 减排成本相对较高。我国水泥行业对3种燃烧中碳捕集项目均有布局, 其中富氧燃烧2项, 均基于部分富氧燃烧技术, 规模分别为 10 万 t/a 和 20 万 t/a , 后者已经成功运行, 干烟气 CO_2 体积分数达到 80% 以上, 技术相对成熟; 直接分离技术、钙循环技术尚未投运, 效果仍有待验证。

表3 水泥行业燃烧中碳捕集技术对比^[50-53]

Table 3 Comparison of combustion-based carbon capture technologies in cement industry

碳捕集技术	CO_2 捕集能力/%	CO_2 捕集项目规模/($10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$)	技术成熟度 (TRL)	熟料热耗增加 ($\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$)	熟料电耗增加 ($\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$)	CO_2 减排成本 ($\text{€} \cdot \text{t}^{-1}$)	技术风险
直接分离	~ 60	2.5 ~ 10	6				较高
部分富氧燃烧	60 ~ 75	10 ~ 20	7	0-0.2	85-120	40-60	中等
第1代全系统富氧燃烧	90 ~ 95	80 ~ 190	6	0-0.2	145-205	40-60	中等
第2代全系统富氧燃烧	90 ~ 95	12 ~ 190	3-4	0.1-0.4	110-170	40-60	较高
集成钙循环	90 ~ 95	~ 8	6	2.2	20	40-85	中等

6 结语与展望

水泥工业是我国碳减排主要战场, 关乎碳中和目标的实现。碳捕集被视为水泥行业碳中和的“兜底”技术, 燃烧中碳捕集具有捕集能力强、过程能耗小、减排成本低等优势。立足行业特点, 水泥行业已布局了多项燃烧中碳捕集项目, 涉及直接分离、富氧燃烧和钙循环技术。我国水泥产量约占全球 45% , 对上述燃烧中碳捕集技术均有布局, 然而与国际先进水平相比仍存在较大差距。为此, 提出如下建议:

1) 加强新技术研发。我国水泥行业已布局部分富氧燃烧、外燃式旋窑、钙循环技术, 在全系统富氧燃烧、悬浮态直接分离等方面尚未布局, 技术创新有所欠缺。建议围绕水泥行业过程碳排放比例高、原料主要成分为碳酸钙、燃料适应性广等特点, 加快低成本、低能耗的燃烧中碳捕集技术研发。

2) 推进工程验证。我国水泥行业部分富氧燃烧技术已完成工程验证, 取得了较好效果, 外燃式旋窑、集成钙循环技术尚未验证。由于近年来水泥行业经济效益下滑, 影响技术工程验证进度, 建议相关部门或者大型水泥集团加强支持力度, 积极推进

水泥行业燃烧中碳捕集技术的工程验证。

3) 加快配套设施发展。燃烧中碳捕集技术可将烟气 CO₂ 进行富集, 烟气经后续压缩、纯化、运输等工序后即用于储存或者利用。建议加快我国 CO₂ 运输管网及地质封存等基础设施建设, 推进相关配套设施发展。

参考文献 (References) :

