



Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit



Karbonatisierungsverfahren und ihre  
Anwendungen in der Zementindustrie

Sebastian-Mark Lorbach, BSc

Oktober 2021



**EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 10.10.2021

---

Unterschrift Verfasser/in  
Sebastian-Mark Lorbach

## **DANKSAGUNG**

In erster Linie gilt mein Dank dem gesamten Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes. Im speziellen Univ.-Prof. DI Dr.-Ing. Markus Lehner und DI (FH), Dr.mont. Florian Salzer für die Betreuung bei der Erstellung dieser Arbeit.

Ein tiefes Dankeschön möchte ich auch an meine Familie richten, an meine Eltern Marion und Mark, sowie meine Schwester Lena, auf deren Unterstützung ich mich immer verlassen kann.

Zuletzt möchte ich mich beim Team des Josefinum bedanken. Ganz besonders bei Gabi, Karin, Sigrid und Traudi, für viele schöne Jahre.

## Kurzfassung

### Karbonatisierungsverfahren und ihre Anwendungen in der Zementindustrie

In der Baustoffindustrie sind alternative Energieträger keine vollständige Lösung für die Reduktion der Kohlendioxidemissionen. Bei der Zementherstellung entsteht ein großer Teil dieses Gases durch die notwendige Kalzinierung der Rohstoffe. Um die Emissionen dieses Treibhausgases in Zukunft dennoch weiter zu verringern, werden derzeit Lösungen entwickelt, welche man unter dem Sammelbegriff Carbon Capture und Utilization zusammenfasst. Dazu gehören die Karbonatisierungsverfahren, welche das Ziel haben, das  $\text{CO}_2$  dauerhaft in chemisch stabilen Karbonaten zu binden. Die Karbonate können daraufhin deponiert oder gewinnbringend weiterverwendet werden. Mineralische Abfallstoffe können bei Temperaturen bis  $80\text{ }^\circ\text{C}$  und erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken in unterschiedlichen Reaktoren direkt behandelt werden, wodurch sie das  $\text{CO}_2$  aufnehmen und ihre Deponierungseigenschaften teilweise verbessern. Indirekte Verfahren extrahieren die reaktiven Verbindungen ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) in einem Lösemittel, bevor sie mit dem Abgasstrom reagieren. Aus diesen indirekten Verfahren ist es möglich hochreine Kalzium- und Magnesiumkarbonate zu gewinnen, welche in der Papier- und Pharmaindustrie Verwendung finden. Karbonatisierungsversuche in einem als Batch-Reaktor betriebenen Autoklaven zeigen, dass Bypass-Stäube  $150\text{-}300\text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Staub}}$  und Flugaschen  $180\text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Asche}}$  aufnehmen können. Rostasche ( $70\text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Asche}}$ ) und Zementabbruchfeinanteil ( $20\text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Staub}}$ ) weisen hingegen schlechtere Aufnahmefähigkeiten auf.

## Abstract

### Carbonation processes and their utilization for the cement industry

Alternative energy sources are not the sole answer to reduce the carbon dioxide emissions from the building materials sector. That is because big part of the greenhouse gas emissions from cement plants comes from the calcination of the raw materials inside the cement kiln and not from burning fuels. To further reduce those carbon dioxide emissions, it is necessary to develop solutions for capturing the gas. Those solutions are called carbon capture and utilizations processes. A vital part of those CCUS-Processes are carbonation reactions. Their goal is to capture carbon dioxide in chemically stable compounds like carbonates which can be deposited or used profitably. One way is to treat mineral compounds at temperatures around 80 °C and elevated carbon dioxide partial pressure. The resulting products have good properties for deposition in landfills. Indirect carbonation on the other hand extracts the reactive chemical compounds like CaO and MgO in different extracting agents. Those indirect processes make it possible to produce clean carbonates which can be used by the paper industry or the pharmaceutical industry. Carbonation experiments, carried out in a batch-reactor, show that a CO<sub>2</sub> uptake of 150-300 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Dust</sub> for bypass dust and 180 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Ash</sub> for fly ash is possible. The carbonation potential of bottom ash (70 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Ash</sub>) and old cement fines (20 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Fines</sub>) is noticeably lower.

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>2 PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>5</b>
<b>3 GRUNDLAGEN .....</b>	<b>6</b>
3.1 Zementproduktion .....	6
3.1.1 Herstellungsprozess .....	6
3.1.2 Maßnahmen zur Reduktion von THG-Emissionen .....	7
3.2 CCUS – Carbon Capture Utilization and Storage .....	8
3.2.1 CCS – Carbon Capture and Storage.....	8
3.2.2 CCU – Carbon Capture and Utilization.....	9
3.2.2.1 Chemische Verwertung.....	9
3.2.2.2 Biologische Verwertung .....	10
3.3 CO <sub>2</sub> -Separation.....	10
3.4 Karbonatisierung.....	11
3.4.1 Direkte Karbonatisierungsverfahren.....	13
3.4.2 Indirekte Karbonatisierungsverfahren.....	17
3.5 Prozessparameter.....	22
3.5.1 Feuchtigkeit und Feststoff/Flüssig Verhältnis .....	23
3.5.2 Temperatur .....	23
3.5.3 Druck .....	24
3.5.4 Feststoffeigenschaften.....	25
3.5.5 Gaszusammensetzung .....	25
3.5.6 Verweilzeit .....	26
3.6 Einsatzmaterialien.....	26
3.6.1 Primärrohstoffe .....	27
3.6.2 Sekundärrohstoffe.....	28
3.6.2.1 Flugasche .....	29
3.6.2.2 Schlacken .....	31
3.6.2.3 Abfälle aus der Zement- und Baustoffindustrie.....	34
3.6.2.4 Andere Einsatzstoffe .....	36
3.6.3 Behandlung gefährlicher Abfälle .....	36
3.6.4 Härten von Betonblöcken.....	38
3.7 Derzeitige Projekte.....	39

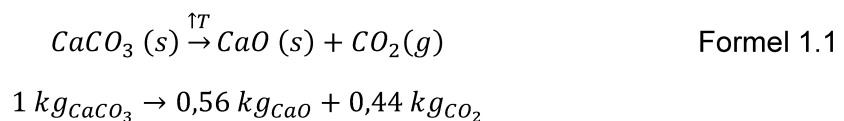
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLE ERMITTLUNG DES ROHSTOFFPOTENTIALS IM WIETERSDORFER ZEMENTWERK .....</b>	<b>43</b>
4.1	Versuchsbeschreibung .....	44
4.2	Analytik .....	45
4.2.1	Siebanalyse .....	45
4.2.2	TGA - Thermogravimetrische Analyse .....	46
4.3	Auswertung .....	47
4.3.1	Partikelgrößenverteilung .....	47
4.3.2	Thermogravimetrische Analyse .....	48
<b>5</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>50</b>
5.1	Einfluss der Prozessparameter .....	50
5.1.1	Feuchte .....	50
5.1.2	Verweilzeit .....	51
5.1.3	CO <sub>2</sub> -Partialdruck .....	52
5.2	Karbonatisierungspotential von Bypass-Staub .....	53
5.3	Karbonatisierungspotential von Rostasche .....	55
5.4	Karbonatisierungspotential von Flugasche .....	57
5.5	Karbonatisierungspotential von Zementabbruchmaterial .....	59
5.6	Rohstoffvergleich .....	61
<b>6</b>	<b>AUSBLICK .....</b>	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>64</b>
<b>8</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>66</b>
8.1	Literatur .....	66
8.2	Abkürzungsverzeichnis .....	72
8.3	Tabellen .....	74
8.4	Abbildungen .....	75
<b>ANHANG .....</b>	<b>.....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung

Spätestens seit dem Pariser Klimaabkommen aus dem Jahr 2015 ist klar, dass weltweit jedes Land, alle Teilnehmer der Industrie und vor allem jeder einzelne Mensch einen Beitrag zum Klimaschutz zu leisten hat. Das Ziel dieses Abkommens ist klar formuliert. Die Erderwärmung soll durch gezielte Maßnahmen auf 1,5 °C begrenzt und somit die Auswirkungen des Klimawandels eingeschränkt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, sollen die globalen Treibhausgasemissionen bis Mitte des 21. Jahrhunderts so weit reduziert werden, dass diese als klimaneutral angesehen werden können. (United Nations 2016)

Für Österreich heißt das, bis 2030 Einsparungen der gesamten Treibhausgasemissionen um 30 %, ausgehend von den Emissionen des Basisjahres 2005. Sektoren, die dem Emissionshandel unterliegen, sollen bis dahin sogar 43 % einsparen. Unter diese Bereiche der energieintensiven Industrie fallen zum Beispiel die Stahlverhüttung, Glasproduktion und die Zementherstellung. Sie unterliegen aufgrund ihrer enormen Treibhausgasemissionen und dem damit verbundenen Einsparungspotential diesen strengeren Regelungen (BMDW 2017).

Die Maßnahmen zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen sind für viele Branchen der Industrie offensichtlich. Während für den Verkehr alternative Antriebe zum klassischen Verbrennungsmotor entwickelt werden, kann sich der Energiesektor auf erneuerbare Energiequellen fokussieren. Des Weiteren ist in der Stahlindustrie mit Wasserstoff ein Reduktionsmittel vorhanden, welches das Potential hat den Kohlendioxidausstoß drastisch zu verringern. Bei der Zementherstellung sind jedoch die Ansätze für diese Problemstellung nicht so deutlich. Auch hier ist es zwar möglich die Treibhausgasemissionen bis zu einem gewissen Grad durch alternative, recycelte Brennstoffe zu verringern, die Hauptquelle des CO<sub>2</sub> wird dadurch aber nicht in Angriff genommen. Der Grund dafür ist, dass bei der Herstellung des Zementklinkers nicht nur fossile oder sekundäre Energieträger verbrannt werden, sondern auch Kalziumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) nach Formel 1.1 kalziniert wird. Das dadurch freigesetzte Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) macht ca. 50-60 % der gesamten Treibhausgasemissionen der Zementherstellung aus. (Worrell et al. 2001)



Dennoch konzentrierten sich die bisher implementierten Maßnahmen in der Zementindustrie auf den Einsatz von Ersatzbrennstoffen, höhere Energieeffizienz und den Versuch einen Teil der Klinkerrohstoffe durch Sekundärrohstoffe zu ersetzen. Diese Maßnahmen haben dazu geführt, dass sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen von ca. 850 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Zementklinker</sub> im Jahr 2006 auf ca. 540 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Zementklinker</sub> im Jahr 2020 reduzierten. Sie sind damit aber beinahe ausgeschöpft. (Barcelo et al. 2014)

Der Umstand, dass in den größten Industrieländern der Zementverbrauch bis 2050 stark zunehmen soll (Abbildung 1) zeigt jedoch, wie wichtig es ist die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Zementherstellung weiter zu verringern, um eine klimaneutrale Produktion zu erreichen.



Vierversprechend ist hierbei die Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Abgasstrom nach der Entstehung und die darauffolgende Speicherung in geologischen Lagerstätten oder die Verwertung des CO<sub>2</sub> in gewinnbringenden Produkten. Diese Verfahren werden unter dem Begriff „Carbon Capture Utilization and Storage“ (CCUS) zusammengefasst. Derzeit setzen sich viele Forschungsarbeiten mit diesem Thema auseinander, bis heute hat sich jedoch keine Technologie allgemein bewährt und großflächig durchgesetzt. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Thema der Karbonatisierung als Möglichkeit für CCUS und zeigt die derzeit in der Entwicklung befindlichen Verfahrenswege auf. Außerdem wird evaluiert welche Prozesse speziell zum Einsatz in Österreichischen Zementwerken geeignet sind. Durch Versuche in einem als Batch-Reaktor betriebenen Autoklaven wird schlussendlich bestimmt, welche in der Zementindustrie anfallenden Sekundärrohstoffe das größte Potential für die Karbonatisierung aufweisen, und welche CO<sub>2</sub>-Aufnahme durch die einzelnen Stoffe zu erwarten ist.

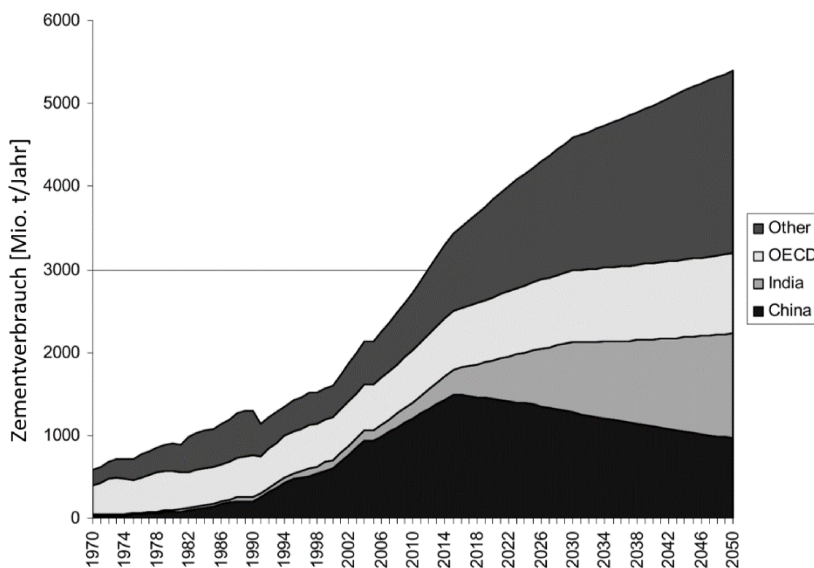


Abbildung 1: Vorhersage über die Entwicklung der Zementproduktion in den wichtigsten Industrieländern 1970-2050 (Taylor et al. 2006)

## 2 Problemstellung

Die Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe bietet ein großes Potential für die dauerhafte Bindung des Treibhausgas Kohlendioxid. Dennoch hat sich nach vielen Jahren der Forschung keine Technologie in der Industrie endgültig durchgesetzt. Nur wenige Verfahren gehen in ihrer Entwicklungsstufe über den Reaktor im Labormaßstab oder eine Pilotanlage hinaus. Der Grund dafür ist, dass die Karbonatisierung zwar technisch verwirklicht werden kann, meist aber mit hohen Betriebskosten sowie Chemikalien- und Energieaufwand verbunden ist, um vertretbare Umsatzraten zu erreichen. Ein weiteres Problem ist, dass die Rohstoffbeschaffung für diese Prozessgruppe nicht vollständig geklärt ist. Während Primärrohstoffe mit hohem Abbau- und Aufbereitungsaufwand verbunden sind, kann die Versorgung mit recycelten Sekundärrohstoffen in gleichbleibender Qualität nicht immer garantiert werden.

Im Sinne einer weiteren Senkung der Treibhausgasemissionen ist es vor allem in der Zementherstellung wünschenswert, die Potentiale der mineralischen Karbonatisierung zu nutzen. Präventive Maßnahmen haben die spezifischen Emissionen in dieser Industrie in der Vergangenheit zwar verringert, können diese aber aufgrund der unvermeidbaren Kalzinierung der Rohstoffe nicht vollständig verhindern. Durch wirtschaftliche CCUS Prozesse kann das entstehende CO<sub>2</sub> stabil deponiert oder gewinnbringend verwertet werden.

### Zielsetzung

Mittels dieser Arbeit soll der Entwicklungsstand von mineralischen Karbonatisierungsverfahren im Rahmen einer Literaturrecherche ermittelt werden. Es gilt alle möglichen Verfahren, ihre Prozessbedingungen und Einsatzstoffe festzuhalten. Des Weiteren werden die Daten über Rohstoff- und Energieaufwand, sowie Betriebskosten verglichen. Somit wird evaluiert welche Prozesse am besten für die Anwendung in Zementwerken geeignet sind. Ein besonderer Fokus wird dabei auf die Verwertung sekundärer Rohstoffe gelegt, welche entweder im Rahmen des Zementlebenszyklus anfallen oder für die Produktion des Produktes angewendet werden. Durch Versuche in einem Batch Reaktor wird außerdem ermittelt welches CO<sub>2</sub>-Aufnahmepotential von den einzelnen Rohstoffen zu erwarten ist.

## 3 Grundlagen

Die CO<sub>2</sub> Konzentration in der Atmosphäre nimmt durch vom Menschen erzeugte Einflüsse kontinuierlich zu. Kohlenstoffdioxid ist für kurzweilige Sonnenstrahlen nahezu transparent, nicht jedoch für langwellige Infrarot-Wärmestrahlung, die von der Erdoberfläche emittiert wird. Aufgrund dieser Eigenschaft kann die Wärme, welche die Erde von der Sonne aufnimmt, nicht mehr ungehindert in das Weltall abgegeben werden und die Erdoberfläche erwärmt sich. Diesem anthropogenen Treibhauseffekt, muss durch CO<sub>2</sub> Einsparungs- und Verwertungsmaßnahmen in allen Teilen der Industrie entgegengewirkt werden.

### 3.1 Zementproduktion

Zement ist ein fein gemahlener mineralischer Baustoff, der als Bindemittel in Beton eingesetzt wird. Vermischt man das feine Zementpulver mit Wasser, kommt es zu einer Reihe chemischer Reaktionen, durch die der Zement aushärtet und seine finalen Eigenschaften erhält. Beton zeichnet sich durch vielseitige Anwendungsmöglichkeiten, gute Druckfestigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit aus. Die Nachteile des Materials sind seine hohe Dichte und das damit verbundene Eigengewicht, sowie die niedrige Zugfestigkeit, welche nur ein Zehntel seiner Druckfestigkeit entspricht. (Hewlett 2004)

Aufgrund der positiven Eigenschaften und der hohen Verfügbarkeit des Materials, wird Zement weltweit eingesetzt und spielt eine wichtige Rolle bei der wirtschaftlichen Entwicklung vieler Länder. Vor allem in Schwellenländern wie Indien und Brasilien, in denen viele Investitionen in Industrie- und Infrastrukturprojekte zu erwarten sind, wird der Zementbedarf in Zukunft weiter steigen. Die Vorhersagen für Europa, Amerika und China gehen zwar von einem leichten Rückgang des Zementverbrauchs bis 2050 aus, weitere Maßnahmen zur Emissionsminderung von Treibhausgasen sind dennoch auch in diesen Ländern notwendig. (Andrew 2018)

#### 3.1.1 Herstellungsprozess

Zement wird hauptsächlich aus Kalkstein und Ton hergestellt. Diese Rohstoffe werden in Steinbrüchen in der Nähe des Zementwerks abgebaut, in Brechern zerkleinert und meist über Förderbänder zur Weiterverarbeitung transportiert. In der Rohmühle entsteht aus den Mineralien und einigen Zusatzstoffen (Bauxit, Sand) Rohmehl, welches im Drehrohrofen bei ca. 1450 °C gebrannt wird. Der so entstandene Klinker wird in einem letzten Zerkleinerungsschritt mit Gips oder Anhydrit zum fertigen Zement gemahlen. Durch Zumischung von Stoffen wie Hüttensand oder Flugasche können die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Zements verändert werden. Gängige Anlagenbauweisen erreichen Produktionskapazitäten von 1000 t bis 7000 t Zementklinker am Tag. Andere Prozesse wie das Nass- und Halbnassverfahren werden heutzutage nicht mehr angewendet, da der Energieaufwand für die Trocknung der Produkte sehr hoch ist und diese somit nicht konkurrenzfähig sind. Abbildung 2 zeigt schematisch den gesamten Verfahrensablauf der Zementherstellung. (Chatterjee 2018)

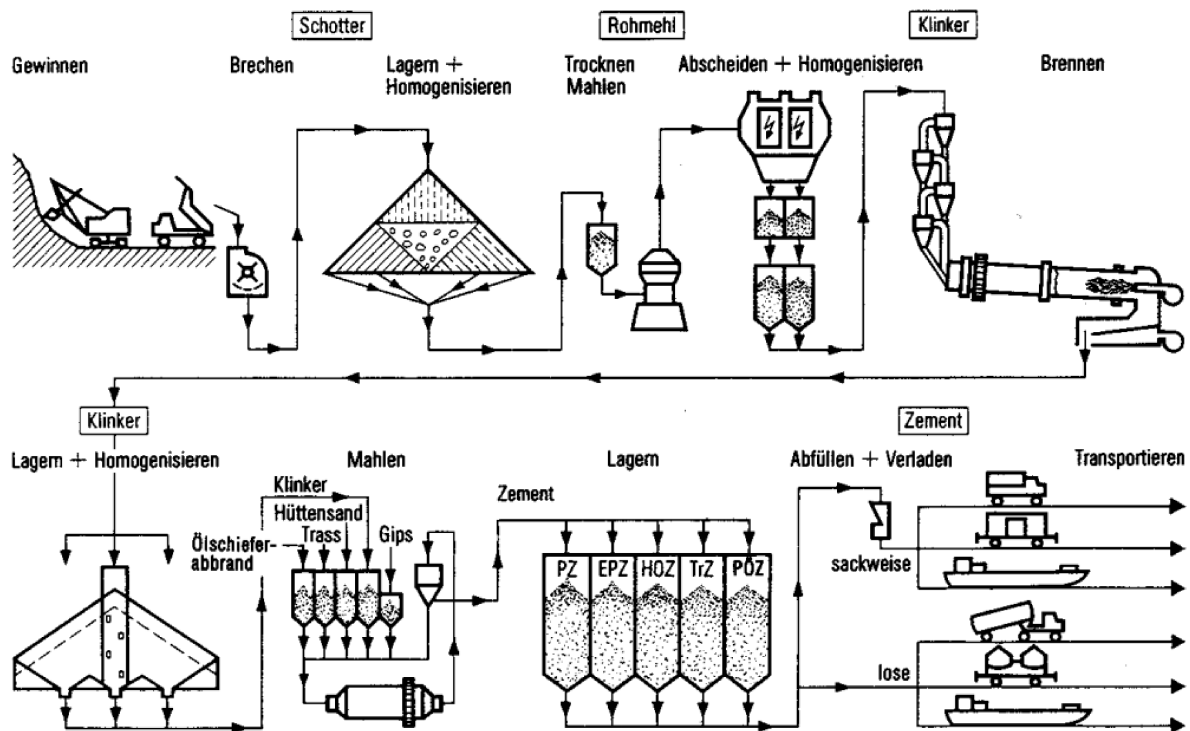


Abbildung 2: Verfahrensablauf der Zementherstellung (Härig et al. 2003)

### 3.1.2 Maßnahmen zur Reduktion von THG-Emissionen

Die erste wichtige Maßnahme zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen, ist die Fokussierung auf die trockene Prozessroute zur Zementherstellung. Durch diese Maßnahme wird viel Energie eingespart, welche andernfalls für die Trocknung der Produkte aufgebracht werden muss. Des Weiteren wird die Energieeffizienz gesteigert, indem die Abwärme aus den Drehrohröfen in Vorwärmern und Vorkalziniern genutzt wird. Anlagen, welche nach dieser besten verfügbaren Technik (BAT) errichtet, werden haben so einen Energiebedarf von ~3000 MJ/t Klinker. (Schneider et al. 2011)

Die Nutzung alternativer Energieträger ist ein weiterer wichtiger Faktor, welcher die Umweltauswirkungen von Zementwerken verringert hat. Vor 1980 wurden vor allem fossile Energieträger wie Kohle, Schweröl und Erdgas im Drehrohröfen verbrannt. Mitte der 1980er Jahre wurde begonnen mit Altfleisch, Altölen und tierischen Rückständen sekundäre Brennstoffe zur Energiebereitstellung zu nutzen. Heutzutage werden in Österreich vorbehandelte Kunststoff- oder Papierabfälle im Drehrohröfen eingesetzt. (Schneider et al. 2011)

Kalzium- und siliziumhaltige Rohstoffe für die Zementproduktion sind hauptsächlich Kalkstein und Sand. Recyceltes Material, wie zum Beispiel Betonabbruch oder Stahlwerksschlacken, können diese zwar teilweise, aber nicht vollständig ersetzen. Die Hauptquelle des CO<sub>2</sub>, das Kalzinieren von Kalkstein, bleibt deshalb durch bisherige Maßnahmen unangetastet. (Schneider et al. 2011)

## 3.2 CCUS – Carbon Capture Utilization and Storage

CCUS ist ein Sammelbegriff für unterschiedliche verfahrenstechnische Prozesse, welche das Ziel haben den CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu verringern, nachdem das Treibhausgas bereits entstanden ist. Diese „end-of-pipe“ Lösungen sind notwendig, da präventive Maßnahmen die Treibhausgasemissionen in vielen Teilen der Industrie nicht vollständig verhindern, und die Potentiale dieser Maßnahmen in Zukunft an ihre Grenzen stoßen werden. Abbildung 3 zeigt einen Überblick über Verfahren, welche im Rahmen von CCUS eingesetzt werden.

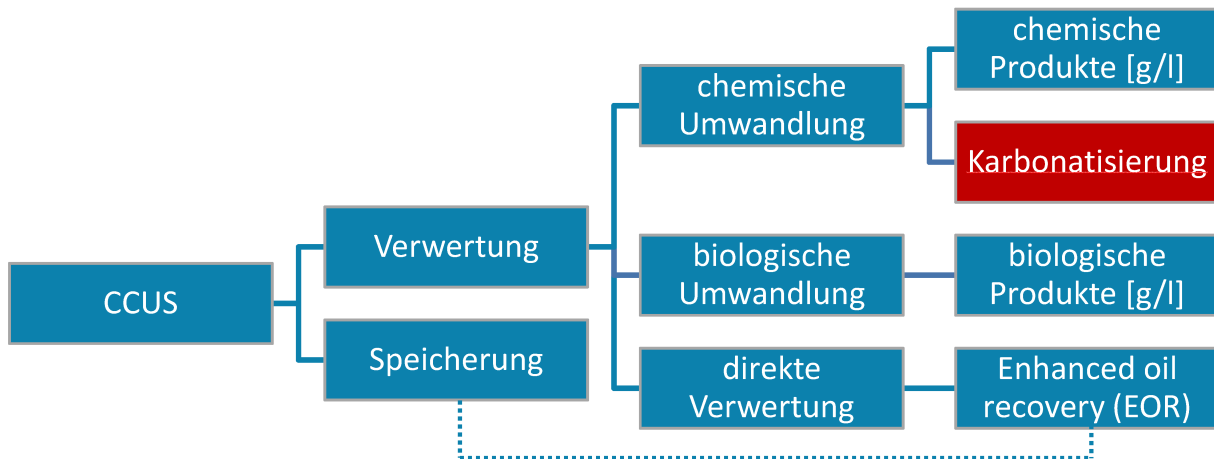


Abbildung 3: CCUS – Verwertungs- und Speicherungsmöglichkeiten von Kohlendioxid

### 3.2.1 CCS – Carbon Capture and Storage

Eine mögliche Herangehensweise ist die Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Abgas und die anschließende Speicherung in unterirdischen geologischen Lagerstätten. Diese Verfahren werden als Carbon Capture and Storage (CCS) bezeichnet.

Für die geologische Speicherung muss das CO<sub>2</sub> relativ rein vorliegen und wird deshalb durch Absorptionskolonnen aus dem Abgasstrom abgetrennt. Danach wird das Treibhausgas durch Pumpeinrichtungen unter die Erde befördert, wo es mit dem Gestein reagiert und über große Zeiträume gespeichert werden kann. (Stephenson 2013)

Eine Sonderstellung nimmt das so genannte „Enhanced Oil Recovery (EOR)“ ein. Hier wird das Gas dazu verwendet, um die Ausbeute von Erdöl- und Erdgasquellen zu erhöhen. Damit wird das CO<sub>2</sub> zwar gewinnbringend eingesetzt, endet aber ebenfalls dauerhaft in unterirdischen Lagerstätten. Abbildung 4 zeigt einen Überblick über die unterschiedlichen Möglichkeiten der geologischen Speicherung von Kohlenstoffdioxid. (Metz 2005)

Problematisch ist jedoch, dass der Boden für CCS bestimmte Anforderungen erfüllen muss und diese Methode deshalb nicht überall angewendet werden kann. Am besten sind alte Öl- und Gaslagerstätten für die Speicherung geeignet. Das führt dazu, dass das CO<sub>2</sub> über weite Distanzen transportiert werden muss, um bei zentralen Pumpstationen unter die Erde befördert werden zu können. Des Weiteren ist CCS in Österreich über wissenschaftliche Versuche hinaus gesetzlich verboten, da die Gefahren und Umweltauswirkungen noch nicht

ausreichend erforscht sind. (BMFWF 2009) Aus diesen Gründen stellt die Nutzung von CCS für die lokale Industrie keine Option dar.

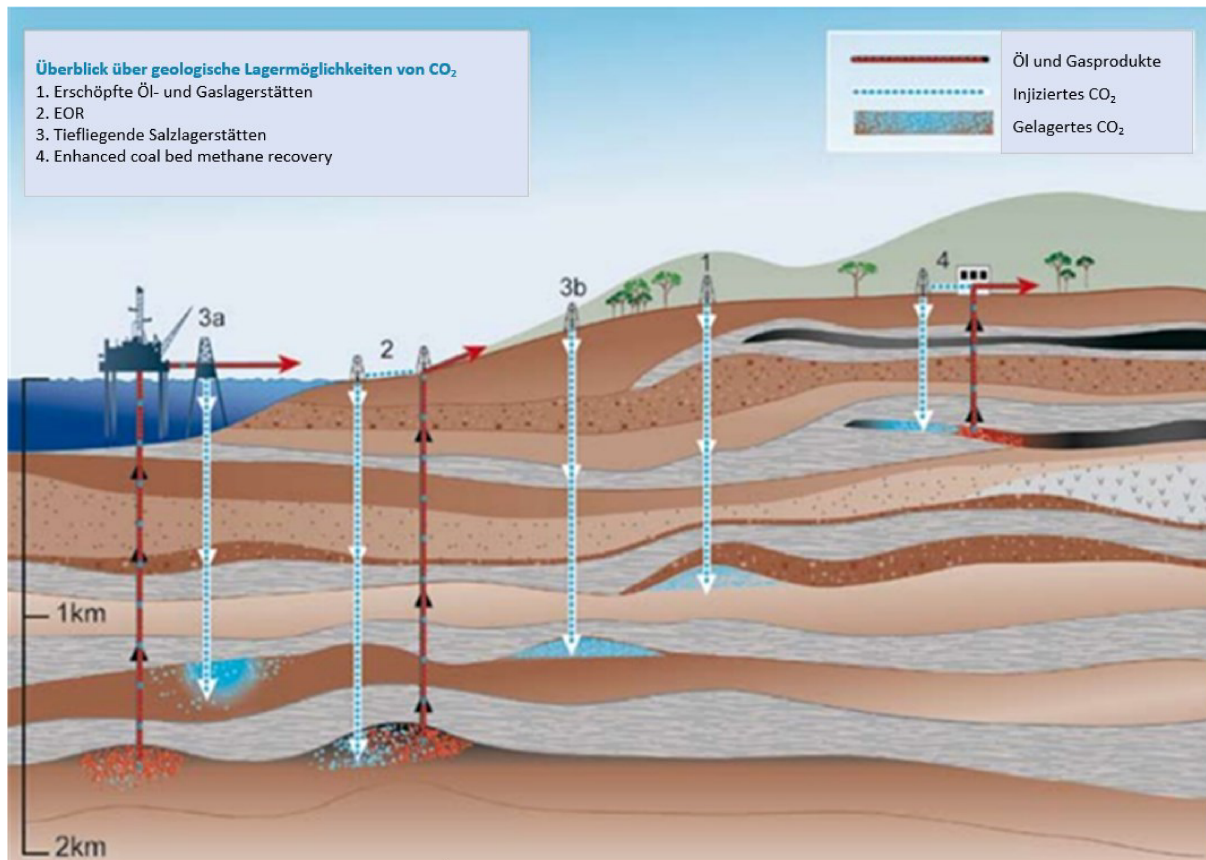


Abbildung 4: Möglichkeiten der Speicherung von Kohlendioxid in geologischen Lagerstätten (Metz 2005)

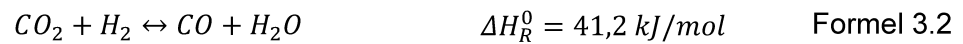
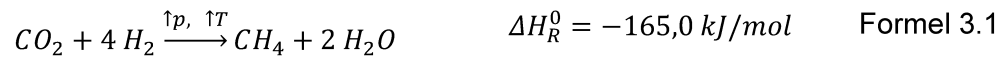
### 3.2.2 CCU – Carbon Capture and Utilization

Im Gegensatz zur Speicherung wird durch Carbon Capture and Utilization (CCU) das  $\text{CO}_2$  chemisch umgewandelt und gewinnbringend weiterverwendet. Hierfür gibt es im Wesentlichen die Möglichkeit der chemischen und der biologischen Verwertung.

#### 3.2.2.1 Chemische Verwertung

Kohlendioxid kann in Verbindung mit Wasserstoff zur Speicherung von Überschussenergien aus erneuerbaren Energieträgern genutzt werden. Dies wird erreicht, indem Methan nach Formel 3.1 umgesetzt wird. Das Methan hat gegenüber dem Wasserstoff eine höhere Energiedichte, sowie mit dem Erdgasnetz ein bereits vorhandenes System zur Verteilung und Speicherung, weshalb sich diese Methode zur Energiespeicherung anbietet.

Neben Methan kann auch Synthesegas durch Umwandlung von  $\text{CO}_2$  in der Wassergas-Shift-Reaktion (Formel 3.2) gewonnen werden. Dies ermöglicht die Synthetisierung von hochwertigen chemischen Produkten wie Methanol, Ammoniak und unterschiedlichen Kraftstoffen. (Lehner et al. 2012)



Bei CCU ist es wichtig, dass der Prozess in der Gesamtheit betrachtet, eine Senke für Kohlendioxid darstellt. Die energieaufwendige Elektrolyse von Wasserstoff stellt in dieser Hinsicht ein Hindernis dar, welches in Zukunft nur in Verbindung mit einer intensiven Nutzung von erneuerbaren Energiequellen gelöst werden kann. Außerdem würde durch die Nutzung als Energiespeicher oder Kraftstoff, der Kohlenstoff wieder als  $CO_2$  in die Atmosphäre gelangen.

$CO_2$  kann des Weiteren für die Karbonatisierung unterschiedlicher Mineralien und Sekundärrohstoffe eingesetzt, und so dauerhaft gebunden werden. Die unterschiedlichen Rohstoffe, Produkte, Verfahrenswege und Forschungserkenntnisse der Karbonatisierung werden im Folgenden beschrieben.

### 3.2.2.2 Biologische Verwertung

Biologische Prozesse nutzen die Photosynthese autotropher Mikroorganismen, um  $CO_2$  aus dem Abgasstrom abzutrennen und zu verwerten. Als Produkte können dabei Wertstoffe (Vitamine, Aminosäuren) und Energieträger ( $H_2$ ,  $CH_4$ ) gewonnen werden. (Lehner et al. 2012)

## 3.3 $CO_2$ -Separation

Für CCU-Verfahren ist es vorteilhaft, wenn diese kein reines Kohlendioxid benötigen und sie direkt mit Rauchgas betrieben werden können. Der Grund dafür ist, dass die  $CO_2$ -Separation oft mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist. In CCS wird zum Beispiel zwei Drittel der gesamten Energie für die  $CO_2$  Abtrennung eingesetzt (McDonald et al. 2015). Dennoch können manche CCU Prozesse trotz der notwendigen Carbon Capture Schritte wirtschaftlich gestaltet werden.

Die chemische Absorption von  $CO_2$  in Aminwäschern ist derzeit die fortgeschrittenste Technologie für Carbon Capture, und wird als einzige bereits in der Industrie eingesetzt. Problematisch ist, dass das Absorptionsmittel sehr energieintensiv regeneriert werden muss und somit die Betriebskosten sehr hoch sind. Außerdem sind die beteiligten Chemikalien korrosiv was die Apparate belastet. (Wang und Song 2020) Abbildung 5 zeigt ein Prozessfließbild, welches die  $CO_2$  Absorption mit Aminlösungen und die darauffolgende Lösungsmittelregeneration darstellt.  $CO_2$  wird in einer Absorptionskolonne bei niedrigen Temperaturen in der Lösung absorbiert. Nach dem Absorber werden Lösungsmittelreste durch Washwasser aus dem Abgas abgetrennt. Der beladene Lösungsmittelstrom wird mittels Wärmerückführung beheizt und in einem Gasstripper bei erhöhten Temperaturen regeneriert. Die benötigte Wärme wird dem Stripper über den Reboiler zugeführt. Durch einen Kondensator wird das  $CO_2$  aus dem Lösungsmittelstrom abgetrennt, worauf das

Absorptionsmittel nach einer Zwischenkühlung wiederverwendet werden kann. (Dave et al. 2009)

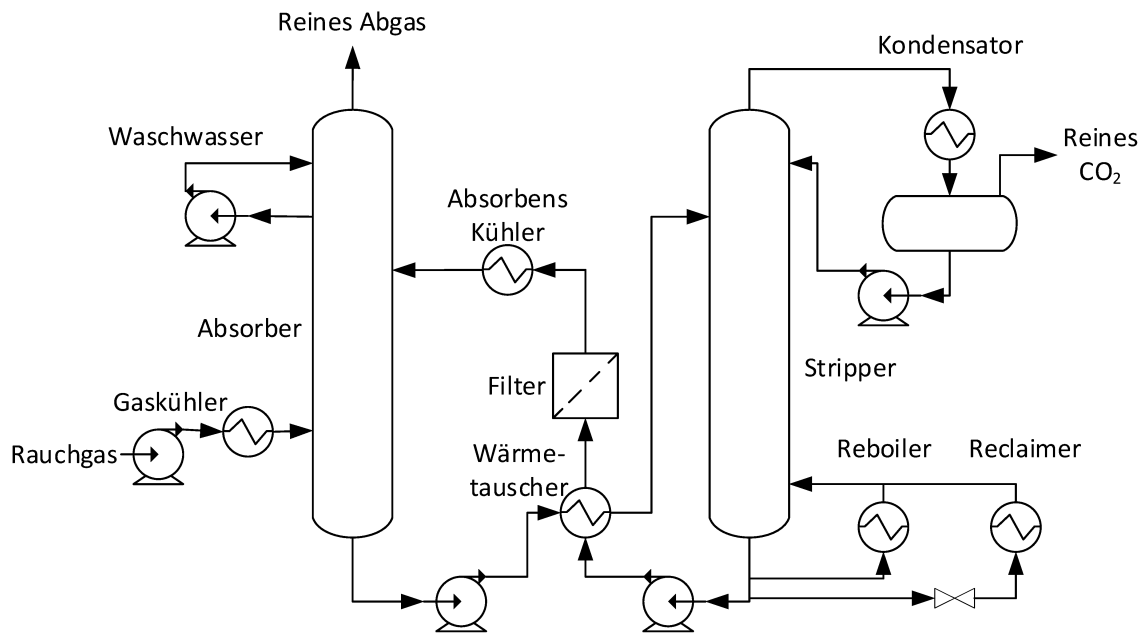


Abbildung 5: Prozessflussbild eines Temperatur-Swing-Absorptionsverfahren für die Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Abgasstrom (Dave et al. 2009)

Adsorption ist ebenfalls vielversprechend, um das Treibhausgas zu reinigen. Derzeit wird an fortschrittlichen Adsorptionsmitteln gearbeitet, welche das CO<sub>2</sub> selektiv und effizient aufnehmen sollen. Ebenso sind Membranverfahren geeignet, da diese eine energieeffiziente Separation ermöglichen. Aufgrund einer mehrstufigen Prozessgestaltung ist diese Möglichkeit jedoch aus apparatetechnischer Sicht sehr aufwendig. (Wang und Song 2020)

### 3.4 Karbonatisierung

Karbonatisierung bezeichnet die Umwandlung verschiedener Metallionen, durch Reaktion mit CO<sub>2</sub>, in chemisch stabile Karbonate. Als Rohstoffe werden vor allem kalzium-, und magnesiumhaltige Mineralien oder Abfälle verwendet. Formel 3.3 und Formel 3.4 zeigen die grundlegenden Reaktionsmechanismen der Karbonatisierung von Metalloxiden oder Metallhydroxiden. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte sind chemisch stabil und binden das CO<sub>2</sub> über lange Zeiträume. Karbonate können abhängig von der Produktqualität vielseitig in der Papier-, Zement- und Pharmaindustrie eingesetzt, als Füllstoffe verwendet oder auf Deponien endgelagert werden. Daraus folgt das die Karbonatisierung sowohl für CCU als auch CCS geeignet ist. (Wang et al. 2018)

Reaktionen nach Formel 3.3 und Formel 3.4 werden nicht nur technisch genutzt, sondern laufen in der Natur schon seit Urzeiten ab. Hier bildet sich zum Beispiel in Magnesiumsilikat haltigen, ultramafischen Gesteinsschichten durch Reaktion mit CO<sub>2</sub>-reichen Wässern, Magnesit. Dieses Mineral ist chemisch sehr gut beständig und bindet das CO<sub>2</sub>, ohne Risiko dieses wieder freizusetzen. Die natürliche Karbonatisierung ist geprägt durch eine sehr



langsame Reaktionskinetik und benötigt für die Umwandlung mehrere tausend Jahre. (Abu-Jaber und Kimberley 1992)



Technische Karbonatisierungstechnologien unterscheiden zwischen In-Situ und Ex-Situ Verfahren. Bei In-Situ Verfahren findet die Reaktion direkt in den Lagerstätten der Minerale statt. Das Kohlendioxid wird an geeigneten Orten als Gas oder wässrige Lösung in tiefe Gesteinsschichten befördert, wo sich Karbonate bilden und als Endlagerung verbleiben. Die Reaktion kann hier, unter optimalen Druck- und Temperaturbedingungen, im Vergleich zum natürlichen Verlauf beschleunigt ablaufen. In Ex-Situ Verfahren werden die Einsatzstoffe abgebaut und vorbehandelt, um danach in industriellen, chemischen Reaktoren mit dem  $\text{CO}_2$  zu reagieren. Schüttgutförmige Karbonate der ex-situ Verfahren können bei entsprechender Reinheit als Produkte gewinnbringend weiterverkauft werden. (Sanna et al. 2014)

Eine weitere Einteilung der Prozessrouten erfolgt in direkte- und indirekte Karbonatisierungsverfahren. Während bei der direkten Karbonatisierung die Mineralien nach der Zerkleinerung in einem Prozessschritt mit dem Abgasstrom reagieren, teilt die indirekte Karbonatisierung Extraktion der Metallionen und deren Karbonatisierung in unterschiedliche Schritte. Direkte Verfahren zeichnen sich deshalb durch einfache Prozessführungen aus, leiden aber unter langsamen Reaktionsraten, weshalb hohe Drucke und Temperaturen benötigt werden. (Olajire 2013)

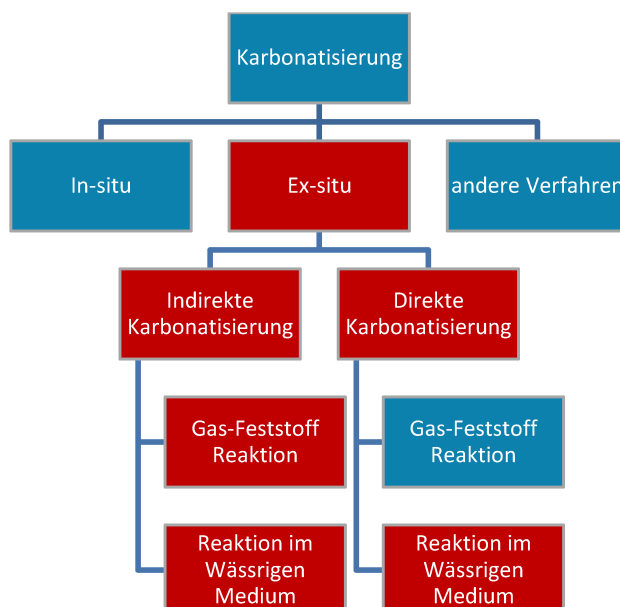


Abbildung 6: Mögliche Verfahrenswege der Karbonatisierung in der Industrie. In rot markiert sind die bevorzugten Prozessrouten zur Verwertung von  $\text{CO}_2$  (Olajire 2013)

### 3.4.1 Direkte Karbonatisierungsverfahren

Folgender Abschnitt beschreibt die gängigen Verfahren zur direkten Karbonatisierung. Abbildung 7 zeigt den grundsätzlichen Prozessablauf, dem diese Verfahren folgen.