- [1] SUPRIYA, CHAUDHURY R, SHARMA U, et al. Low-CO₂ emission strategies to achieve net zero target in cement sector[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 417: 137466.
- [2] 李琛. 水泥纳入全国碳交易市场征求意见稿解读—启动阶段平稳过渡, 深化阶段配额逐步收紧 [J]. *中国水泥*, 2024(10): 15-19.
- [3] LI Chen. Interpretation of the draft plan for cement industry's inclusion in the national carbon trading market—steady transition in the initial stage, gradual tightening of allowances in the deepening stage[J]. *China Cement*, 2024(10): 15-19.
- [4] International Energy Agency. Technology roadmap: low-carbon transition in the cement industry[R]. Paris: IEA, 2018.
- [5] European Cement Association. Reaching climate neutrality along the cement and concrete value chain by 2050[R]. Brussels: CEMBUREAU, 2024.
- [6] Global Cement and Concrete Association. 2050 Cement and concrete industry roadmap for net zero concrete[R]. London: GCCA, 2023.
- [7] VDZ (Verein Deutscher Zementwerke e. V.). Decarbonising cement and concrete: A CO₂ roadmap for the German cement industry[R]. Düsseldorf: VDZ, 2020.
- [8] Portland Cement Association. Roadmap to carbon neutrality[R]. Washington: PCA, 2022.
- [9] GCCA. Green cement technology tracker[EB/OL]. [2025-01-17]. <https://www.industrytransition.org/green-cement-technology-tracker/>.
- [10] ICR Research. Carbon capture catch-up[J]. *International Cement Review*, 2024(1): 18-23.
- [11] FEDERHEN S, BURNS A. Heidelberg Materials' journey to net-zero[J]. *International Cement Review*, 2023(11): 42-44.
- [12] 彭学平, 陈昌华, 代中元, 等. 水泥行业双碳体系下全氧燃烧碳减排技术装备研发及示范应用 [J]. *水泥技术*, 2024(5): 11-18.
- [13] PENG Xueping, CHEN Changhua, DAI Zhongyuan, et al. Research and demonstration application of oxy-fuel combustion carbon reduction technology and equipment under the dual carbon system in the cement industry[J]. *Cement Technology*, 2024(5): 11-18.
- [14] 刘宁, 曹元辉, 张妮妮, 等. 中国水泥行业 CCUS 技术发展现状 [J]. *中国水泥*, 2024(7): 15-20.
- [15] LIU Ning, CAO Yuanhui, ZHANG Yani, et al. The current status of CCUS technology development in China's cement industry[J]. *China Cement*, 2024(7): 15-20.
- [16] ICR Research. Australia embraces low carbon[J]. *International Cement Review*, 2023(10): 72-78.
- [17] HILLS P T, SCEATS M, RENNIE D, et al. LEILAC: Low cost CO₂ capture for the cement and lime industries[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 6166-6170.
- [18] Low Emission Intensity Lime and Cement Project. LEILAC technology roadmap to 2050: A cost-effective path to carbon neutral industrial production[R]. New South Wales: LEILAC, 2021.
- [19] 于海, 唐兆伟, 唐金泉. 利用“外燃式高温煅烧碳酸盐矿物质旋窑”实现窑尾废气 CO₂ 减排及脱硫的技术 [J]. *水泥工程*, 2019(4): 8-14.
- [20] YU Hai, TANG Zhaowei, TANG Jinquan. Technology for reducing CO₂ emission and desulfurization of kiln exhaust gas by using “external combustion type high temperature calcined carbonate mineral rotary kiln” [J]. *Cement Engineering*, 2019(4): 8-14.
- [21] 蒋宏利, 夏卫华, 杨彬, 等. 外燃式旋窑技术应用在水泥工业中的碳减排探讨 [J]. *上海节能*, 2023(11): 1684-1691.
- [22] JIANG Hongli, XIA Weihua, YANG Bin, et al. Discussion on carbon emission reduction in cement industry by applying external combustion rotary kiln technology[J]. *Shanghai Energy Saving*, 2023(11): 1684-1691.
- [23] IEA Greenhouse Gas R&D Program. CO₂ Capture in the Cement Industry[R]. Gloucestershire: IEA GHG, 2008.
- [24] CARRASCO-MALDONADO F, SPÖRL R, FLEIGER K, et al. Oxy-fuel combustion technology for cement production—State of the art research and technology development[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 45: 189-199.
- [25] ZEMAN F. Oxygen combustion in cement production[J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 187-194.
- [26] European Cement Research Academy. ECRA CCS Project – Report about Phase II[R]. Düsseldorf: ECRA, 2009.
- [27] LI D, LI Z S. CFD-aided optimization of the decomposition kinetics of cement raw meals under high CO₂ concentrations[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 242: 107651.
- [28] PANERU M, MACK A, MAIER J, et al. Oxyfuel suspension calciner test results[R]. Stuttgart: University of Stuttgart, 2018.
- [29] GIMENEZ M, PAXTON C, WASSARD H, et al. The oxycombustion option[J]. *International cement review.*, 2014(5): 37-41.
- [30] European Cement Research Academy. Carbon Capture Technology- Options and Potentials for the Cement Industry[R]. Düsseldorf: ECRA, 2007.
- [31] European Cement Research Academy. ECRA CCS Project –Report about Phase III[R]. Düsseldorf: ECRA, 2012.
- [32] European Cement Research Academy. ECRA CCS Project –Report about Phase IV. A[R]. Düsseldorf: ECRA, 2016.
- [33] CARRASCO F, GRATHWOHL S, MAIER J, et al. Experimental investigations of oxyfuel burner for cement production application[J]. *Fuel*, 2019, 236: 608-614.
- [34] KROUMIAN C, MAIER J, PELORIADI K, et al. Evaluation of 100% alternative fuel combustion under oxyfuel conditions in a pilot-scale burner for application in retrofit oxyfuel cement kiln[J]. *Fuel*, 2025, 381: 133697.
- [35] LINA M L, BÖHM M, HOENIG V, et al. Analysis of oxyfuel clinker cooler operational performance[R]. Düsseldorf: VDZ, 2018.