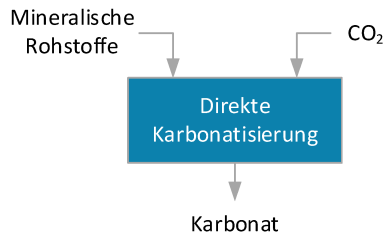


Abbildung 7: Verfahrensprinzip der direkten Karbonatisierung (Olajire 2013)

#### Gas-Feststoff Reaktoren

Um die Karbonatisierung für die industrielle Anwendung nutzbar zu machen, ist es notwendig die Reaktionskinetik im Vergleich zum Ablauf in der Natur deutlich zu beschleunigen. Die einfachste Möglichkeit dafür ist die Nutzung von Wirbelschichtreaktoren, in denen die feinkörnigen Einsatzstoffe von unten mit dem  $\text{CO}_2$  durchströmt werden (Abbildung 8). Kalzium und Magnesiumsilikate reagieren dabei nach Formel 3.5. Haupteinflussgrößen auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind in dieser Reaktorbauart Temperatur, (Partial-)Druck des  $\text{CO}_2$ , relative Luftfeuchtigkeit des Abgases und die Korngröße der mineralischen Rohstoffe. Das  $\text{CO}_2$  kann hierbei direkt aus dem Abgasstrom eingesetzt werden, ohne dass eine vorhergeschaltete Abtrennung notwendig ist (Reddy et al. 2011). Versuche im Labor und-, Pilot-Maßstab zeigen, dass die exotherme Reaktionswärme zwar für die Erhöhung der Energieeffizienz genutzt werden kann, die Umsatzraten dennoch nicht für einen wirtschaftlichen Einsatz ausreichen. (Zevenhoven und Kavaliauskaite 2004)

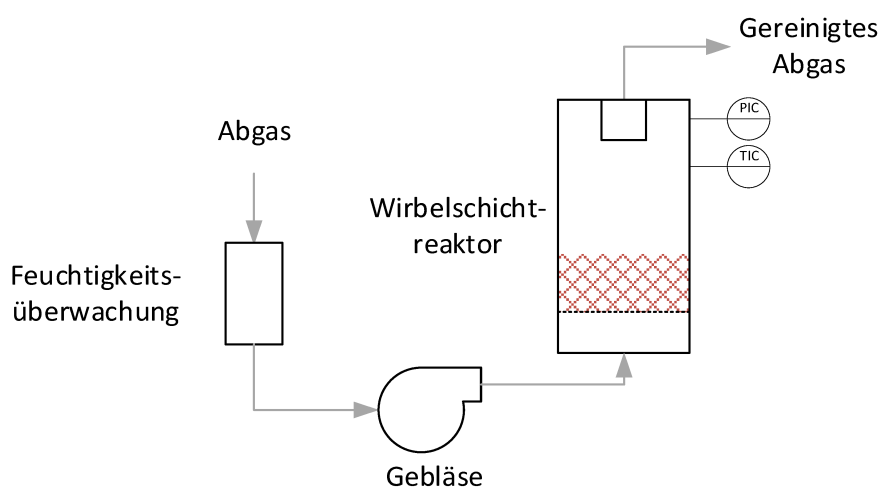
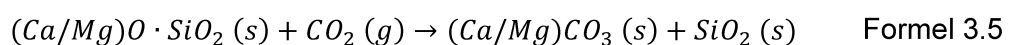
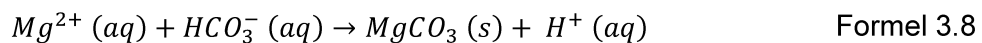
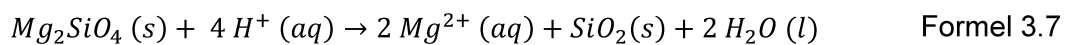
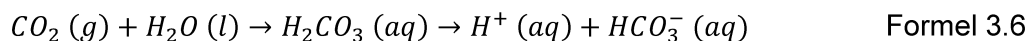


Abbildung 8: Schema eines Gas-Feststoff Karbonatisierungsprozess (Reddy et al. 2011)

## Gas-Flüssig Reaktoren

In Gas-Flüssig Reaktoren finden drei Prozesse parallel statt und beschleunigen die Karbonatisierung deutlich. Als erstes wird das  $\text{CO}_2$  nach Formel 3.6 in der wässrigen Phase absorbiert und bildet Hydrogenkarbonat-Ionen. Danach lösen sich Magnesium- oder Kalziumionen aus den mineralischen Einsatzstoffen nach Formel 3.7. Schlussendlich reagieren die Metallionen mit  $\text{HCO}_3^-$  nach Formel 3.8 und fallen als Karbonat aus der Lösung aus. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind hierbei die Lösung von  $\text{CO}_2$ , sowie der Magnesium- oder Kalziumionen. Kleine Partikelgrößen und hohe Temperaturen unterstützen die Lösung der Minerale, während niedrige Temperaturen und große  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke, die  $\text{CO}_2$  Absorption verbessern. (Wang et al. 2018)



Verwirklicht werden diese Reaktoren häufig als Blasensäulenreaktoren, in denen das Abgas von unten eingeblasen wird (Abbildung 9). Die höheren Umsatzraten sprechen für die Weiterentwicklung dieser Verfahren, ein hoher Energiebedarf (600-1200 kW h/t  $\text{CO}_2$  (O'Connor et al. 2005)) bei der Nutzung von primären Rohstoffen und die damit verbundenen Kosten zeigen aber weiteren Forschungsbedarf auf. Als Einsatzstoffe können für dieses Verfahren natürliche Mineralien, alkalische Abfälle (LD-Schlacken), Zementofen- und Flugasche verwendet werden. (Olajire 2013)

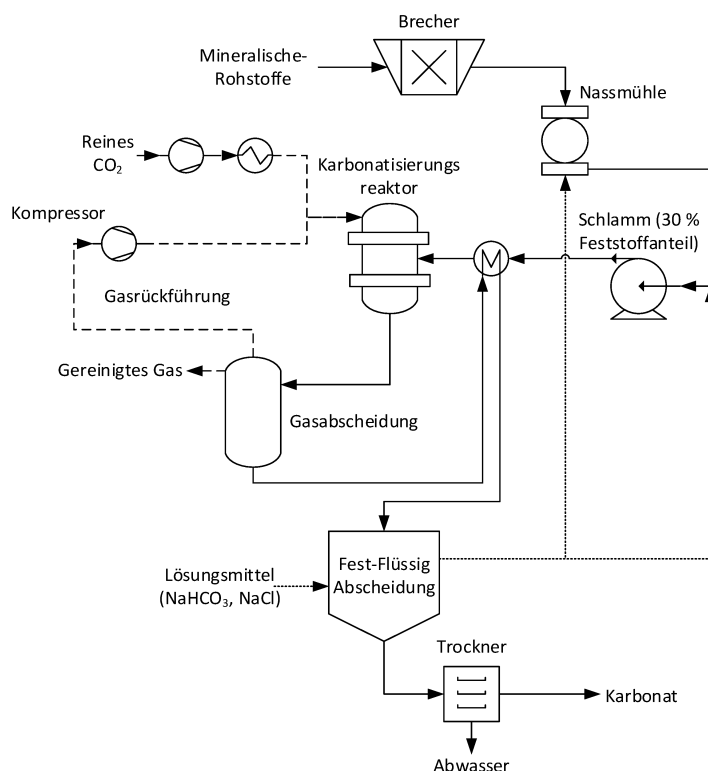
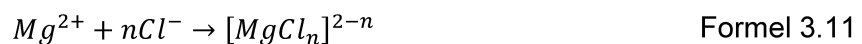
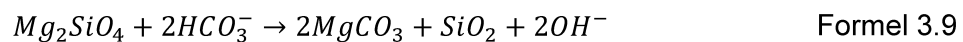
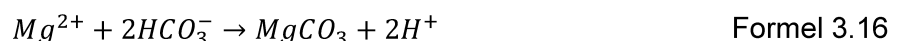
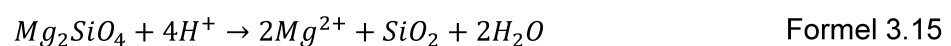
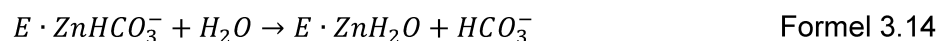


Abbildung 9: Fließschema des NETL-Prozesses zur direkten Karbonatisierung von primären Rohstoffen und Stahlwerksschlacken [- - - Gas, ··· Lösemittel] (Huijgen et al. 2006)

Die Literatur zeigt, dass eine Mischung aus Natriumhydrogenkarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) und Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) als wirksamer und kostengünstiger Katalysator für die Karbonatisierung von Magnesiumsilikaten eingesetzt werden kann. Der Mechanismus dieses Katalysators wird in Formel 3.9 bis Formel 3.11 dargestellt. Bicarbonat reagiert in Verbindung mit Silikaten zu Karbonaten und Hydroxyl-Ionen. Die  $\text{OH}^-$ -Ionen bilden mit  $\text{CO}_2$  wiederum  $\text{HCO}_3^-$ . Des Weiteren unterstützen Chloridionen die Lösung der Magnesiumsilikate, indem Magnesiumionen durch Komplexbildung aus dem Löslichkeitsgleichgewicht entfernt werden. (O'Connor et al. 2000a) Dieser Katalysator beschleunigt die Karbonatisierung so effizient, dass er heutzutage bei einem Großteil der Forschungsprojekte eingesetzt wird.



Carboanhydrase, ein Enzym welches die Reaktion nach Formel 3.6 beschleunigt, ist eine weitere Möglichkeit die Karbonatisierung zu katalysieren (Formel 3.12-Formel 3.16). Im Vergleich zum Gemisch  $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$  wird nicht nur die Lösung der Silikate unterstützt, sondern auch die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  erhöht. Der hohe Preis von Carboanhydrase stellt das größte Hindernis zur industriellen Anwendung dieses Katalysators dar. Aufgrund der Verwendung als Katalysator, geht das Enzym jedoch nicht verloren und der Mengenbedarf ist limitiert. (Mirjafari et al. 2007)



Neben der Forschung an Katalysatoren, um die Reaktionskinetik zu beschleunigen, wird das Reaktordesign weiterentwickelt, um die Energieeffizienz des Prozesses zu erhöhen. Der so genannte Energy Reaktor<sup>®</sup> von Innovation Concepts ist ein Ansatz, welcher das Ziel hat, die Abwärme der Karbonatisierungsreaktion für den Prozess selbst zu nutzen und gleichzeitig den nötigen Druck durch hydrostatische Effekte zu erreichen. Temperaturen von bis zu 200 °C und Drucke bis 90 bar sind durch die Bauart des Reaktors möglich. Als Einsatzstoffe könne viele Silikate, wie Serpentin und Olivenit, aber auch Sekundärrohstoffe, wie Stahlwerksschlacken, verwendet werden. Die  $\text{CO}_2$  Konzentration des Prozessgases sollte mindestens 70 % betragen. (Innovation Concepts)

Der Reaktor selbst ist ein Schwerkraft-Druck Kessel, in einer ca. 80 cm breiten und bis zu 2400 m tiefen Bohrung. Im Inneren von zwei konzentrischen Rohren werden die mineralischen Einsatzstoffe gemischt, mit Wasser aufgegeben, und das  $\text{CO}_2$  in

unterschiedlicher Tiefe eingeblasen. Auf dem Weg zum Boden des Reaktors nimmt die Temperatur durch die Reaktionswärme und der hydrostatische Druck zu, was die Karbonatisierung beschleunigt. Die Produkte gelangen durch das äußere Rohr wieder an die Erdoberfläche. Abbildung 10 zeigt das Funktionsprinzip des Energy Reactors<sup>®</sup>. Durch die Konstruktionsweise des Reaktors wird ein ständiger Wärmeaustausch zwischen Einsatzstoffen und Produkten ermöglicht, was die Energieeffizienz erhöht. (Innovation Concepts)

Es wurden insgesamt drei Anlagen nach diesem Funktionsprinzip errichtet und in der Praxis verwendet, wobei das Einsatzgebiet der Karbonatisierung eine neue Möglichkeit der Verwendung darstellt. Aufgrund der hohen Investitionskosten ist der Einsatz des Energy Reactors<sup>®</sup> in der Praxis für diese Zwecke jedoch abzuwägen. (Santos et al. 2013a)

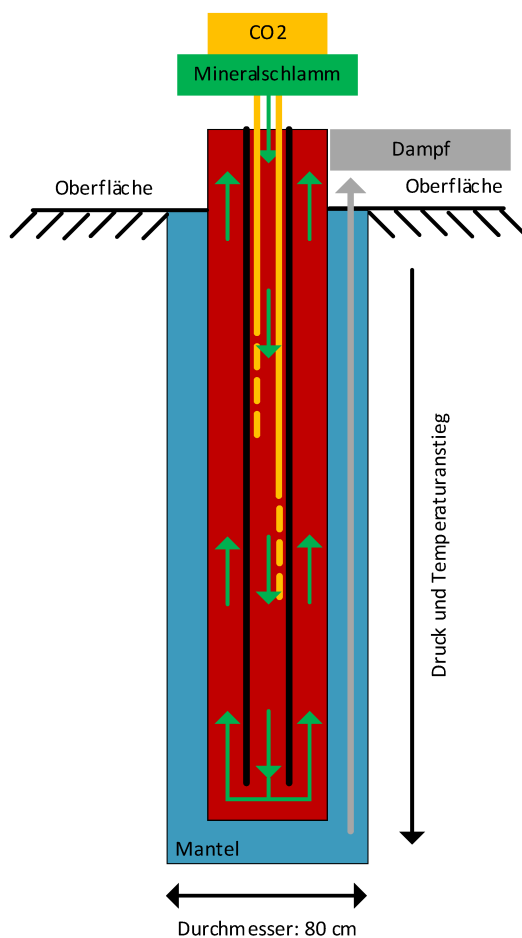


Abbildung 10: Energy Reactor<sup>®</sup> - Schwerkraft-Druck Kessel zur Karbonatisierung mineralischer Einsatzstoffe (Wang et al. 2018)

### 3.4.2 Indirekte Karbonatisierungsverfahren

Indirekte Karbonatisierung ist eine Weiterentwicklung der direkten Verfahren. Sie ist charakterisiert durch eine Trennung der Prozessschritte für die Lösung der Rohstoffe und für die Karbonatisierung der Metallionen (Abbildung 11). Die Idee hinter dieser Maßnahme ist, dass ideale Bedingungen für jeden geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eingestellt werden können. Von Nachteil ist, dass der Apparatenaufwand höher ist als bei den direkten Verfahren.

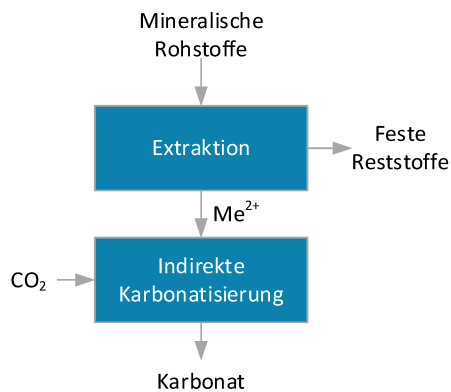
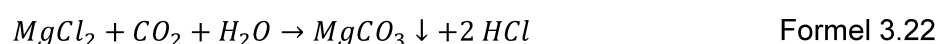
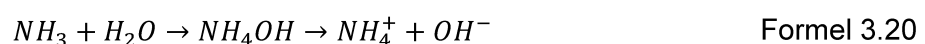
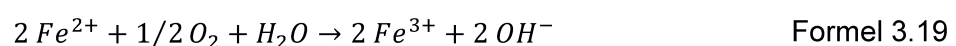


Abbildung 11: Verfahrensprinzip der indirekten Karbonatisierung (Olajire 2013)

#### pH-swing Methode

Die pH-Swing Methode basiert auf dem gleichen Reaktionsablauf wie die direkte wässrige Karbonatisierung. Sie hat jedoch den Vorteil, dass höhere Umsatzraten einfacher erreicht werden können. Als erstes werden die Metallionen bei sauren Bedingungen aus der Silikatmatrix gelöst (Formel 3.17-Formel 3.19). Feste Rückstände, die nicht für die CO<sub>2</sub>-Verwertung geeignet sind, können daraufhin abgetrennt werden. Durch den pH-Swing mit Ammoniak (Formel 3.20) fallen Eisenverbindungen aus, welche ebenfalls nicht bei der Karbonatisierung teilnehmen (Formel 3.21). Die Magnesiumionen reagieren schlussendlich mit Wasser und Kohlendioxid zu Karbonaten (Formel 3.22). Eine Möglichkeit für die Umsetzung eines pH-Swing Karbonatisierungsprozesses ist in Abbildung 13 dargestellt. (Berneder 02/2020)



Der Grund für den pH-Swing ist, dass sich die Metallionen bei niedrigen pH-Werten am leichtesten aus der Silikatmatrix lösen lassen. Für die Karbonatisierung ist diese Umgebung

aber zu sauer. Deshalb muss der pH-Wert durch Zusatzstoffe nach der Extraktion angehoben werden. Als Additive stehen viele Chemikalien zur Auswahl, wobei Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) gerne eingesetzt wird, da es einen weiteren Nutzen neben der basischen Wirkung aufweist. Es bildet einen Puffer bei einem pH-Wert von 9 aus welcher verhindert, dass der pH-Wert, während der Karbonatisierung zu schnell abfällt (Abbildung 12). So kann durch Zugabe von  $\text{NH}_3$  im Überschuss auch allen sonstigen Einflüssen auf den pH-Wert entgegengewirkt werden, um diesen Wert in einem Bereich zu halten, welcher ideal für die Umsatzraten der Karbonatisierung ist. (Berneder 02/2020)

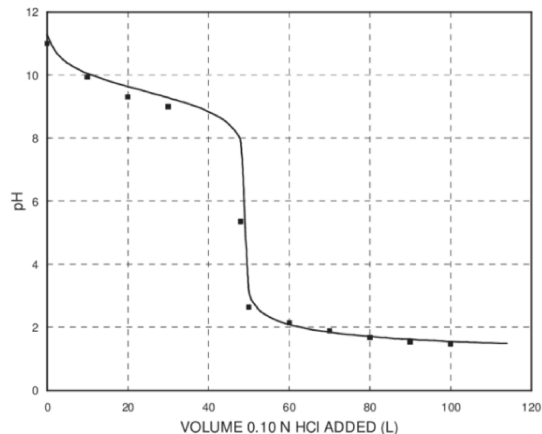


Abbildung 12: Titrationskurve von 0,1  $\text{NH}_3$ -Lösung mit 0,1 N HCl mit Pufferwirkung bei pH=9 (Batstone et al. 2010)

Von Vorteil ist bei diesem Verfahren, dass durch die Abtrennung unerwünschter Begleitstoffe und der Reaktion von gelösten Metallionen, ein sehr reines Produkt entsteht, welches den Verkaufswert steigert. Gegen die pH-Swing Methode spricht jedoch, dass eine große Menge an Chemikalien benötigt wird, welche nicht ohne Probleme recycelt werden können. Außerdem bleibt der Bedarf der mechanischen Vorbehandlung von primären Rohstoffen bestehen und die Reaktionswärme kann nicht einfach genutzt werden. (Azdarpour et al. 2015)

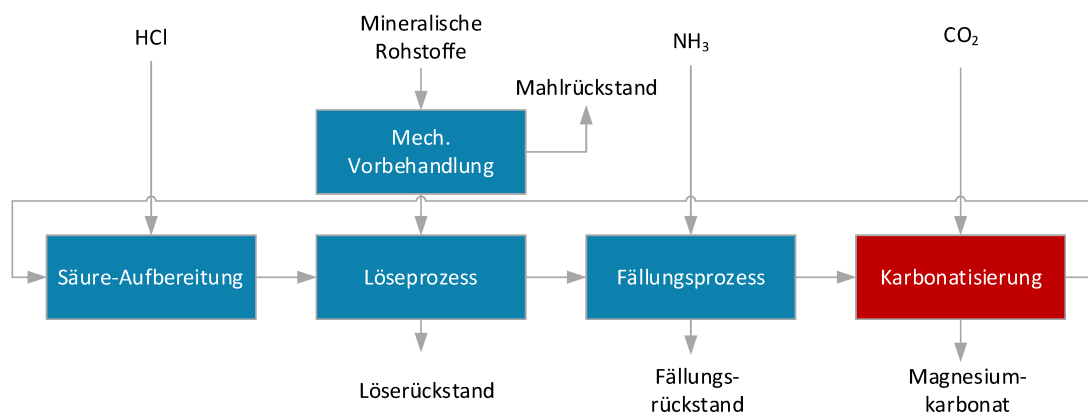


Abbildung 13: Karbonatisierung nach der pH-Swing Methode mit teilweiser Säurerückführung (Berneder 02/2020)

### Zweistufige Karbonatisierung über Metalloxide

Eine weitere Möglichkeit ist die Karbonatisierung von Magnesium- oder Kalziumsilikaten über die entsprechenden Oxide und Hydroxide der Elemente.  $MgO$  und  $Mg(OH)_2$  haben eine höhere Reaktivität als die Silikate selbst und können so in Gas/Feststoff-Reaktoren karbonatisiert werden.

Für einen zweistufigen Prozess müssen die Silikate erst durch Wärmezufuhr ( $600\text{ °C}$ ) bei atmosphärischem Druck in ein Oxid umgewandelt werden. Das Oxid reagiert daraufhin bei erhöhtem Druck ( $>10\text{ bar}$ ) und erhöhter Temperatur ( $>500\text{ °C}$ ) mit  $CO_2$  direkt zu Karbonat (Abbildung 14). (Zevenhoven et al. 2008)

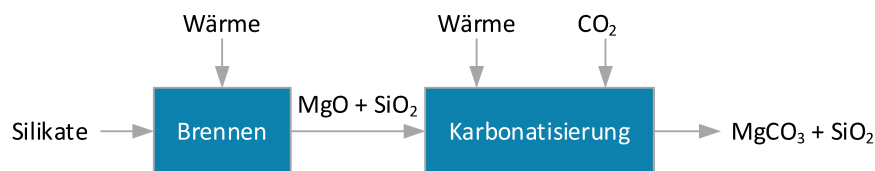
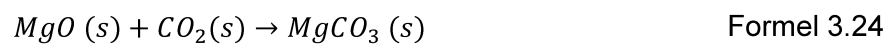
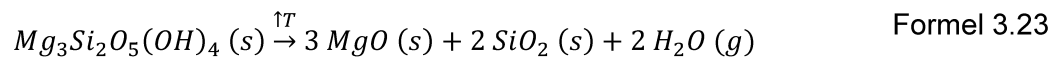


Abbildung 14: Prozessschema einer zweistufigen Karbonatisierung über Magnesiumoxid (Zevenhoven et al. 2008)

### Dreistufige Karbonatisierung über Metallhydroxide

Magnesiumhydroxide sind reaktiver als Oxide, weshalb die Reaktionskinetik der Karbonatisierung dieser Verbindungen schneller ist. Sie können durch Brennen von Silikaten in Verbindung mit Wasserdampf entstehen (Formel 3.25), werden aber aufgrund der thermodynamischen Eigenschaften der Reaktion über die Hydratisierung von Metalloxiden erzeugt (Formel 3.26). Die dreistufige Karbonatisierung ist effizienter und schneller als die Reaktion über Metalloxide (Formel 3.27). (Zevenhoven et al. 2008)

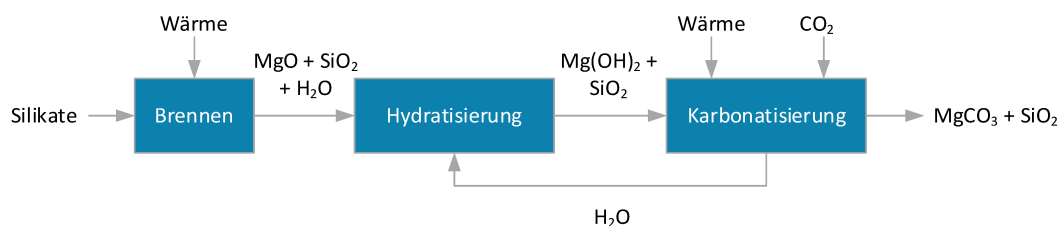
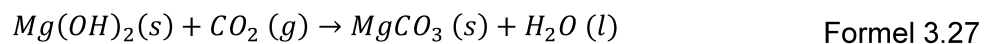
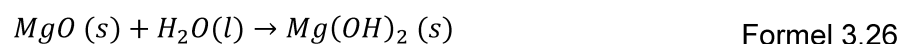
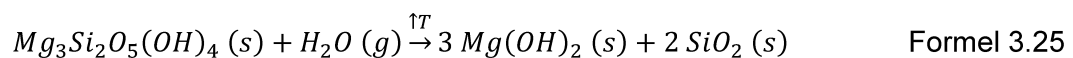


Abbildung 15: Prozessschema einer dreistufigen Karbonatisierung über Magnesiumhydroxid (Zevenhoven et al. 2008)



## Åbo Akademi-Route

Die Åbo Akademi (ÅA) Universität in Finnland entwickelt schon seit vielen Jahren die Karbonatisierung über Hydroxidverbindungen weiter und versucht die Energieeffizienz zu erhöhen. Eine Lösung, die aus dieser Forschung entstanden ist, ist die Verwendung von Ammoniumsulfat, um das Magnesiumhydroxid zu gewinnen. Magnesiumsilikat reagiert erst mit Ammoniumsulfat (Formel 3.28) und daraufhin mit einer Base wie Ammoniumhydroxid (Formel 3.29), woraufhin sich Magnesiumhydroxid bildet (Abbildung 16). Der Ansatz führt neben hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, auch zu einem zusätzlichen Energieaufwand bei der Rückgewinnung des festen Ammoniumsulfats. (Zevenhoven et al. 2016)

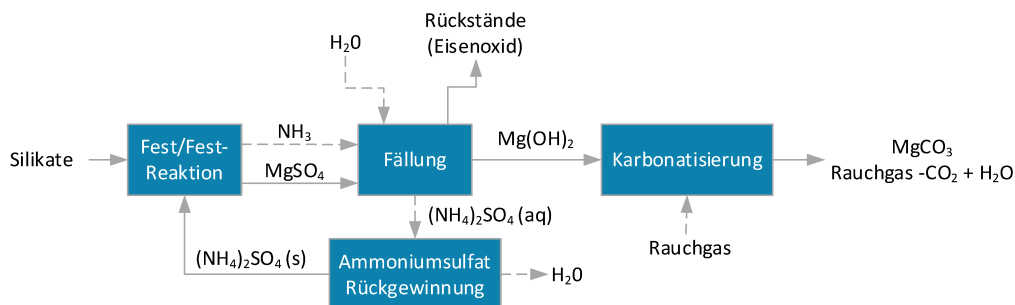
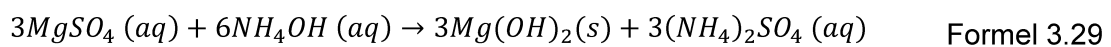


Abbildung 16: Åbo Akademi Karbonatisierungsverfahren im Wirbelschichtreaktor mit Ammoniumsulfat Rückgewinnung [- - Fluidströme (g/l), — Feststoffströme] (Zevenhoven et al. 2016)

Problematisch ist, dass diese Art der Prozessführung, abwechselnd heiße (Feststoffreaktion, Karbonatisierung) und kalte Prozessschritte (Fällung) aufeinanderfolgen was sich negativ auf die Energiebilanz auswirkt. Eine Weiterentwicklung verbindet den Schritt der Fällung und der Karbonatisierung, was das Verfahren vereinfacht, da es keine hohen Temperaturen bei der Karbonatisierung erfordert (Abbildung 17). (Zevenhoven et al. 2016)

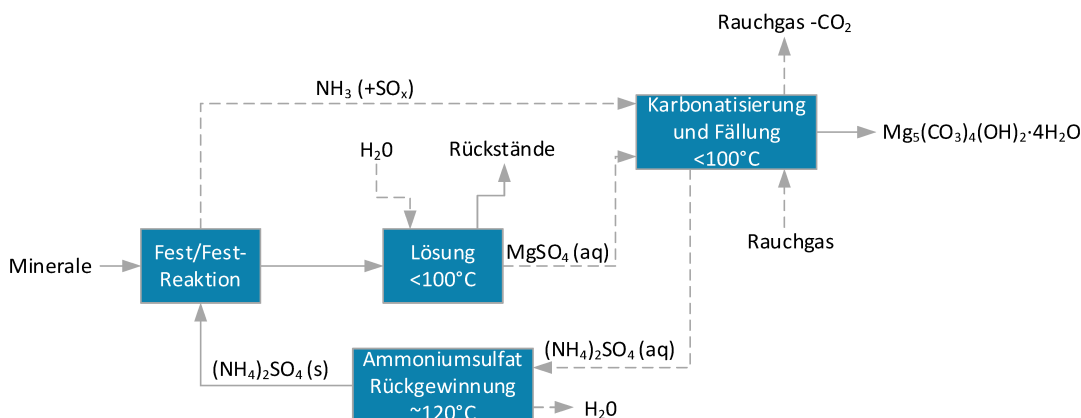


Abbildung 17: Alternative Åbo Akademi Route mit Karbonatisierung in wässriger Lösung [- - - Fluidströme (g/l), — Feststoffströme] (Zevenhoven et al. 2016)

## Karbonatisierung durch Elektrolyse von Meerwasser

Der größte Nachteil von Karbonatisierungsverfahren auf Basis mineralischer Rohstoffe ist, dass die Rohstoffe aufwendig aufbereitet werden müssen und für wirtschaftlich nutzbare Umsatzraten hohe Reaktionstemperaturen und Drucke benötigt werden. Die Elektrolyse von Meerwasser verspricht eine CCU-Methode, welche bei einfacheren Prozessbedingungen stattfindet und dennoch einen Rohstoff verwendet, der in vielen Teilen der Welt im Überschuss vorhanden ist. (Park et al. 2015)

Das Prozessprinzip beruht auf der Elektrolyse von Chlorid-Salzen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ), was eine alkalische Lösung erzeugt, welche das  $\text{CO}_2$  effektiv absorbieren kann. Im ersten Reaktionsschritt werden die gelösten Salze durch Elektrolyse in Hydroxide umgewandelt (Formel 3.30-Formel 3.33). Durch Absorption von Kohlendioxid bildet sich  $\text{NaHCO}_3$  (Formel 3.34). Die Form, in der das  $\text{CO}_2$  in der Lösung vorliegt, ist stark vom pH-Wert der Lösung abhängig. Abbildung 18 zeigt, dass es bei saurer Umgebung als Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), zwischen dem  $\text{pH} = 6,30$  und  $\text{pH} = 10,30$  als Hydrogenkarbonat und darüber als Karbonat-Ion in Lösung ist. Aus diesem Grund muss der pH-Wert der Lösung angepasst werden (Formel 3.35). Schlussendlich fällt das feste Kalziumkarbonat aus der Lösung aus (Formel 3.36, Formel 3.37). (Park et al. 2016)

Teilreaktion	<i>Anodisch</i> $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$	Formel 3.30
	<i>Kathodisch</i> $2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	Formel 3.31
Summenreaktion	$2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$	Formel 3.32
	$\text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 + 2 \text{Cl}_2$	Formel 3.33
Absorption	$\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3$	Formel 3.34
pH-Kontrolle	$\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Formel 3.35
Karbonatisierung	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Formel 3.36
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \downarrow$	Formel 3.37

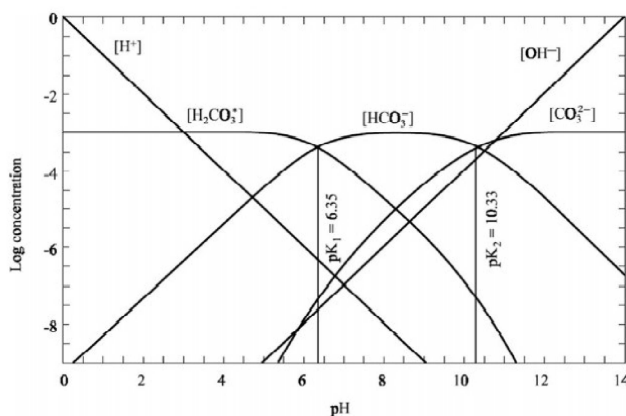


Abbildung 18: Kohlendioxid Gleichgewicht in Abhängigkeit des pH der Lösung (Stumm und Morgan 2013)

Abbildung 19 zeigt eine Elektrolysezelle, die für Karbonatisierungsversuche geeignet ist. In der Mitte befindet sich eine Anode aus Kohlenstoff, welche von einer Keramikmembran umgeben ist. Die Membran dient während der Elektrolyse als Ionenleiter. Chlorid-Anionen fließen durch die Membran zur Anode, wo sie zu  $\text{Cl}_2$  oxidiert werden, Natrium- und Kalzium-Kationen fließen nach außen. Das Kohlendioxid wird nach der Elektrolyse in die Zelle eingeblasen und reagiert mit den Metallionen zu Karbonaten. Die Membran fungiert in diesem Schritt als Ionenbarriere. (Park et al. 2016)

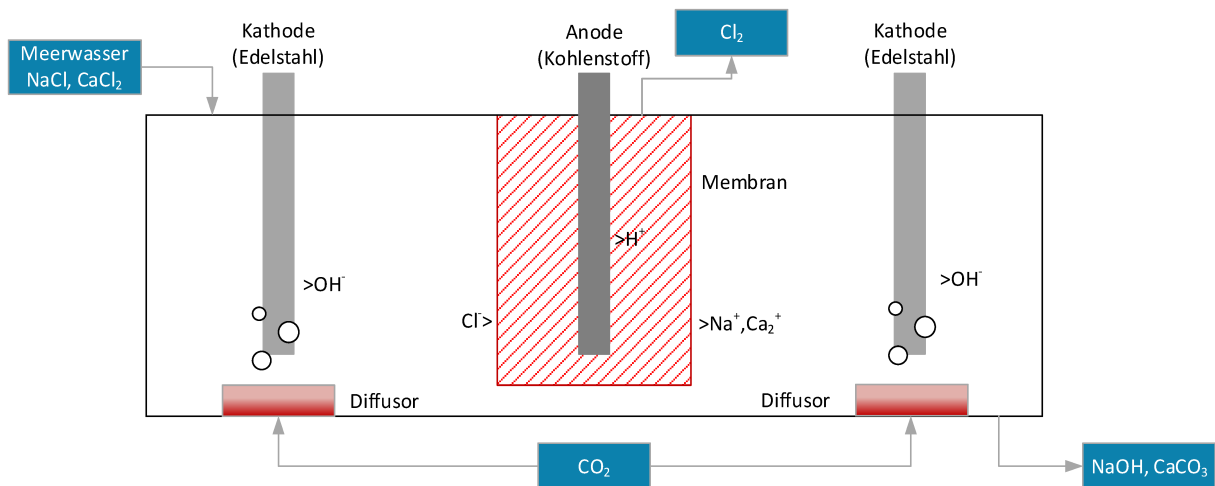


Abbildung 19: Aufbau einer Elektrolysezelle zur Karbonatisierung von Meerwasser (Park et al. 2016)

### 3.5 Prozessparameter

Grundlegende Voraussetzung für den wirtschaftlichen Einsatz der Karbonatisierung in der Industrie sind niedrige Betriebskosten, welche eine Kostenersparnis im Vergleich zum Kauf der entsprechenden CO<sub>2</sub>-Zertifikate darstellen müssen. Die größten Faktoren sind hierbei die Kosten für die Vorbehandlung der Rohstoffe, sowie für Energie- und Chemikalienbereitstellung. Aus diesem Grund müssen die einzelnen Prozessparameter so optimiert werden, dass möglichst hohe Umsatzraten mit gleichzeitig niedrigem Energiebedarf erreicht werden. (Wang et al. 2018)

Die Reaktionsschritte der einstufigen Karbonatisierung von kalziumhaltigen Rohstoffen in Anwesenheit von flüssigem Wasser im folgenden aufgelistet und in Abbildung 20 dargestellt. (Gunning 2011)

1. Diffusion des CO<sub>2</sub> durch die Gasphase an die Phasengrenzfläche
2. Absorption des CO<sub>2</sub> in der flüssigen Phase und Hydratisierung zu H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
3. Lösung der Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>-Ionen in der flüssigen Phase
4. Diffusion durch Poren sowie durch die flüssige Phase
5. Reaktion der gelösten Spezies
6. Fällung des CaCO<sub>3</sub> an Feststoffoberflächen oder Keimen und Bildung von H<sub>2</sub>O

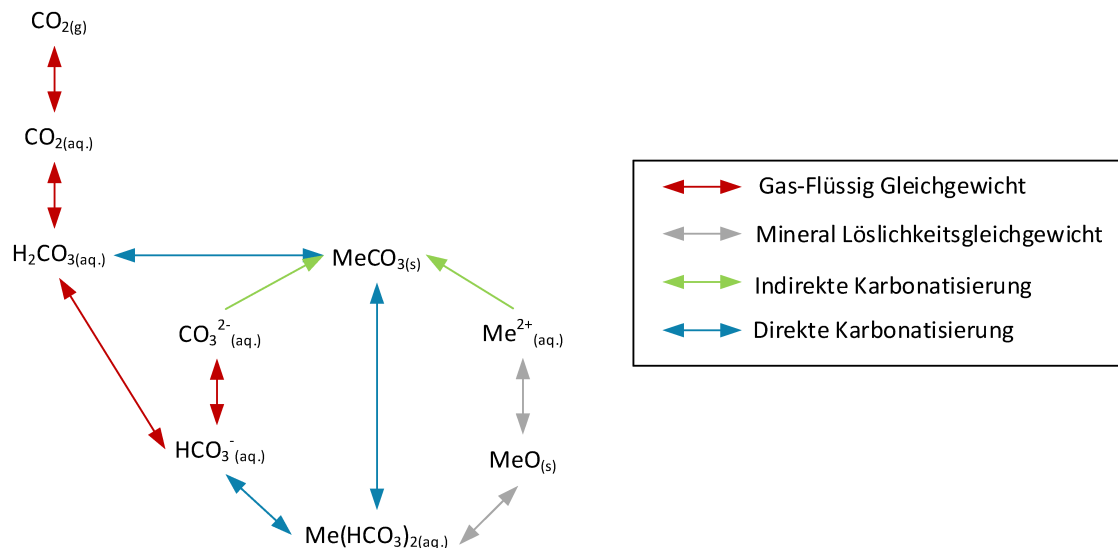
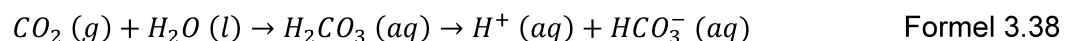


Abbildung 20: Zusammenhänge der Reaktionsschritte und der teilnehmenden Spezies bei der Karbonatisierung (Aresta 2019)

Geschwindigkeitsbestimmend sind hierbei die Lösung des Gases und der Minerale, weshalb diese möglichst schnell ablaufen sollten. Ist kein Wasser vorhanden und die Karbonatisierung wird als Gas-Feststoff-Reaktion durchgeführt, sind die Reaktionskinetik und die Diffusion durch die Reaktionsprodukte die limitierenden Faktoren. Im Allgemeinen gilt, dass die Effektivität der Karbonatisierung durch die Reaktivität der Rohstoffe und die Möglichkeit der Diffusion des Gases an die Feststoffoberfläche bestimmt wird. (Gunning 2011)

### 3.5.1 Feuchtigkeit und Feststoff/Flüssig Verhältnis

Durch die Zugabe von Wasser oder Wasserdampf kann die Karbonatisierungsreaktion deutlich beschleunigt werden. Wirtschaftliche Umsatzraten sind so schon bei niedrigeren Temperaturen und Drucken möglich. Der Grund für die Beschleunigung ist, dass sich das  $\text{CO}_2$  im Wasser löst und hydratisiert wird, wodurch sich Bicarbonat-Ionen bilden (Formel 3.38) welche mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in Lösung reagieren. (Sanna et al. 2014)



Ein Überschuss an Feuchtigkeit kann jedoch hinderlich für die Reaktion wirken, da durch den Flüssigkeitsfilm ein Widerstand entsteht, durch den das  $\text{CO}_2$  durchdiffundieren muss. Das optimale Fest/Flüssig-Verhältnis ist abhängig von den Feststoffeigenschaften wie Korngröße, Porosität und Partikelgrößenverteilung. (Rendek et al. 2006)

### 3.5.2 Temperatur

Die Temperatur beeinflusst gleichermaßen die Reaktionsgeschwindigkeit der Karbonatisierung, sowie die Löslichkeit der Minerale und des Gases in der flüssigen Phase.

Wie bei allen Gasen sinkt die Löslichkeit von Kohlendioxid bei steigender Temperatur. Ersichtlich ist dies im Henry-Gesetz, welches besagt, dass der Partialdruck eines Gases

über der Flüssigkeit direkt proportional zur Konzentration des Gases in der Flüssigkeit ist (Formel 3.39). Der Proportionalitätsfaktor, die so genannte Henry-Konstante, ist hierbei abhängig von der Temperatur des Systems, sowie den beteiligten Stoffen. Abbildung 21 zeigt, dass mit höherer Temperatur die Henry-Konstante von CO<sub>2</sub> in Wasser steigt und somit die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit sinkt. (Perry und Green 1997)

$$p_i = H_e \cdot x_i$$

$$y_i = \frac{H_e}{p_{ges}} \cdot x_i$$
Formel 3.39

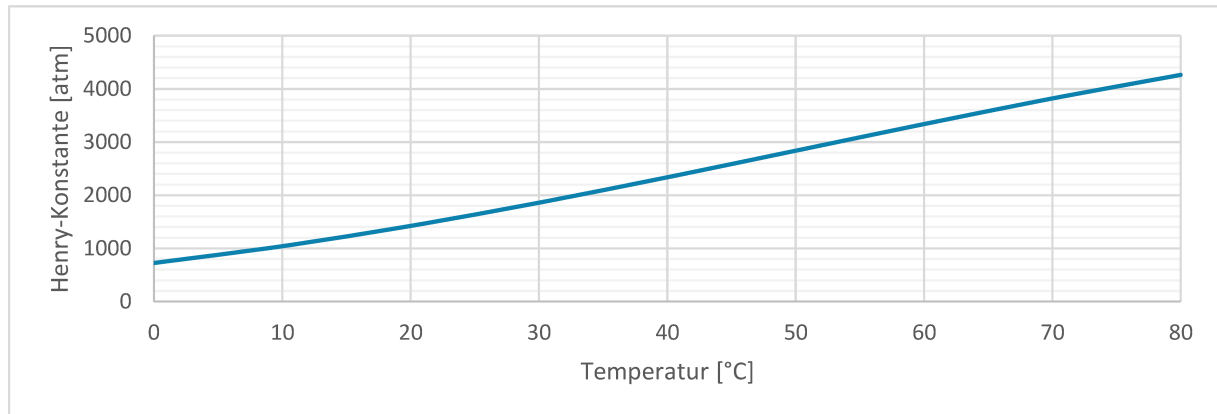


Abbildung 21: Zusammenhang der Henry-Konstante von CO<sub>2</sub> in Wasser mit der Temperatur (Perry und Green 1997)

Die mineralischen Rohstoffe weisen bis auf wenige Ausnahmen bei höheren Temperaturen eine bessere Löslichkeit auf, was von Vorteil für die Lösung der Ca<sup>2+</sup>-Ionen aus den Einsatzstoffen ist. (García-Carmona 2003) Soll in dem Prozessschritt hingegen auch PCC ausgefällt werden, sind hohe Temperaturen hinderlich, da sich stabiler Kalzit bei 10 °C bildet und darüber metastabile Formen ausfallen. (Fernández Bertos et al. 2004)

In der Regel nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der einstufigen Karbonatisierung im wässrigen Medium mit der Temperatur bis 60°C zu, da die Lösung der Kalziumionen unterstützt wird. Bei höheren Temperaturen limitiert die Löslichkeit des CO<sub>2</sub> die Umsatzraten. Zu beachten ist, dass die Karbonatisierung eine exotherme Reaktion ist und deshalb ohne Kühlung ein Temperaturanstieg im Reaktorraum zu erwarten ist. (Gunning 2011)

Direkte Gas-Feststoff Karbonatisierung benötigt höhere Temperaturen, kann aber durch die Zugabe von Wasserdampf deutlich beschleunigt werden. (Sanna et al. 2014)

### 3.5.3 Druck

Nach Henry's-Gesetz (Formel 3.39) steigt die Löslichkeit von Kohlendioxid in der Flüssigkeit mit dem Druck des Gases über der Flüssigkeit. Höhere Gasdrücke beschleunigen so die Reaktion bei der indirekten Karbonatisierung, sind jedoch nicht unbedingt notwendig. Bei der direkten Karbonatisierung werden hingegen sehr hohe Drücke (20-150 bar) für wirtschaftliche Umsatzraten benötigt. (Sanna et al. 2014)

### 3.5.4 Feststoffeigenschaften

Ideale Einsatzstoffe für die Karbonatisierung zeichnen sich durch von der Natur aus kleinen Korngrößen, hoher Porosität und somit großer spezifischer Oberfläche aus.