- [31] KROUMIAN C, FLEIGER K, VECKENSTEDT I, et al. Description of the work and preliminary results of the AC2OCEM project in facilitating carbon capture technology in the cement industry using oxyfuel combustion[R]. Trondheimz: SINTEF, 2021.
- [32] Thyssenkrupp Polysius. polysius® pure oxyfuel [EB/OL]. [2025-01-17]. <https://www.thyssenkrupp-polysius.com/en/green-technologies/polysius-pure-oxyfuel>.
- [33] KROUMIAN C, MAIER J, SCHEFFKNECHT G. Experimental evaluation of rich oxyfuel combustion characteristics in varying over-stoichiometric conditions[J]. *Fuel*, 2024, 365: 131241.
- [34] ARIAS B, ALONSO M, ABANADES C. CO₂ capture by calcium looping at relevant conditions for cement plants: Experimental testing in a 30 kW_{th} pilot plant[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(10): 2634–2640.
- [35] DE LENA E, SPINELLI M, MARTÍNEZ I, et al. Process integration study of tail-end Ca-Looping process for CO₂ capture in cement plants[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 67: 71–92.
- [36] ROMANO C M, FANTINI M, SPINELLI M et al. CLEANER's calcium looping progress and prospects[J]. *International Cement review*, 2023(9): 73–76.
- [37] SHIMIZU T, HIRAMA T, HOSODA H, et al. A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 1999, 77(1): 62–68.
- [38] HORNBERGER M, SPÖRL R, SCHEFFKNECHT G. Calcium looping for CO₂ capture in cement plants–pilot scale test[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 6171–6174.
- [39] 王长清, 谭煜幺, 林明玮, 等. 钙循环捕集 CO₂ 小试和中试台架研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(8): 170–184.
WANG Changqing, TAN Yuyao, LIN Mingwei, et al. Review of bench and pilot-scale testing for calcium looping capture of carbon dioxide[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(8): 170–184.
- [40] HELBIG M, HILZ J, HAAF M, et al. Long-term carbonate looping testing in a 1 MW_{th} pilot plant with hard coal and lignite[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 179–190.
- [41] ARIAS B, DIEGO M E, MÉNDEZ A, et al. Operating experience in la pereda 1.7 MW_{th} calcium looping pilot[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 149–157.
- [42] SPINELLI M, MARTÍNEZ I, DE LENA E, et al. Integration of Ca-looping systems for CO₂ capture in cement plants[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 6206–6214.
- [43] ANICA. Application in cement plants [EB/OL]. [2025-01-17]. <https://act-anica.eu/application-in-cement-plants/>.
- [44] GRECO-COPPI M, HOFMANN C, STRÖHLE J. ANICA ACT2 final report[R]. Darmstadt: ANICA, 2024.
- [45] HOFMANN C, GRECO-COPPI M, STRÖHLE J, et al. Enhancement of a 300 kW_{th} pilot plant for testing the indirectly heated carbonate looping process for CO₂ capture from lime and cement industry[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2024, 151: 111091.
- [46] CHEN Q H, ZHOU J Z, ZHOU G H, et al. A comprehensive review of thermal performance improvement of high-temperature heat pipes[J]. *Journal of Thermal Science*, 2024, 33(2): 625–647.
- [47] CHANG M H, CHEN W C, HUANG C M, et al. Design and experimental testing of a 1.9MW_{th} calcium looping pilot plant[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 2100–2108.
- [48] 赵沐雯, 郑德华, 朱燕. 国内工业气体空分产品单位综合电耗限额标准分析 [J]. *节能*, 2020, 39(9): 75–77.
ZHAO Muwen, ZHENG Dehua, ZHU Yan. Analysis of the norm of energy consumption per unit product for industrial air separation[J]. *Energy Conservation*, 2020, 39(9): 75–77.
- [49] DE LENA E, SPINELLI M, GATTI M, et al. Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO₂ emission cement plants[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 82: 244–260.
- [50] GUO Y Y, LUO L, LIU T T, et al. A review of low-carbon technologies and projects for the global cement industry[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 136: 682–697.
- [51] MARMIER A. Decarbonisation Options for the Cement Industry[R]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2023.
- [52] CINTI G, MATHAI R, BECKER S, et al. Calcium looping capture in the cement industry- CEMCAP conclusions[R]. Brussels: 2nd ECRA/CEMCAP/CLEANER workshop, 2018.
- [53] HOENIG V. Overview of current carbon capture projects[R]. Düsseldorf: ECRA online seminar 0S21-03, 2021.