#### Korngröße

Die Korngröße beeinflusst die spezifische Oberfläche der Feststoffe und somit die Fläche, welche mit der Gas- oder Fluidphase in Kontakt steht. Im Allgemeinen gilt je größer diese Fläche, desto schneller können die Ionen aus dem Feststoff gelöst oder direkt karbonatisiert werden. Aus diesem Grund sollten die Rohstoffe möglichst feinkörnig vorliegen. Kleine Korngrößen verhindern auch, dass sich dicke Passivschichten auf den Körnern bilden und so die Korninnenräume nicht umgesetzt werden. Die minimale Korngröße wird jedoch durch den Energieaufwand bei der Zerkleinerung limitiert. (Wang et al. 2018)

#### Porosität

Die Diffusion des Kohlendioxids und der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ist limitiert durch die Diffusionswege im Material. Hochporöse Materialien erreichen deshalb durch ihre größere Oberfläche und leichtere Porendiffusion größere Umsätze und Reaktionsraten als Materialien mit niedrigerer Porosität. (Khunthongkeaw et al. 2006)

#### Zusammensetzung

Das Karbonatisierungspotential der Rohstoffe wird durch den Anteil der reaktiven Materialien bestimmt und kann durch die modifizierte Steinour Formel (vgl. Formel 3.42) berechnet werden. Kalziumoxid, Magnesiumoxid und Kalziumsilikat haben dabei den größten Stellenwert wobei Natriumoxid und Kaliumoxid auch einen Beitrag leisten. Des Weiteren können einige Metalle die Karbonatisierung unterstützen, indem sich Metallkarbonate bilden. (Gunning 2011)

### 3.5.5 Gaszusammensetzung

Die Karbonatisierungsgeschwindigkeit ist limitiert durch die Diffusion von Kohlendioxid durch die wässrige Phase, welche nach dem 1. Fickschen Gesetz (Formel 3.40) abhängig vom Konzentrationsgradienten des  $\text{CO}_2$  ist. Deshalb ist die Reaktion am schnellsten, wenn der Prozess mit reinem  $\text{CO}_2$  betrieben wird. Effiziente Umsatzraten wurden jedoch ebenfalls mit Gasanteilen von bis zu 70 % erreicht. Hohe  $\text{CO}_2$  Konzentrationen sind aus diesem Grund wünschenswert für eine schnelle Karbonatisierung, was sich jedoch negativ auf den Prozessaufwand und die Betriebskosten auswirkt, da Anlagen für die  $\text{CO}_2$  Abscheidung errichtet werden müssen. (Perry und Green 1997)

$$\dot{n} = -D \frac{\delta c}{\delta x}$$

Formel 3.40

### 3.5.6 Verweilzeit

Längere Verweilzeiten erhöhen vor allem die Ausbeute und die effektive Beladung der mineralischen Rohstoffe. Bei der indirekten Karbonatisierung kann so eine größere Menge an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen gelöst und umgesetzt werden, während bei direkten Verfahren dickere Karbonatschichten an den Feststoffoberflächen entstehen. Die Karbonatisierungsgeschwindigkeit sinkt jedoch mit der Zeit, da der Anteil des reaktiven Materials im System über die Zeit abnimmt und sich passive Produktschichten auf den Feststoffoberflächen bilden, welche vom  $\text{CO}_2$  erst durchdrungen werden müssen (Wang et al. 2018). Abbildung 22 zeigt wie durch in-situ Mahlen (Park und Fan) oder Ultraschallbehandlung (Santos et al. 2013b), während der Karbonatisierung, die Passivschichten vom nicht reagierten Korn abgetrennt werden können, um Umsätze und Reaktionsraten zu steigern.

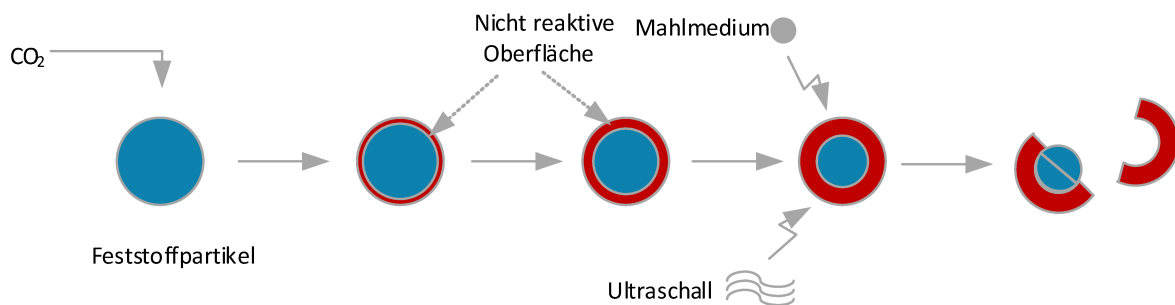


Abbildung 22: Bildung einer passiven Oberflächenschicht auf den Feststoffpartikeln durch Reaktionsprodukte und Restsilikate (Wang et al. 2018)

## 3.6 Einsatzmaterialien

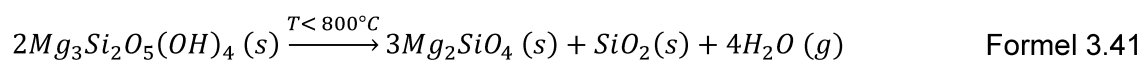
Divalente Metallionen, vor allem  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ , sind aufgrund ihrer Reaktionsfreudigkeit für die Karbonatisierung am besten geeignet. In der Natur kommen diese Ionen aber meist nicht als reine Oxide oder Hydroxide vor, sondern sind in Silikaten gebunden. Die Extraktion der Metallionen aus diesen Primärrohstoffen ist deshalb mit wesentlichen Aufbereitungsaufwand verbunden, was sich negativ auf die Energiebilanz der CCU-Verfahren auswirkt. Sekundärrohstoffe sind im Vergleich zu den natürlichen Mineralien reaktiver und werden aus diesem Grund häufiger in direkten Karbonatisierungsverfahren eingesetzt.

Eine Kennzahl für die theoretische Maximalbeladung eines Einsatzstoffes ist der sogenannte  $R_{\text{CO}_2}$ -Wert. Er gibt an, welche Masse primärer Mineralien benötigt wird, um eine gewisse Menge an  $\text{CO}_2$  (meist eine Tonne) in Karbonate umzuwandeln. Aus der Definition ist ersichtlich, dass niedrige R-Werte für die Einsatzstoffe wünschenswert sind. Die Effizienz von Verfahren und Versuchen wird in Prozent der Maximalbeladung mit  $\phi_{\text{CO}_2}$  angegeben. Weitere Einflüsse auf die Wirtschaftlichkeit verschiedener Rohstoffe für die Karbonatisierung sind der Energiebedarf für die Aufbereitung und Karbonatisierung, Prozessbedingungen, maximale Umsätze und Reaktionsgeschwindigkeiten sowie die Möglichkeit des gewinnbringenden Produktverkaufs.

### 3.6.1 Primärrohstoffe

Primärrohstoffe sind Minerale, die für CO<sub>2</sub>-Mineralisierung verwendet werden und aus natürlichen Quellen stammen. Hierfür sind am besten sogenannte mafische Minerale, das sind Gesteine mit hohem Magnesium- und Eisenanteil, geeignet. In diese Gruppe fallen zum Beispiel Olivin ((Fe,Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) und das durch Hydratation von Olivin entstehende Serpentin ((Fe,Mg)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>). Neben den mafischen Mineralien können auch kalziumhaltige Gesteine, wie Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>), verwendet werden. (Stöller 2015) In den derzeit genutzten Verfahren, werden vor allem magnesiumhaltige Minerale eingesetzt, da diese im Durchschnitt 40 % Mg<sup>2+</sup> beinhalten, während kalziumhaltige Gesteine einen Massenanteil von 10-15 % Ca<sup>2+</sup> aufweisen. Eine Lagerstätte mit einem Volumen von 1 km<sup>3</sup> ultramafischen Gesteines kann so für die Karbonatisierung von rund 1 Gt CO<sub>2</sub> genutzt werden was derzeit ca. 33 % der CO<sub>2</sub> Emissionen der EU-27 ausmacht. Für die Nutzung primärer Rohstoffe müssen die Umweltauswirkungen und Kosten von Mineralabbau gegen die Vorteile für das Klima abgewogen werden. (GOFF und LACKNER 1998)

Die Herausforderung bei der Verwendung natürlicher Rohstoffe ist es, den CCU-Prozess für einen wirtschaftlichen Gebrauch zu beschleunigen und dennoch den Energiebedarf möglichst gering zu halten. Für primäre Energieträger bedeutet das in jedem Fall mechanische und in manchen Fällen auch thermische Aufbereitungsschritte, um die Reaktivität zu erhöhen. Die Aufbereitung der Rohstoffe ist, am Beispiel von Serpentin und Olivin, in Abbildung 23 dargestellt. Sie ähneln sich für alle Karbonatisierungsverfahren, da kleine Korngröße und somit große Oberflächen sowohl für die direkte Reaktion als auch für das Lösen der Metallionen in indirekten Verfahren vorteilhaft sind. (O'Connor et al. 2000b) Die Wärmebehandlung von Serpentin dient der thermischen Aktivierung des Minerals (Formel 3.41). Bei Temperaturen von 600 - 700 °C spalten sich die Hydroxidverbindungen ab, was die Reaktivität des Materials erhöht. (Dlugogorski und Balucan 2014)



Bei der Nutzung primärer Rohstoffe stehen eine Vielzahl von direkten und indirekten Verfahren zur Auswahl. Tabelle 1 zeigt beispielhafte Bedingungen, welche für die Åbo Akademi Route und den NETL-Prozess geeignet sind. Optimale Reaktionsdrücke und Temperaturen sind jedoch abhängig von dem genauen Einsatzmaterial, welches sich in jeder Lagerstätte unterscheidet. Ebenso wie die Verfahren, sind auch die erzeugbaren Produkte sehr vielfältig. Für eine wirtschaftliche Nutzung der Karbonate sollten diese aber in einer gewissen, vom Markt definierten, Reinheit vorliegen. Aus diesem Grund werden indirekte Verfahren bevorzugt. Durch definierte Prozessbedingungen bei der Metallionenextraktion und der Karbonatisierung, können Produkte mit spezieller Struktur und Korngröße erzeugt werden. Magnesiumkarbonate sind in niedriger Qualität als Füllstoffe für Konstruktionsmaterial oder in der Landwirtschaft einsetzbar. Kalziumkarbonate haben in der Papier-, Pharma- und Düngemittelindustrie vielversprechende Abnehmer, müssen hier aber sehr genaue Anforderungen erfüllen. (Sanna et al. 2014)



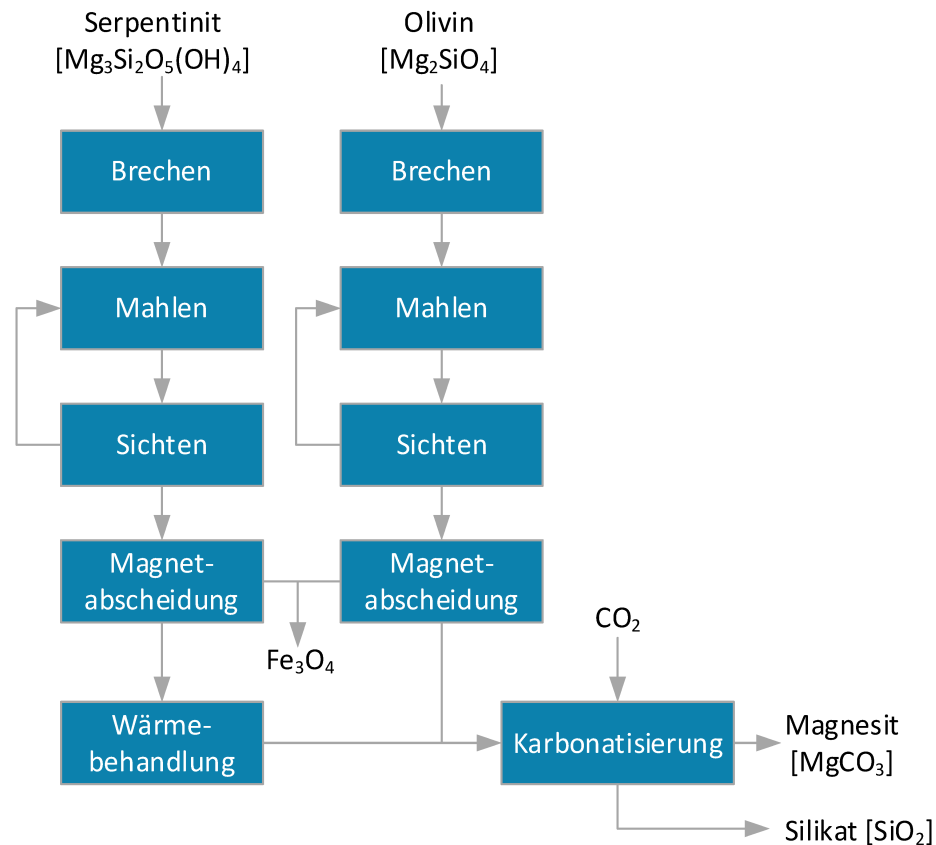


Abbildung 23: Aufbereitungsschritte der Primärrohstoffe Serpentin und Olivin für die Karbonatisierung (O'Connor et al. 2000b)

### 3.6.2 Sekundärrohstoffe

Sekundärrohstoffe lösen viele Nachteile, unter denen die primären Rohstoffe leiden. Die Materialien fallen meist in der Nähe von CO<sub>2</sub>-Emissionsquellen an und benötigen so keine langen Transportwege. Außerdem sind sie ohne Aufbereitungsverfahren reaktiver als natürliche Mineralien und haben einen hohen Anteil von Kalziumoxiden und Kalziumhydroxiden. Die Karbonatisierung birgt auch das Potential einer Behandlungsmethode für gefährliche Abfälle, um diese in nicht gefährliche Abfälle umzuwandeln. Dem gegenüber steht, dass die derzeitige und zukünftige Verfügbarkeit von Sekundärrohstoffen ebenso limitiert, wie schwer vorauszusehen ist.

Die Maximalbeladung verschiedener Abfälle mit CO<sub>2</sub> ist abhängig vom Massenanteil verschiedener Oxide und Hydroxide im Rohstoff. In der Praxis wird die modifizierte Steinhour Formel angewendet, um die Maximalbeladung abzuschätzen (Formel 3.42). Sie berechnet aus den Massenanteilen der Spezies in den Abfällen die maximale Beladung an Kohlendioxid die vom Rohstoff aufgenommen werden kann. Experimentell bestimmte Werte werden bei den Sekundärrohstoffen mit E<sub>CO<sub>2</sub></sub> angegeben. (Sanna et al. 2014)

$$\begin{aligned}
 Th_{mCO_2} = & 0,785 \cdot (\%CaO - 0,53 \cdot \%CaCO_3 - 0,7 \cdot \%SO_3) + 1,091 \cdot \%MgO \\
 & + 0,71 \cdot \%Na_2O + 0,486 \cdot (\%K_2O - 0,632 \cdot \%KCl)
 \end{aligned}$$

Formel 3.42

### 3.6.2.1 Flugasche

Flugasche ist ein fester mineralischer Rückstand von Verbrennungen. Aufgrund von seiner feinen Korngröße wird er mit den Rauchgasen vom Verbrennungsprozess ausgetragen. Das mineralische Pulver entsteht vor allem in Wärmekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen und muss dort in der Abgasreinigung abgeschieden werden. Im Allgemeinen besteht Flugasche aus Silizium-, Aluminium-, Eisen- und Kalziumoxiden, kann aber auch Spuren von Magnesium, Schwefel und anderen Elementen enthalten. Flugasche, welche in Steinkohlekraftwerken anfällt, kann vielseitig verwendet werden, während mineralische Abfälle aus anderen Verbrennungsprozessen, unerwünschte Begleitstoffe wie Schermetalle und Dioxine aufweisen können.

Steinkohleflugasche hat eine gewisse puzzolanische Reaktivität und wird deshalb im Bauwesen als Sekundärrohstoff eingesetzt. Schadstofffreie Rückstände finden des Weiteren als Zusatzstoff in Beton und Zement Verwendung. Weitere Anwendungsgebiete sind Boden- und Abfallbehandlung sowie als verschiedene Füllstoffe und Straßenbau. Bei der Verwertung von Flugasche ist es notwendig zu evaluieren, ob das Treibhausgas-Einsparungspotential bei der Nutzung im Rahmen eines CCUS-Prozesses oder der Verwendung als Zusatzstoff im Zement höher ist. (American Coal Ash Association 06/2003)

Für die Karbonatisierung ist Flugasche sehr vorteilhaft, da sie bereits in sehr kleinen Korngrößen 1  $\mu\text{m}$ -1 mm und sehr großen Mengen anfällt. Die weltweite Jahresproduktion von Flugasche allein durch Kohlekraftwerke wird auf 750 Mt pro Jahr geschätzt, wobei nur 50 % davon verwertet werden (Izquierdo und Querol 2012). Flugasche hat im Vergleich zu anderen Sekundärrohstoffen jedoch eine geringe theoretische Maximalbeladung mit Kohlendioxid. Produkte aus der Braunkohle-, Holz- und Ölschieferverbrennung haben in der Regel einen höheren CaO-Anteil als Schwarzkohleaschen, weshalb sie für die Karbonatisierung besser geeignet sind (Sanna et al. 2014). Der Anteil von Aschen mit hohem Kalziumoxidgehalt (>10 % CaO) an der Gesamterzeugung, ist in Europa rund 50 %, was das Potential dieses Rohstoffs unterstreicht. (Ćwik et al. 2018)

Aufgrund der Korngröße und der Reaktivität des Materials ist es möglich direkte Verfahren zur Karbonatisierung anzuwenden. Versuche zeigen, dass bei einer Temperatur von 45 °C und Druck bis 15 bar Beladungen von 18% realistisch sind, wobei der erhöhte Druck eine wichtige Rolle in der Reaktionskinetik spielt (Mazzella et al. 2016). Durch Zugabe von Wasserdampf oder Verwendung feuchter Einsatzstoffe können wirtschaftliche Umsatzraten schon bei niedrigeren Reaktionsbedingungen erreicht werden. (Liu et al. 2018) Am vielversprechendsten sind jedoch indirekte Verfahren und direkte Gas-Flüssig-Verfahren in wässriger oder alkalischer Lösung. Tabelle 2 zeigt beispielhafte Zusammensetzungen, Verfahren und Betriebsbedingungen für die Karbonatisierung von Flugasche. (Sanna et al. 2014)

Direkte Karbonatisierung hilft die Reaktivität der Flugasche und die Eluierbarkeit von giftigen Stoffen zu verringern. Flugasche, welche durch Karbonatisierung behandelt wurde, könnte

deshalb für die Bodenbehandlung eingesetzt oder problemlos deponiert werden. (Ukwattage und Ranjith 2018)

Indirekte Verfahren versprechen wiederum eine bessere Energieeffizienz und Produkte welche vielseitig eingesetzt werden können. Eine Möglichkeit hierfür ist die Extraktion des CaO mit Ammoniumchlorid (NH<sub>4</sub>Cl) und die darauffolgende Karbonatisierung, ähnlich der ÅA-Route. Die Asche wird in einem Aufbereitungsschritt gesiebt, um unverbrannte Rückstände abzuscheiden. Danach muss sie mit Wasser vermischt und zum Auslaugen transportiert werden. Eine NH<sub>4</sub>Cl-Lösung sorgt dafür, dass sich MgO und CaO nach Formel 3.43 und Formel 3.44 lösen. Die Wärme für diesen Schritt kann aus verschiedenen Prozessstufen recycelt werden. Nach einer fest-flüssig Abtrennung können die Ionen in der Lösung direkt mit Rauchgas zu Karbonaten reagieren. Das Lösemittel wird dabei regeneriert und kann wiederverwendet werden. Abbildung 24 zeigt das prinzipielle Prozessschema dieses Verfahrens. Der Extraktionsschritt dieses Prozesses kann durch Zugabe von reiner Salzsäure (HCl) verbessert werden. Die Regeneration von HCl stellt aber eine große Schwierigkeit dar, was sich negativ auf den Energiebedarf und den Chemikalienaufwand auswirkt. Diese Maßnahme verbessert zwar die Effizienz des gesamten Prozesses, erhöht aber die Kosten deutlich. Eine weitere Möglichkeit die Effizienz des Verfahrens zu steigern, ist die Rezirkulation fester Rückstände, was sich jedoch auf die Investitionskosten auswirkt. (Hosseini et al. 2016)

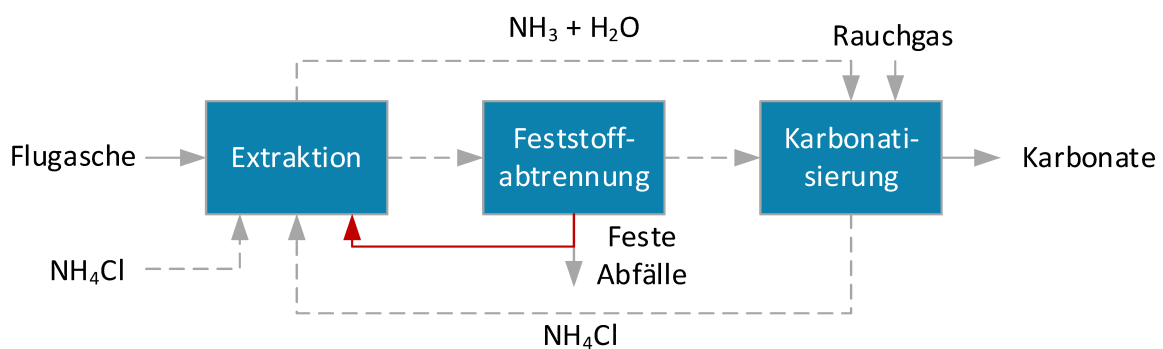
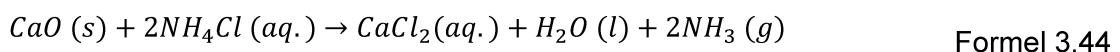
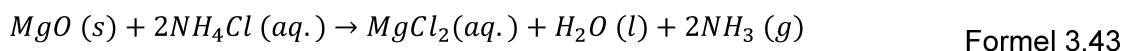


Abbildung 24: Prinzipfließbild eines indirekten Karbonatisierungsverfahrens für Flugasche mit optionaler Rezyklierung des Löserückstandes [- - -Fluidströme (g/l), — Feststoffströme] (Hosseini et al. 2016)

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass durch kleine Änderungen am Extraktionsschritt die festen Rückstände als Zementadditive verwendet werden können. Für die Verwendung als Zementzusatzstoff müssen Grenzwerte für freies CaO und MgO

eingehalten werden. Hierfür ist es notwendig eine mehrstufige Extraktion durchzuführen, bis die benötigte Qualität erreicht wird (Abbildung 25). (Hosseini et al. 2016)

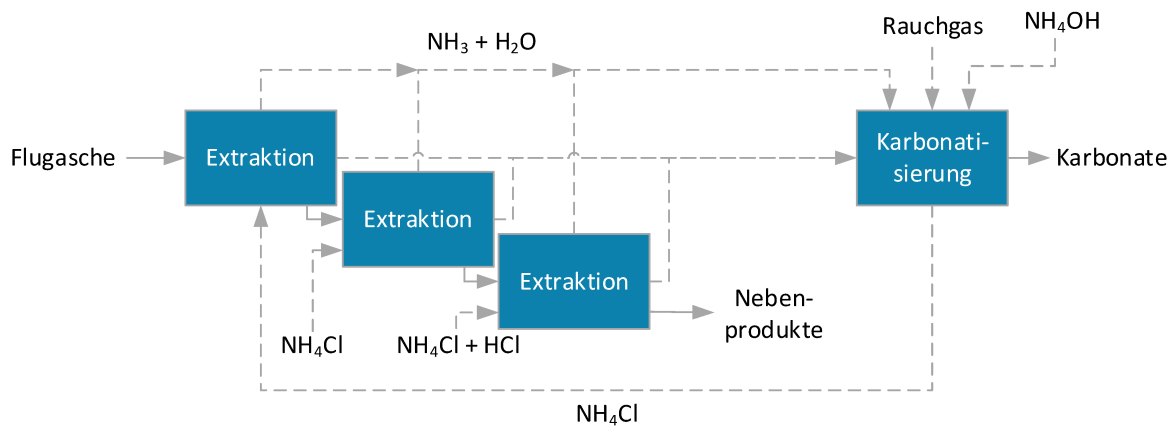


Abbildung 25: Prinzipfließbild eines indirekten Karbonatisierungsverfahrens für Flugasche mit Verwertung der festen Rückstände [- - -Fluidströme (g/l), — Feststoffströme] (Hosseini et al. 2016)

### 3.6.2.2 Schlacken

Schlacken sind Rückstände, welche im Rahmen eines Verbrennungsprozesses entstehen. Sie werden während der Verbrennung über den Erweichungspunkt erhitzt und liegen so nicht mehr als pulverförmige Produkte vor. In vielen Prozessen dienen Schlacken auch als aktive Stoffe, um Verunreinigungen aufzunehmen und Produkte zu reinigen. Der größte Produzent von Schlacken ist die Eisen- und Stahlindustrie und andere metallverarbeitende Industrien. Die Zusammensetzung dieser Abfälle unterscheidet sich vor allem durch die Art der Öfen und deren Einsatzstoffe. (Lundkvist et al. 2012) Schlacken aus der Stahlerzeugung werden derzeit umfassend in der Zementindustrie, im Straßenbau, als Füllstoff, in der Düngemittelindustrie und zur Bodenbehandlung eingesetzt. (Bing et al. 2019)

Ähnlich wie Flugasche zeichnen sich Schlacken durch eine hohe Reaktivität aus, da sie bei hohen Temperaturen entstehen und in der Regel schnell abgekühlt werden. Die Gemeinsamkeiten setzen sich bei den Bestandteilen der Sekundärrohstoffe fort, wobei die Anteile von  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  in Schlacken im Durchschnitt höher sind als in Flugasche, was sie für die Karbonatisierung sehr attraktiv gestaltet. Aufgrund dieser Gemeinsamkeiten sind ebenfalls direkte und indirekte Verfahren für die Karbonatisierung geeignet. Reaktions- und Betriebsbedingungen sind jedoch für jeden Einsatzstoff zu optimieren. Beispiele für Schlacken, welche für die Karbonatisierung geeignet sind, ihre Zusammensetzung und möglichen Verfahren sowie Prozessparameter sind in Tabelle 2 ersichtlich. (Sanna et al. 2014)

Im Rahmen der indirekten Karbonatisierung von Schlacken ist es möglich PCC in großer Reinheit als gewinnbringendes Produkt herzustellen, während das  $\text{CO}_2$  gebunden wird.

Wegen des höheren durchschnittlichen CaO-Gehaltes ist die Verwendung dieser Sekundärrohstoffe für diesen Zweck naheliegend. (Said et al. 2013)

PCC wird als Füllstoff oder Pigment in der Papier- und Plastikindustrie, sowie in pharmazeutischen Bereichen eingesetzt. Derzeit wird es vor allem durch die Kalzinierung von Kalkstein gewonnen. Die Mineralien werden im Ofen zu Kalziumoxid gebrannt (Formel 3.45) und daraufhin mit Wasser gelöscht (Formel 3.46). Das Kalziumhydroxid reagiert daraufhin mit Kohlendioxid zu Kalziumkarbonat (Formel 3.47). Durch diese Verfahrensschritte und definierte Prozessparameter, wird das Produkt gereinigt und seine Eigenschaften wie Korngröße und Kristallstruktur beeinflusst. Aus dem Reaktionsweg des Kalziums ist ersichtlich, dass bei der Karbonatisierung die gleiche Menge an CO<sub>2</sub> aufgenommen wird, wie beim Kalzinieren aus den Rohstoffen freigesetzt wird. Problematisch ist, dass diese Bilanz den Energieaufwand für die Kalzinierung nicht berücksichtigt. Treibhausgasemissionen aus der Verbrennung von Energieträgern und anderen Prozessbereichen gelangen deshalb bei der konventionellen Route dennoch in die Atmosphäre. Schlacken stellen aufgrund ihres hohen CaO-Gehaltes für Prozesse, welche im Idealfall als CO<sub>2</sub>-Senke fungieren, eine potenzielle Sekundärrohstoffquelle für die PCC Produktion dar. Abbildung 26 zeigt die klassische Wertschöpfungskette von PCC und die alternative auf Basis von Sekundärrohstoffen. (Mattila und Zevenhoven 2014)

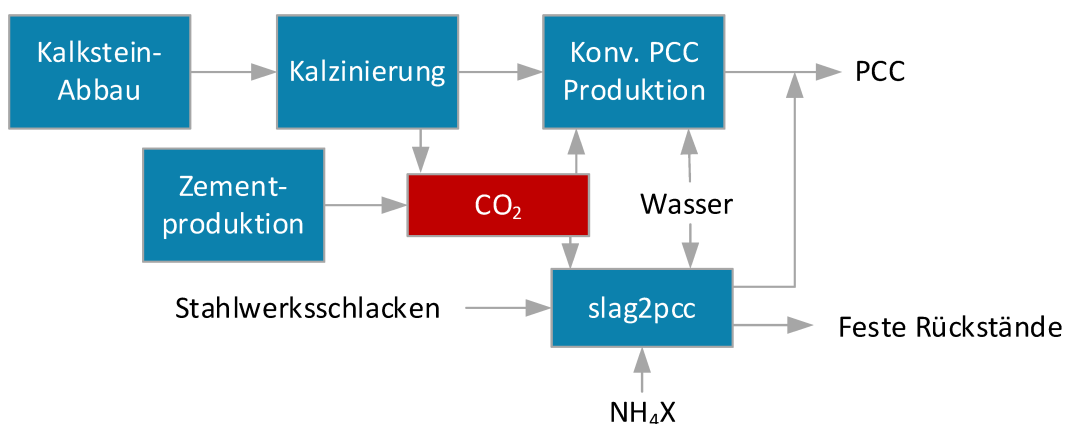
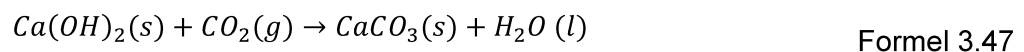
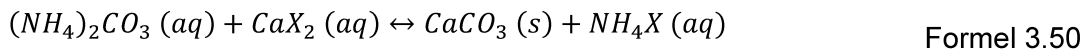
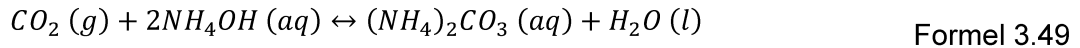
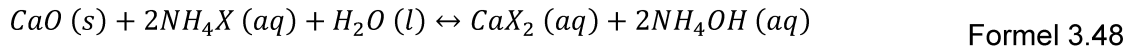


Abbildung 26: Konventionelle PCC-Wertschöpfungskette und ihre Alternative auf Basis von Metallschlacken (Mattila und Zevenhoven 2014)

Im Gegensatz zur klassischen PCC-Herstellung wird für die Produktion auf Basis von Schlacken keine Wärme, sondern Lösungsmittel zur Extraktion des Kalziumoxids verwendet. Dies hat den Vorteil, dass weniger Energie aufgebracht werden muss, wirkt sich jedoch negativ auf den Chemikalienaufwand aus. Formel 3.48 bis Formel 3.50 zeigen die

chemischen Abläufe auf denen slag2PCC-Verfahren beruhen. Erst wird CaO mit einem Ammoniumsalz aus den Rohstoffen gelöst, wobei sich Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) bildet.  $\text{NH}_4\text{OH}$  kann  $\text{CO}_2$  absorbieren und reagiert zu gelösten Karbonaten. Die Karbonationen fallen als Kalziumkarbonat schlussendlich aus der Lösung aus. (Mattila et al. 2014)



Die technische Umsetzung dieser Reaktionen kann unterschiedlich gestaltet werden und wird hauptsächlich durch die Konzentration des Lösungsmittels und das fest/flüssig-Verhältnis bei der Extraktion bestimmt. Vor allem die Probleme der effizienten Lösungsmittelrückgewinnung und der Produktreinigung müssen dabei gelöst werden. Hohe  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentrationen (0,5-1,0 mol/l bei s/l = 100) extrahieren das CaO effizient. Durch diese Maßnahme wird das Trennen des Ammoniumsalzes von den Produkten jedoch erschwert (Mattila und Zevenhoven 2014). Alternativ können unterstöchiometrische  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehalte angewendet werden, wodurch das CaO in mehreren Stufen extrahiert werden muss. Abbildung 27 zeigt beispielhaft, wie ein slag2PCC Prozess realisiert werden könnte. (Mattila et al. 2014)

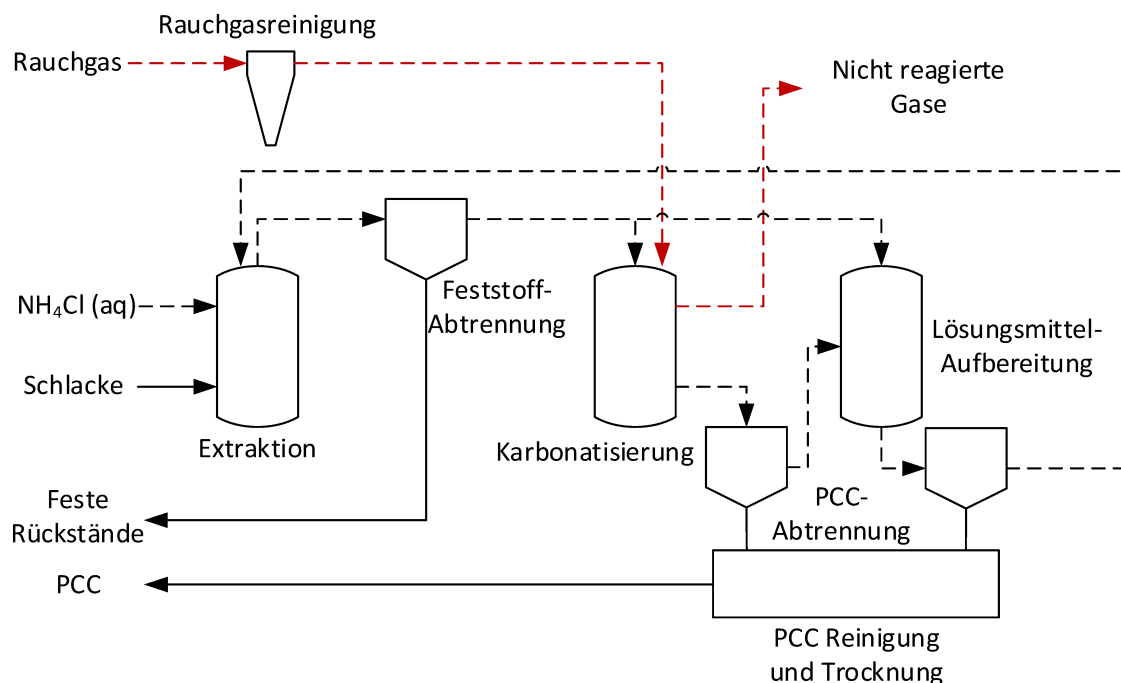


Abbildung 27: Prozessschema eines "slag2pcc" Prozesses mit Lösungsmittelaufbereitung [- - -Fluidströme (g/l), — Feststoffströme, - - - Abgasstrom] (Mattila et al. 2014)

Schlacken haben bei der Verwendung im Rahmen von CCU-Prozessen den Nachteil, dass die Verfügbarkeit geringer ist als von anderen Rohstoffen, wie zum Beispiel Flugasche.

Weltweit würde die die gesamte Menge an Stahlwerksschlacken ausreichen, um jährlich 19.1 Mt CO<sub>2</sub> zu binden. Würde also der Bedarf an PCC gedeckt sein, was nicht garantiert ist, wäre die Verfügbarkeit von Schlacke damit der größte limitierende Faktor. (Mattila und Zevenhoven 2014) Des Weiteren ist die Produktqualität und der damit verbundene Verkaufspreis eine Herausforderung. Um slag2PCC-Prozesse wirtschaftlich zu gestalten, muss das Produkt gewinnbringend Abnehmer am Markt finden.

### 3.6.2.3 Abfälle aus der Zement- und Baustoffindustrie

Im Sinne des Umweltschutzes sollte ein Ziel eines jeden produzierenden Unternehmens sein, die Wertschöpfungskette in einen Wertschöpfungskreislauf überzuführen. Das bedeutet Abfälle während der Produktion, und am Ende des Produktlebenszyklus, soweit es geht zu vermeiden und alle Abfallstoffe wieder der Produktion neuer Produkte zuzuführen. Das Recycling der Produkte ist vor allem für die Baustoffindustrie eine große Herausforderung da die Abfälle meist in großen Mengen, mit großen Transportaufwand anfallen und vergleichsweise wenig Verwendungsmöglichkeiten aufweisen. CCU-Prozesse bieten ein großes Potential, da Abfälle aus der Zementindustrie, wie der Feinanteil von Betonabbruch oder Stäube aus der Zementproduktion, als Einsatzstoffe verwendet werden können.

Abbruchmaterialien bestehen in der Regel aus einem Verbund verschiedener Materialien wie Bewehrungsstahl, Sand, Kies und hydratisierten Zement. Durch Auftrennung der Fraktionen mittels mechanischer Aufbereitungsschritte ist es möglich die Stoffe geeigneten Recyclingrouten zuzuführen. Für den Bewehrungsstahl bedeutet das einfaches Metallrecycling, während die Grobfraktionen von Sand und Kies wieder als Füllstoffe verwendet werden können. Der Feinanteil, welcher vor allem aus Zementresten besteht, hat das Potential einem direkten mineralischen CCU-Prozess zugeführt zu werden um ihn danach als Secondary Cementing Material (SCM) neuen Zementprodukten beizumischen (Abbildung 28). Simulationen zeigen, dass die CCU-Produkte nicht nur Schlacken und Flugasche im Zement ersetzen können, sondern unter Umständen auch positive Eigenschaften auf die Festigkeit des Produktes haben. Das größte Problem bei dieser Art der Anwendung ist die mechanische Aufbereitung, um möglichst reines Zementpulver zu erhalten. Dies ist derzeit nur durch großen Aufwand möglich. (Skocek et al. 2020)

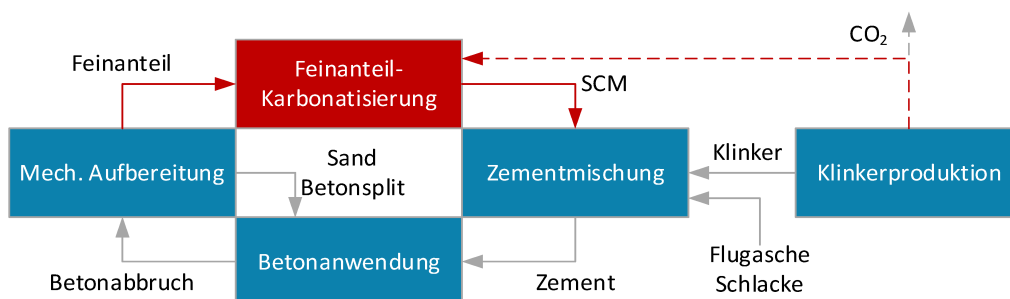


Abbildung 28: Recyclingroute von Betonabbruchmaterialien, Rot: Verbesserungen zum derzeitigen Ablauf (Skocek et al. 2020)

Des Weiteren sind Zementabfälle ebenso wie Schlacken dazu geeignet PCC herzustellen. Abhängig von der Reinheit der Produkte sind diese Verfahren mit Kosten von 110 €/t<sub>PCC</sub> bis 270 €/t<sub>PCC</sub> verbunden, was vergleichbar ist mit dem Kaufpreis von 170 € bis 300 € aus Primärrohstoffen. Abbildung 29 zeigt eine potenzielle Prozessroute in der Zementabfälle für die Produktion von PCC im Rahmen eines Rauchgasentschwefelungsprozesses genutzt werden. Die Kalziumionen werden hierfür mit Wasser unter Kontakt mit reinem CO<sub>2</sub> bei hohem Druck gelöst, um dann bei niedrigem Druck gefällt zu werden. (Katsuyama et al. 2005)

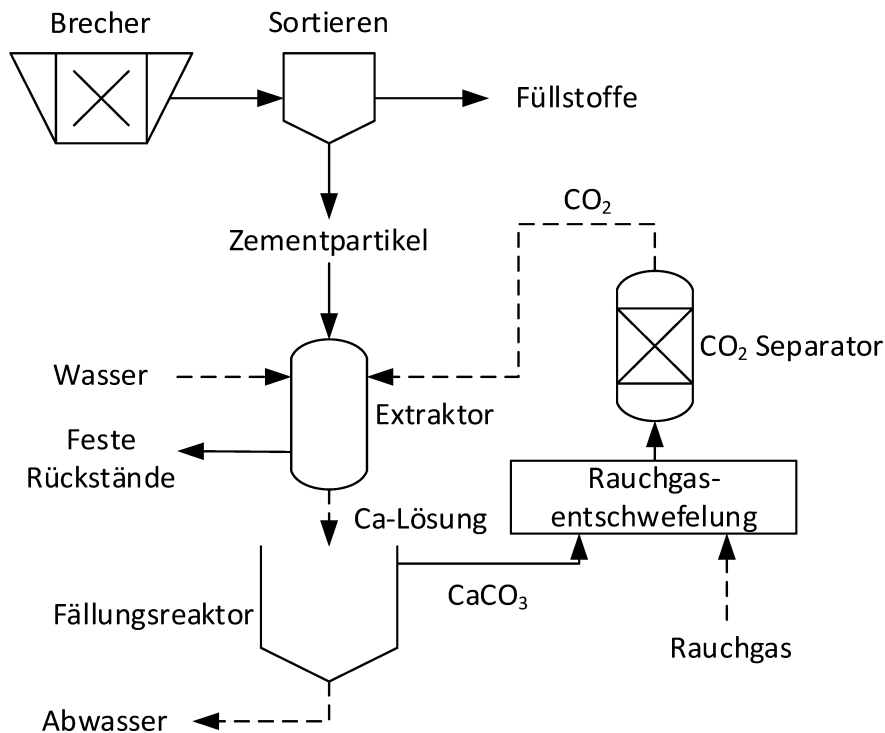


Abbildung 29: Rauchgasentschwefelungsprozess auf Basis von PCC aus Zementabfällen (Katsuyama et al. 2005)

Weitere Abfälle, welche im Rahmen der Wertschöpfungskette von Zement anfallen und für die Karbonatisierung geeignet sind, sind so genannte Zementofen- oder Bypass-Stäube. Diese Abfälle können aufgrund ihrer Verunreinigungen nicht immer als Einsatzstoffe für den Drehrohfen wiederverwendet werden, weshalb sie gut für die Reduktion der Zementemissionen geeignet sind. Theoretisch können Zementstäube 0,4 t CO<sub>2</sub> pro Tonne Staub aufnehmen. Versuche mit direkten Verfahren und reinem CO<sub>2</sub>-Gas erreichen bis zu 80 % dieser Kapazität. Wenn 0,15 t Staub pro Tonne Klinker anfallen können 0,048 - 0,06 t CO<sub>2</sub> je Tonne Produkt eingespart werden. (Huntzinger und Eatmon 2009)

Tabelle 3 zeigt typische Zusammensetzungen, Verfahren und Prozessbedingungen zur Karbonatisierung von Zementabfällen.



### 3.6.2.4 Andere Einsatzstoffe

Neben den bisher angeführten Einsatzstoffen für CCU-Verfahren sind auch andere Sekundärrohstoffe vorstellbar, welche aber aufgrund ihrer geringeren Menge nur für spezielle Fälle geeignet sind. Darunter fallen Aschen aus Müllverbrennungsanlagen, Holzverbrennungsaschen, Bergbaurückstände, alkalische Abfälle aus der Papierindustrie und andere feinkörnige Rückstände mit hohem Kalziumoxid-, und Magnesium-Gehalten. (Sanna et al. 2014)

Für die bereits angesprochenen direkten und indirekten Verfahren müssen die Betriebs- und Reaktionsbedingungen je nach Einsatzstoff optimiert werden. Ebenso steht eine Vielzahl von Lösungsmitteln für die indirekte Verfahren zur Auswahl. Je nach Ausgangsmaterial sind hierfür unter anderem Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ), Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) und Ammoniumacetat ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) geeignet.

Im Allgemeinen können je nach Anwendungsgebiet, viele kalziumoxidhaltigen Sekundärrohstoffe für die Bindung von Kohlendioxid verwendet werden. Voraussetzung dafür sind, eine hohe Verfügbarkeit und Reaktivität der Stoffe, sowie eine wirtschaftliche Gestaltung der Prozesse. Alle hier angeführten Stoffe erfüllen diese Voraussetzungen und können somit in CCU-Prozessen eingesetzt werden.

### 3.6.3 Behandlung gefährlicher Abfälle

Karbonatisierungsverfahren können auch zur Behandlung von gefährlichen Abfällen wirtschaftlich sein, ohne dass Produkte daraus gewonnen werden. Die kritischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Eluierbarkeit von Schadstoffen, werden durch die Reaktion mit  $\text{CO}_2$  behoben und somit die Kosten für die Deponierung verringert. Abfälle, die auf diese Weise behandelt werden können, sind unter anderem Rotschlamm und Phosphorgips. (Gunning 2011)

Rotschlamm entsteht in großen Mengen bei der Aluminiumproduktion im Rahmen des Bayer-Prozess. Hier wird Natronlauge bei hohen Temperaturen verwendet, um Aluminiumhydroxid aus Bauxiterz zu lösen. Der ungelöste Rückstand enthält eine nicht unwesentliche Menge an Eisenverbindungen, was den Schlamm rot färbt. Aufgrund der starken Basizität ( $\text{pH} > 13$ ) und der großen anfallenden Menge, stellt die Entsorgung dieser Abfälle ein großes Problem dar. Die direkte Karbonatisierung ermöglicht es auf günstigem Weg den pH-Wert, des Schlammes zu neutralisieren, wodurch dieser einfacher deponiert werden kann. Bei dieser Rotschlammbehandlung können Verbindungen wie Gips und Kalziumsalze beigemischt werden, um das Karbonatisierungspotential des Stoffes zu erhöhen (Liang et al. 2018). Abbildung 30: Rotschlammbehandlung durch Karbonatisierung mit Aluminiumextraktion (Li et al. 2016) zeigt das Prozessschema eines kontinuierlichen Karbonatisierungsprozesses mit Rotschlamm und Kalkstein. Durch den Prozess wird die chemische Zusammensetzung des Rotschlammes so geändert, dass dieser vor allem aus Kalziumkarbonaten und Kalziumsilikaten besteht. Er erfüllt mit dem verringerten  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt die Anforderungen für die Verwendung als Zusatzstoff in der Zementindustrie. Ein weiterer

Vorteil ist, dass ein Teil der Aluminiumhydroxide aus dem Schlamm extrahiert werden kann und so die Aluminiumausbeute aus den Rohstoffen steigt. (Li et al. 2016)

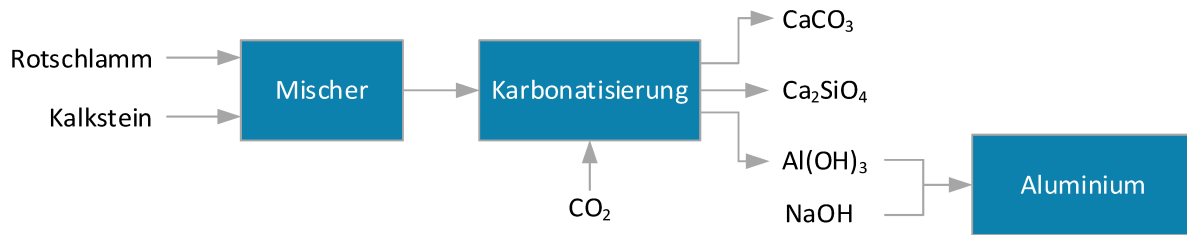


Abbildung 30: Rotschlammbehandlung durch Karbonatisierung mit Aluminiumextraktion (Li et al. 2016)

Phosphorgips fällt in großen Mengen bei der Produktion von Phosphorsäure an. Er kann in kleinen Mengen in der Bauindustrie oder Landwirtschaft eingesetzt werden. 85 % des Abfalls wird jedoch in Deponien eingelagert. Der Grund für die Deponierung sind Verunreinigungen mit leicht radioaktiven Stoffen oder Schwermetalle, welche nicht einfach abgetrennt werden können. Die Karbonatisierung von Phosphorgips bietet eine Möglichkeit das Deponievolumen dieser Abfälle zu verringern und gleichzeitig  $\text{CaCO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als Produkte zu gewinnen. Ammoniumsulfat findet daraufhin Anwendung als Düngemittel oder anderen CCU-Verfahren. Formel 3.51 zeigt die Reaktion, welche bei der direkten Karbonatisierung dargestellt in Abbildung 31 angewendet wird. (Mattila und Zevenhoven 2015)

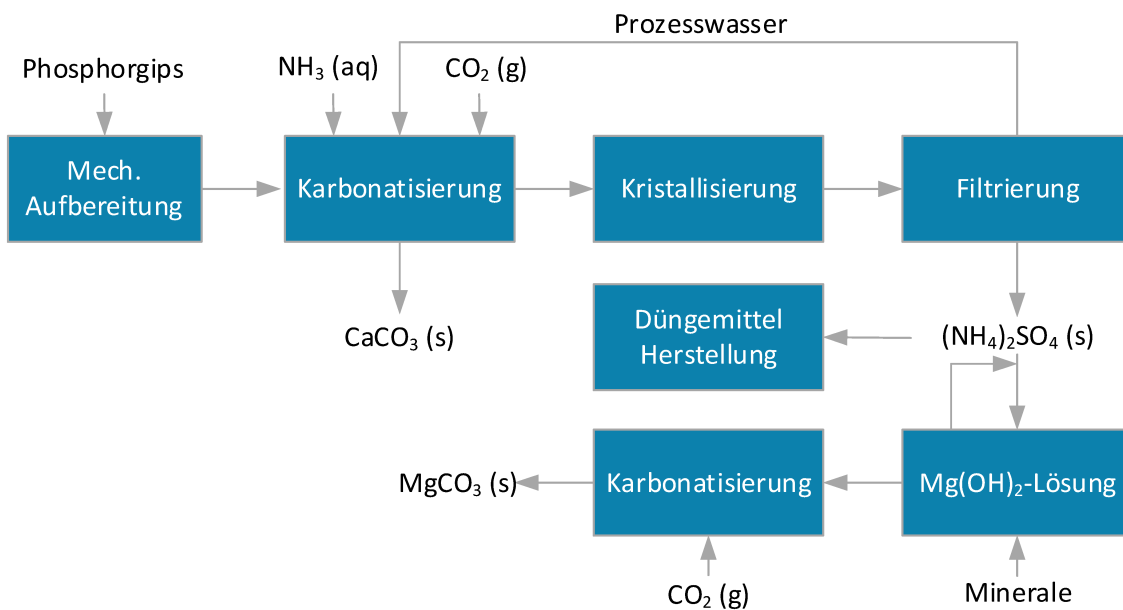
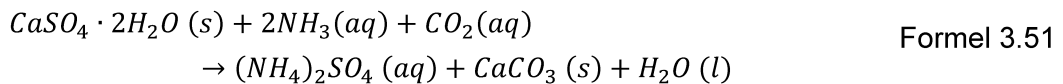


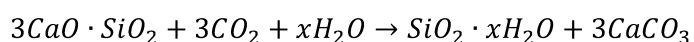
Abbildung 31: Karbonatisierungsverfahren für die Behandlung von Phosphorgips mit Verwertung der Produkte (Mattila und Zevenhoven 2015)

### 3.6.4 Härten von Betonblöcken

Zement kann theoretisch das gesamte Kohlendioxid, welches durch die Kalzinierung der Rohstoffe freigesetzt wird, während seines Lebenszyklus wieder aufnehmen und binden. Das einzige Hindernis dabei ist, dass die Karbonatisierungsreaktion in der Natur zu langsam abläuft und so die theoretische Beladung nicht erreicht wird. Während der Produktion von Zementsteinen bietet sich jedoch die Möglichkeit, den Beton während des Härtens unter erhöhtem Druck und Temperatur mit CO<sub>2</sub> zu behandeln. Die gesamten CO<sub>2</sub>-Emissionen der Produktion von 1 m<sup>3</sup> Zementblock werden dadurch im Idealfall von 419 kg CO<sub>2</sub>-eq auf 292 kg CO<sub>2</sub> eq. verringert. Der Härteprozess wird durch die CO<sub>2</sub>-Behandlung außerdem beschleunigt und höhere Festigkeiten können erreicht werden. Ein wesentlicher Nachteil ist, dass unter bestimmten Bedingungen der Bewehrungsstahl von Stahlbeton durch die CO<sub>2</sub> Behandlung korrodieren kann. (Huang et al. 2019)

Zement ist ein hydraulisches Bindemittel. Das heißt er erhält seine Festigkeit durch eine Reihe von chemischen Reaktionen mit Wasser, was Hydratisierung genannt wird. Die Hydratisierung schreitet so lange voran, wie Feuchtigkeit vorhanden ist, weshalb die maximale Festigkeit des Produktes erst nach längerer Zeit erreicht wird. In der Industrie werden Betonblocks deshalb nach dem Gießen für eine kurze Zeit an der Luft gehärtet. Danach werden sie in einem Ofen für mehrere Stunden in Kontakt mit Wasserdampf bei 60-90 °C behandelt. Mit einem letzten Trocknungsschritt dauert das Aushärten von Betonsteinen so bis zu 24 Stunden. Dieser Prozess kann beschleunigt werden, indem die Wasserdampfhärtung bei erhöhtem Druck (5-12 bar) und höheren Temperaturen (150-190 °C) in einem Autoklav durchgeführt wird. Diese Maßnahme wirkt sich jedoch negativ auf die Energiebilanz aus. (Koski 1992)

Bei Härteverfahren mit CO<sub>2</sub> werden die Steine nach dem Gießen und vorhergehenden atmosphärischen Härten unter 1,5 bar Druck mit CO<sub>2</sub> behandelt. Hier wird vor allem reines CO<sub>2</sub> eingesetzt, da Versuche mit Rauchgas zu niedrigeren Umsätzen und zu höheren benötigten Drucken führen. Zementblöcke können so ca. 8 % ihres Eigengewichts an Kohlendioxid aufnehmen. Dieses Verfahren hat zum Vorteil, dass die Festigkeit, Dichte und Widerstandsfähigkeit der Blöcke erhöht wird. Außerdem ist der direkte Energiebedarf niedriger als bei der Behandlung mit Wasserdampf. Eine Herausforderung ist, dass das Wasser in den Betonsteinen, während der Karbonatisierung an die Oberfläche der Steine dringt und dort die Porendiffusion des Gases behindert. Aus diesem Grund wird die Feuchtigkeit des Gasstroms während des Prozesses gemessen und auf eine relative Feuchte von 50-55 % reguliert. (Abbildung 32). Dieser Luftfeuchtigkeitsbereich wird benötigt, da das CO<sub>2</sub> erst mit Wasser Karbonationen bildet, bevor es mit Kalzium reagiert. (Rostami et al. 2012) Die Karbonatisierung der Betonsteine erfolgt in Summe nach der Formel 3.52. (M. Khan et al. 2018)



Formel 3.52

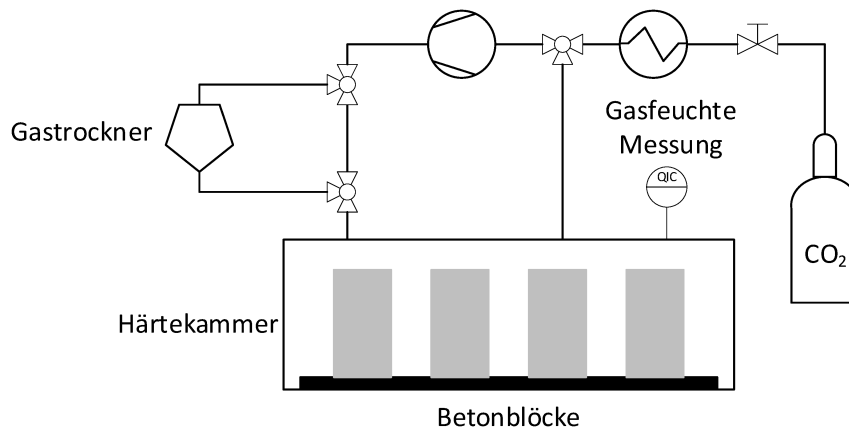


Abbildung 32: Verfahrensprinzip einer dynamischen CO<sub>2</sub>-Betonhärtekammer (El-Hassan und Shao 2014)

### 3.7 Derzeitige Projekte

Die verschiedenen Möglichkeiten der Karbonatisierung befinden sich derzeit in unterschiedlichen Entwicklungsstadien, von Reaktoren im Labormaßstab bis zu Anlagen für die industrielle Anwendung.

Am weitesten fortgeschritten ist die britische Firma Carbon8 Systems. Sie lizenziert ein Verfahren namens „Accelerated Carbonation Technology“. Das Verfahren nutzt unterschiedliche industrielle Abfälle wie Flugasche, Schlacke und Stäube für die direkte Karbonatisierung. Laut eigenen Angaben erreichen sie CO<sub>2</sub>-Beladungen von 5-30 % je nach Rohstoff und Zusammensetzung. Die pelletierten Produkte können im Einzelfall als Düngemittel angewendet werden, finden in der Regel aber als Füllstoffe Anwendung. Der sogenannte CO<sub>2</sub>n-teiner<sup>®</sup> ist eines der wenigen bereits in der Industrie verwendeten Verfahren und wird derzeit an einem Standort in Toronto und drei Zementwerken in England eingesetzt. (Carbon8 Systems 2020)

„Carbon Capture Machine“ ist ein Team der schottischen Universität von Aberdeen, das den Prototypen eines industriellen indirekten Karbonatisierungsverfahrens entwickelt hat. Das Verfahren benutzt das CO<sub>2</sub>, um reines Kalziumkarbonat oder Magnesiumkarbonat herzustellen. Derzeit werden Investoren für erste Anlagen gesucht. Das Verfahren findet noch keine praktische Anwendung. (Carbon Capture Machine 2020)

Die französische Firma „FastCarb“ und das von der Europäischen Union unterstützten ReCO<sub>2</sub>de Projekt beschäftigen sich mit der Verwertung von Betonabfällen. Der Entwicklungsfortschritt dieser Projekte liegt aber hinter den vorher genannten Verfahren. (Fast Carb 2020)

Tabelle 1: Gegenüberstellung verschiedener Primärrohstoffe, deren Eigenschaften und Prozessparameter für Karbonatisierungsverfahren

Primärrohstoffe	Eigenschaften	Vorteile	Nachteile	Verfahren	LCA
<b>Magnesiumsilikate</b>					
Serpentin [Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ]	SiO <sub>2</sub> : 39-42 % MgO: 34-40 % ρ: 2,5-2,8 g/cm <sup>3</sup> R <sub>CO2</sub> : 2,8-3,3 t/t CO <sub>2</sub> φ <sub>CO2</sub> : 55-90 %	- Mengenpotential - In-situ und ex-situ - Deponierung - weicher als Olivin	- Abbau - Aufbereitung - Wärmebehandlung - Reaktivität - Umsatzraten - Transport - Produktqualität	<b>Direkt - NETL</b> Reines CO <sub>2</sub> T = 185 °C p <sub>CO2</sub> = 150 atm p <sub>H2O</sub> = 6,5 atm <b>Indirekt - ÅA (g/s)</b> Extraktion: T = 400 - 440 °C, p = 1 bar Fällung: T < 100 °C, p = 1 bar Karbonatisierung: T = 500 °C, p = 20 bar	<b>Aufbereitung und Transport (100 km)</b> CO <sub>2</sub> -Emissionen: 10-15 kg/t Gestein Kosten: 5-15€/t Gestein Energiebedarf: ~15 kWh/t Gestein Korngröße < 75 µm <b>Karbonatisierung</b> <b>Direkt - NETL</b> Energiebedarf: 3,4 GJ/t CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> -Equivalent: 683 kg/t CO <sub>2</sub> <b>Indirekt - ÅA (g/s)</b> Energiebedarf: 3,6 GJ/t CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> -Equivalent: 517 kg/t CO <sub>2</sub> Kosten: 50-200 €/t CO <sub>2</sub>
Olivin [Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ]	SiO <sub>2</sub> : 38-45 % MgO: 43-46 % ρ: 2,8-3,3 g/cm <sup>3</sup> R <sub>CO2</sub> : 1,9-2,4 t/t CO <sub>2</sub> φ <sub>CO2</sub> : 70-90 %	- Mengenpotential - In-situ und ex-situ - Deponierung - keine Wärmebehandlung - MgO Anteil - Reaktivität	- Abbau - Aufbereitung - Reaktivität - Umsatzraten - Transport	<b>Indirekt - ÅA (g/l)</b> Extraktion: T = 400 - 440 °C, p = 1 bar Lösung: T < 100 °C, p = 1 bar Karbonatisierung (Aq.): T = < 100 °C <b>pH-Swing</b>	
Quellen	(Di Lorenzo et al. 2018; GOFF und LACKNER 1998; Huijgen et al. 2006; Nduagu et al. 2012; Zevenhoven et al. 2016)				
<b>Kalziumsilikate</b>					
Wollastonit [CaSiO <sub>3</sub> ]	SiO <sub>2</sub> : 47-55 % CaO: 26-40 % ρ: 2,9-3,0 g/cm <sup>3</sup> R <sub>CO2</sub> : ~3,6 t/t CO <sub>2</sub>	- keine Wärmebehandlung - Reaktivität - Produktbedarf	- CaO Anteil - Forschung - Verfügbarkeit	<b>Direkt - NETL</b> <b>pH-Swing</b> <b>Direkt mit Katalysator</b>	Kosten: ~90 €/t CO <sub>2</sub>
Quellen	(Wu et al. 2001; Sanna et al. 2014)				

Tabelle 2: Gegenüberstellung von Flugaschen und Schlacken, deren Eigenschaften und Prozessparameter für Karbonatisierungsverfahren

Sekundärrohstoffe	Eigenschaften	Vorteile	Nachteile	Verfahren	LCA
<b>Flugasche</b>					
	SiO <sub>2</sub> : 22-72 % CaO: 2-25 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 8-27 % MgO: 0,7-5 % ρ: 2,0-2,8 g/cm <sup>3</sup> Th <sub>mCO<sub>2</sub></sub> : 6-50 % E <sub>CO<sub>2</sub></sub> : 5-30 %	- Transportaufwand - Korngröße - Reaktivität - Abfallbehandlung <b>Schwarzkohle</b> - Mengenpotential <b>Braunkohle, MVA</b> - CaO Anteil	<b>Schwarzkohle</b> - geringe Kapazität <b>Braunkohle, MVA</b> - Begleitstoffe	<b>Direkt - Wasserdampf</b> T = 160-290 °C, 20% H <sub>2</sub> O p = 1-6 bar CO <sub>2</sub> <b>Direkt - Wasserdampf</b> T = 75-100 °C, 20% H <sub>2</sub> O p = 1-6 bar CO <sub>2</sub> <b>Indirekt - NH<sub>4</sub>Cl</b> T = 60 °C p = 1 bar	<b>Direkt</b> Kosten: 9-16 €/t CO <sub>2</sub> bei einer Kapazität von 0,1-0,2 tCO <sub>2</sub> /t FA <b>Indirekt - NH<sub>4</sub>Cl</b> Kosten: 75-125 €/t CO <sub>2</sub> Mit Reststoffverwertung Kosten: ~750 €/t CO <sub>2</sub>
Quellen	(Ćwik et al. 2018; Mayoral et al. 2013; Sanna et al. 2014; Šešlija et al. 2016)				
<b>Schlacken</b>					
Hochofenschlacke	SiO <sub>2</sub> : 33-40 % CaO: 15-42 % MgO: 5-11 % ρ: 2,0-2,5 g/cm <sup>3</sup> Th <sub>mCO<sub>2</sub></sub> : 20-44 % E <sub>CO<sub>2</sub></sub> : 25 %	- CaO Anteil - Maximalbeladung - Mengenpotential - Produktpotential - Transportaufwand - Abfallbehandlung	- Bedarf - mech. Aufbereitung - Verfügbarkeit <b>PCC:</b> - Chemikalienaufwand - Kosten	<b>Direkt - Wasserdampf</b> <b>Direkt - NETL</b> <b>Indirekt - NH<sub>4</sub>Cl - PCC</b> Extraktion: T = 80 °C, p = 1 bar Karbonatisierung: 13 % CO <sub>2</sub> c <sub>(NH<sub>4</sub>Cl)</sub> = 0,5-1,0 mol/L bei 100 s/l Verhältnis	<b>Direkt</b> Kosten: ~77 €/t CO <sub>2</sub> <b>Indirekt - NH<sub>4</sub>Cl - PCC</b> Kosten: 75-125 €/t CO <sub>2</sub> ohne chem. Reg: 500-4000 €/t CO <sub>2</sub> Energiebedarf: 0,2-1,1 GJ/t CO <sub>2</sub>
Stahlwerksschlacke	SiO <sub>2</sub> : 8-19 % CaO: 25-56 % MgO: 2-19% ρ: 3,1-3,6 g/cm <sup>3</sup> Th <sub>mCO<sub>2</sub></sub> : 24-52 % E <sub>CO<sub>2</sub></sub> : 9-30 %				
Quellen	(Bing et al. 2019; Huijgen et al. 2006; Mattila et al. 2014; Puertas et al. 2014; Sanna et al. 2014)				

Tabelle 3: Gegenüberstellung von Abfällen der Zementindustrie, deren Eigenschaften und Prozessparameter für Karbonatisierungsverfahren

Sekundärrohstoffe	Eigenschaften	Vorteile	Nachteile	Verfahren	LCA
<b>Zementabfälle</b>					
Betonfeinanteil Zementabfall	SiO <sub>2</sub> : 15-20 % CaO: 25-63 % MgO: 0,3-2 % Th <sub>mCO2</sub> : ~20 % E <sub>CO2</sub> : 1,6-17 %	- CaO Anteil - Mengenpotential - Produktpotential (SCM, PCC) - Abfallverwertung	- Aufbereitung - Transport	<b>Direkt - H<sub>2</sub>O - SCM</b> T = 20 °C, 8 bar T = 80 °C, 8 bar <b>Direkt - NETL</b> <b>Indirekt - H<sub>2</sub>O - PCC</b> CO <sub>2</sub> : Rein (Amminwäscher) Extraktion: T = 50 °C, p <sub>CO2</sub> =1-30 bar s/l = 0,03 Fällung: T = 70 °C, p <sub>CO2</sub> =1 bar	<b>Indirekt - H<sub>2</sub>O - PCC</b> <b>Kosten:</b> Entschwefelung: 114 € / t CaCO <sub>3</sub> Ultrarein: 270 € / t CaCO <sub>3</sub>
Zementofenstäube (CKD)	SiO <sub>2</sub> : 11-16 % CaO: 34-48 % MgO: 1-1,5 % Th <sub>mCO2</sub> : 10-30 % E <sub>CO2</sub> : 8-18 %	- CaO Anteil - Mengenpotential - Transport - Produktpotential (SCM, PCC) -Aufbereitung	CKD: - CO <sub>2</sub> Kapazität	<b>Direkt - Wasserdampf</b> T = 20 - 80 °C, p = 1-8 bar <b>Direkt - NETL</b> <b>Indirekt - H<sub>2</sub>O</b> <b>Indirekt - NH<sub>4</sub>Cl</b>	
Bypass-Stäube (CBD)	SiO <sub>2</sub> : ~7 % CaO: ~60 % MgO: ~1 % Th <sub>mCO2</sub> : 50 % E <sub>CO2</sub> : 25 %				
Quellen	(El-Attar et al. 2017; Huntzinger et al. 2009; Katsuyama et al. 2005; Sanna et al. 2014)				

## 4 Experimentelle Ermittlung des Rohstoffpotentials im Wietersdorfer Zementwerk

Am Wietersdorfer Standort der W&P Zementwerke sind mit Bypass-Staub aus der Zementproduktion, Rostasche aus der Biomasseverbrennung und Flugasche aus der Verbrennung von Papierfaserschlamm und Biomasse bereits Rohstoffe vorhanden, welche als Einsatzstoffe für Karbonatisierungsverfahren geeignet sind. Die chemische Zusammensetzung der Materialien und ihr theoretisches Karbonatisierungspotential nach Formel 3.42 sind in Tabelle 4 dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die Flugasche aus der Papier- und Biomasseverbrennung, im Vergleich zu anderen Flugaschequellen, einen außerordentlich hohen Kalziumoxidanteil aufweist. Aus diesem Grund hat dieser Rohstoff mit 45,10 % die größte theoretische Maximalbeladung mit Kohlendioxid und kann neben den direkten Verfahren auch für die Produktion von PCC eingesetzt werden. Der Bypass-Staub aus dem Zementprozess weist hingegen einen niedrigeren CaO-Anteil auf, erreicht jedoch mit 37,01 % ein ähnliches CO<sub>2</sub> Aufnahmepotential, da das Kaliumoxid im Material ebenfalls zur Bindung des Treibhausgases beiträgt. Rostasche hat aufgrund der niedrigen CaO, MgO und K<sub>2</sub>O Gehalte mit 22,06 % die geringste theoretische Maximalbeladung von CO<sub>2</sub> ist aber dennoch für die Karbonatisierung geeignet.

Tabelle 4: Zusammensetzung der verfügbaren Sekundärrohstoffe des W&P Zementwerkes und ihr theoretisches Karbonatisierungspotential nach Formel 3.42

Rohstoffe	Bypass-Staub	Flugasche	Rostasche
	[wt %]	[wt %]	[wt %]
Feuchte	0,00	0,00	23,30
Glvt.	12,13	11,97	20,42
SiO <sub>2</sub>	5,80	17,41	36,86
CaO	35,39	55,43	19,67
CaO-Frei	-	12,80	1,23
MgO	0,62	1,48	4,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96	10,81	8,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,65	0,68	3,57
MnO	0,07	0,18	0,42
Na <sub>2</sub> O	1,87	0,00	0,75
K <sub>2</sub> O	19,87	0,54	3,35
SO <sub>3</sub>	4,42	0,52	0,51
CO <sub>2</sub> anorg.	nicht best.	11,40	10,10
TOC	nicht best.	0,13	6,84
Cl	14,77	0,08	0,05
Th <sub>CO2</sub>	37,01 %	45,10 %	22,06 %

Durch direkte Karbonatisierungsversuche in einem als Batch-Reaktor betriebenen Autoklaven lassen sich die Karbonatisierungspotentiale der Rohstoffe ermitteln. Mit den Erkenntnissen wird evaluiert welche praktische CO<sub>2</sub>-Aufnahme durch die Rohstoffe möglich ist und wie diese im Vergleich zu den theoretischen Potentialen abschneiden.



## 4.1 Versuchsbeschreibung

Im Folgenden ist der Versuchsablauf, die analytischen Methoden und die Auswertung für die Karbonatisierungsversuche beschrieben.

### Direkte Karbonatisierung im Batch Reaktor

In einem als Batch-Reaktor betriebenen Autoklaven werden die Einflüsse der Rohstoffzusammensetzung, Verweilzeit (0,5-2 h) und CO<sub>2</sub>-Partialdruck (10-40 bar) auf die direkte Karbonatisierung ermittelt.

Die mineralischen Einsatzstoffe werden in einem definierten fest/flüssig-Verhältnis (100 g/L) mit hochreinem, destilliertem Wasser vermischt und im Druckreaktor aufgegeben. Ein mechanischer Rührer (900 RPM) sorgt für eine gleichmäßige Verteilung der Feststoffpartikel in der Dispersion. Nach dem Verschließen wird der Reaktorinnenraum auf die Betriebstemperatur (70 °C) erwärmt. Wenn die gewünschte Temperatur eingestellt ist, wird der Druck des Reaktors durch Einleiten von reinem Kohlendioxid auf Reaktionsbedingungen angehoben. Während des Versuches wird der Druckabfall im System mit Hilfe eines Sensors über die Zeit festgehalten, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 33 dargestellt.

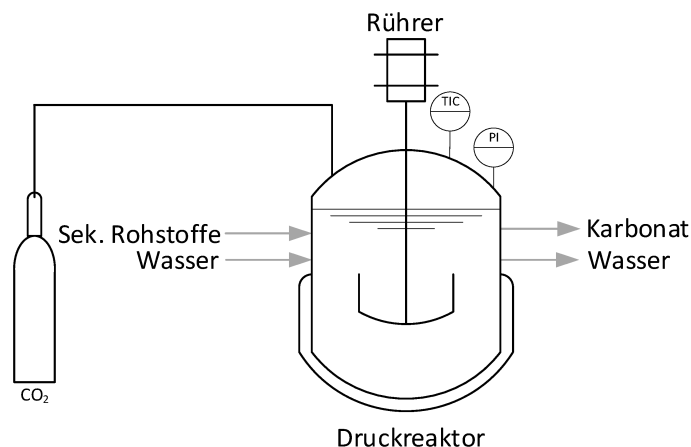


Abbildung 33: Versuchsaufbau für die direkte Karbonatisierung im beheizten Druckreaktor

Der Reaktor entspricht im Idealfall einem anisobaren, isothermen System in dem der Druck aufgrund der Absorption und Dissoziation von CO<sub>2</sub> in der Flüssigkeit sowie der Karbonatisierung abfällt ( $\Delta p_{\text{gesamt}}$ ). Wird der Versuch mit reinem Wasser, ohne Mineralien, durchgeführt ist es möglich den Druckabfall, aufgrund der Absorption in der Flüssigkeit zu ermitteln ( $\Delta p_{\text{Absorption}}$ ). Die Differenz dieser Werte im Karbonatisierungsversuch entspricht der Druckänderung aufgrund der Karbonatisierung ( $\Delta p_{\text{Karb.}}$ ). In der Realität müssen zusätzlich Druckschwankungen durch steigende Temperaturen im Reaktor berücksichtigt werden. (Montes-Hernandez et al. 2009)

$$\Delta p_{\text{Gesamt}} = \Delta p_{\text{Karb.}} + \Delta p_{\text{Absorption}} \text{ [bar, Pa]}$$

Formel 4.1

## 4.2 Analytik

Die Korngrößenverteilung der unbehandelten Einsatzstoffe wird durch eine Siebanalyse ermittelt. In diesem Schritt wird auch die Korngrößenfraktion  $<90 \mu\text{m}$  erzeugt welche bei den Versuchen eingesetzt wird. Das gebundene  $\text{CO}_2$  wird sowohl bei den unbehandelten Rohstoffen als auch nach der Karbonatisierung durch eine thermogravimetrische Analyse (TGA) ermittelt.

### 4.2.1 Siebanalyse

Die Korngröße der Einsatzmaterialien hat sowohl auf die Reaktionskinetik als auch auf die Umsätze der Karbonatisierung einen wesentlichen Einfluss. Aus diesem Grund werden durch Siebanalysen nach DIN 66165-1 die Korngrößenverteilungen der mineralischen Rohstoffe bestimmt. Die Analyse wird in einem Siebturm mit Hilfe der Siebmaschine AS200Digit der Firma Retsch durchgeführt. Nach dem Sieben werden die Rückstandsmengen durch Wiegen auf einer Waage (Kern PCB,  $d \pm 0,1 \text{ g}$ ) ermittelt. Abbildung 34 zeigt die Maschenweiten der Siebe, welche im Rahmen der Analyse verwendet werden.

Bei der Karbonatisierung werden die Flug-, und Rostasche sowie der Bypass-Staub mit einer Korngröße von maximal  $90 \mu\text{m}$  aufgegeben. Der Anteil dieser Korngrößenfraktion im Zementabbruch ist zu gering, um nennenswerte Mengen an Material ohne Zerkleinerung zu erhalten. Aus diesem Grund wird der Zementfeinanteil mit einer Korngröße von bis zu  $125 \mu\text{m}$  eingesetzt. Diese Fraktionen werden ebenfalls durch Siebung in der Siebmaschine abgetrennt.

Die Rostasche weist einen Feuchtegehalt von rund 25 % auf. Für die Analyse ist dieser Umstand problematisch, da durch die Agglomeration der Partikel die Siebe mit niedrigen Maschenweiten verstopfen. Zur Abhilfe wird die Rostasche vor der Siebanalyse für 24 Stunden bei  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank getrocknet.

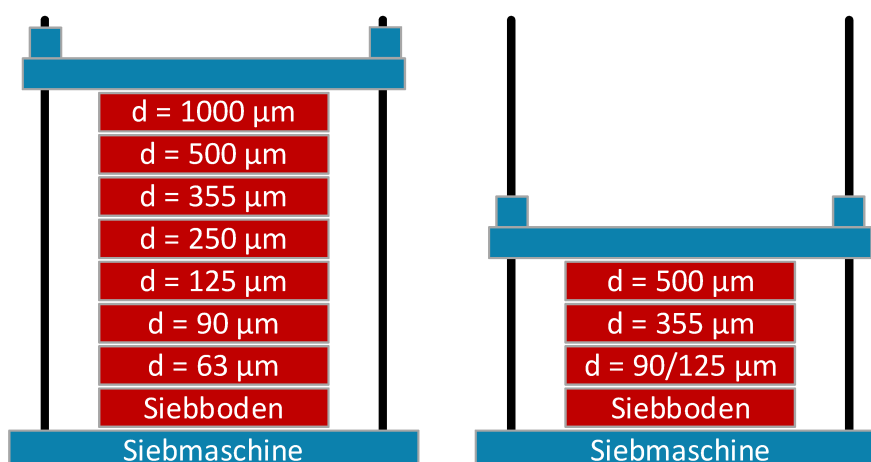
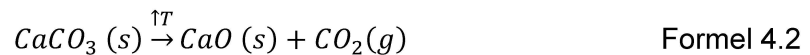


Abbildung 34: Siebturm und Siebmaschine für die Korngrößenanalyse nach DIN 3310-1 (links) und Aufbau zur Absiebung des Feinanteils (rechts)

## 4.2.2 TGA - Thermogravimetrische Analyse

Das chemisch gebundene CO<sub>2</sub> in den Proben wird durch eine thermogravimetrische Analyse bestimmt. Diese Analyse basiert auf dem Prinzip, dass sich Karbonate in einem Temperaturbereich von 500-850 °C nach Formel 4.2 vollständig in Metalloxide und CO<sub>2</sub> zersetzen. Durch die Masseänderungen der Feststoffe in diesem Temperaturbereich kann auf das vollständig ausgetriebene Gas und somit auf den CO<sub>2</sub>-Anteil der Proben geschlossen werden. Neben der Masseänderung der Proben wird auch das Abgas bei der Analyse auf CO<sub>2</sub> untersucht.



Die Proben werden unter Luftatmosphäre auf 1100 °C mit einer Heizrate von 20 °C/min aufgeheizt und anschließend 15 min auf 1100 °C gehalten. Der Volumenstrom der Luft wird auf 40 mL/min eingestellt. Die Einwaage der Probe beträgt jeweils 10 mg.

Wegen eines Thermoelementbruchs am DSC-Probenträger wird ebenfalls ein DTA-Probenträger für die Analyse eingesetzt. Die Analyse von karbonatisiertem Bypass-Staub mit beiden Probenträgern zeigt keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Massenänderungen (Abbildung 35). Die Daten der Differentialthermoanalyse verschieben sich jedoch aufgrund der Unterschiede der Tiegel und der größeren Einwaage von etwa 20 mg in Richtung höherer Temperaturen.

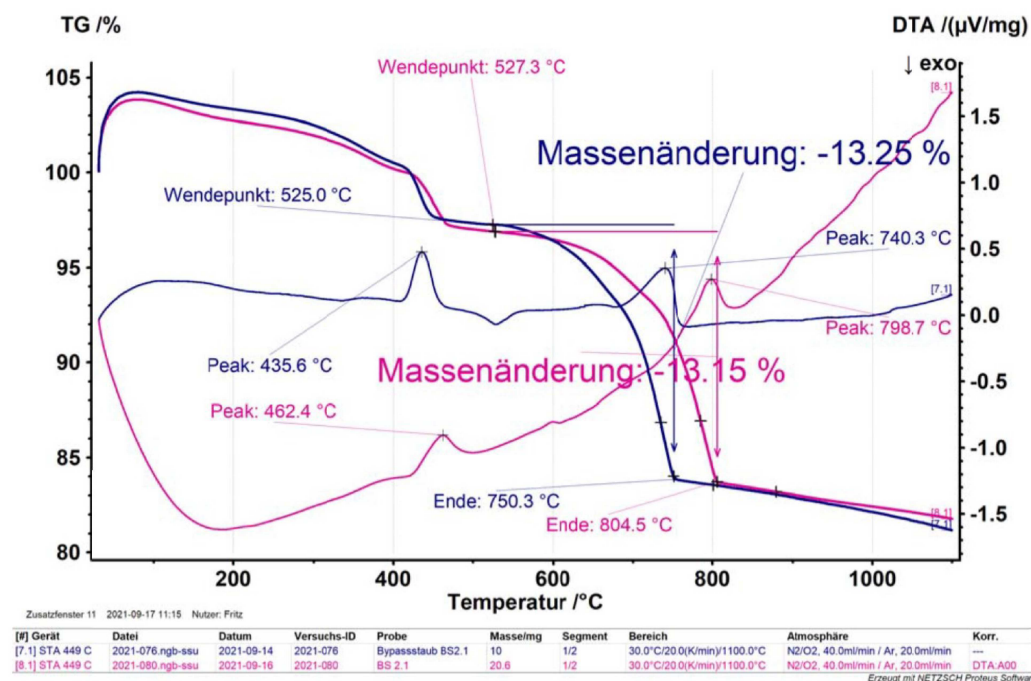


Abbildung 35: Vergleich der Probenträger DSC (Blau) und DTA (Rosa) bei der Analyse von Bypass-Staub

Als Thermowaage wird eine STA 449C Jupiter der Firma Netzsch verwendet. Die Gasanalyse erfolgt über ein gekoppeltes FTIR-System der Firma Bruker.

## 4.3 Auswertung

Im Folgenden sind die Rechenschritte für die Auswertung der Messergebnisse beschrieben. Die Auswertung wird beispielhaft mit den Messergebnissen der Flugasche von Norske Skog durchgeführt. Die vollständigen Messpunkte und Rechenergebnisse aller Rohstoffe sind im Anhang (Tabelle 13 bis Tabelle 18 und Abbildung 48 bis Abbildung 62) festgehalten.

### 4.3.1 Partikelgrößenverteilung

Für die Auswertung der Siebanalyse werden die Massen der Rückstände auf den einzelnen Sieben und im Siebboden durch Wiegen ermittelt. Die Summe der gewogenen Rückstände bildet die Auswaage.

$$m_{\text{Auswaage}} = \sum_{i=1}^n m_i \text{ [g]} \quad \text{Formel 4.3}$$

$$m_{\text{Auswaage,FA}} = 0,1 + 10,4 + 23,4 + 53,3 + 2,7 + 7,9 + 1,2$$

$$m_{\text{Auswaage,FA}} = 99,0 \text{ g}$$

Aus der Differenz der Aus-, und der Einwaage lässt sich der Siebverlust berechnen. Dieser sollte für eine korrekte Siebanalyse nicht mehr als ein Prozent der Einwaage betragen.

$$\text{Ver.} = \frac{m_{\text{Einwaage}} - m_{\text{Auswaage}}}{m_{\text{Einwaage}}} \cdot 100 \text{ [%]} \quad \text{Formel 4.4}$$

$$\text{Ver.} = \frac{99,7 \text{ [g]} - 99,0 \text{ [g]}}{99,7 \text{ [g]}} \cdot 100 \text{ [%]}$$

$$\text{Ver.} = 0,7 \text{ \%} < 1 \text{ \%}$$

Liegt der Siebverlust im vertretbaren Bereich, wird die Häufigkeitsverteilung und die Summenverteilung der Korngröße berechnet. Die folgenden Rechenschritte werden am Beispiel des Siebes mit einer Maschenweite von 125 µm und somit dem Korngrößenbereich von 125 µm bis 250 µm durchgeführt.

Zunächst wird der Massenanteil des Rückstandes auf dem Sieb an der gesamten Auswaage berechnet. Dieser gibt Auskunft welcher Anteil des Gutes die jeweilige Korngröße aufweist.

$$w_{\Delta d} = \frac{m_{\Delta d}}{m_{\text{Auswaage}}} \text{ [-]} \quad \text{Formel 4.5}$$

$$w_{125-250} = \frac{53,3 \text{ [g]}}{99,0 \text{ [g]}}$$

$$w_{125-250} = 0,538 \text{ [-]}$$

Der Durchgang eines Siebes ist jener Anteil des Siebgutes, welcher eine kleinere Korngröße als die Maschenweite des betrachteten Siebes aufweist. Er wird aus den Massenanteilen aller Siebe berechnet, welche eine kleinere Maschenweite als das betrachtete Sieb haben.

$$D_{125} = w_{0-63} + w_{63-90} + w_{90-125} [-] \quad \text{Formel 4.6}$$

$$D_{125} = 0,012 + 0,080 + 0,027$$

$$D_{125} = 0,119 [-]$$

Der Rückhalt ist hingegen jener Anteil des Gutes, welcher durch das betrachtete Sieb nicht durchfällt. Definitionsgemäß ergänzen sich Durchgang und Rückhalt eines jeden Siebes auf 100 %.

$$R_d + D_d = 1 [-] \quad \text{Formel 4.7}$$

$$R_{125} = 1 - 0,119$$

$$R_{125} = 0,881 [-]$$

Der Durchgang der jeweiligen Siebe entspricht der Summenverteilung der Partikelkorngröße und somit dem Integral der Häufigkeitsverteilung.

Damit unabhängig von der Kornklassenbreite die Häufigkeit der einzelnen Kornklassen dargestellt wird, muss die relative Häufigkeit durch die Kornklassenbreite dividiert werden, um die Häufigkeitsdichtefunktion zu erhalten.

$$D_{(x)} = \int_{x=0}^d q_{(x)} dx \rightarrow q_{(x)} = \frac{\Delta D_{(x)}}{\Delta x} = \frac{w_{\Delta d}}{\Delta x} \left[ \frac{1}{\mu\text{m}} \right] \quad \text{Formel 4.8}$$

$$q_{(125-250)} = \frac{0,658 - 0,119}{250 [\mu\text{m}] - 125 [\mu\text{m}]}$$

$$q_{(125-250)} = 0,0043 \left[ \frac{1}{\mu\text{m}} \right]$$

Die für die Auswertung relevanten Kennzahlen sind  $d_{50}$ ,  $d_{10}$  und  $d_{90}$  welche die Korngrößen angeben, unter denen der jeweils angegebene Massenanteil der Rohstoffe liegt. Somit ist  $d_{50}$  die mittlere Korngröße und mit  $d_{10}$  und  $d_{90}$  kann die Verteilungsbreite abgeschätzt werden.

### 4.3.2 Thermogravimetrische Analyse

Die Massenänderung, welche bei der TGA festgestellt wird, entspricht dem Massenanteil von chemisch gebundenem Kohlendioxid in der Probe.

$$\text{Massenänderung} = w_{CO_2} \cdot 100 \% \left[ \frac{\text{kg}_{CO_2}}{\text{kg}_{ges}} \right] \quad \text{Formel 4.9}$$

$$w_{CO_2,FA,0} = 0,1071 \left[ \frac{\text{kg}_{CO_2}}{\text{kg}_{ges}} \right]$$

Die gesamte Masse der Rohstoffe setzt sich aus der Masse des chemisch gebundenen CO<sub>2</sub> und dem unbeladenen Mineralanteil zusammen.

$$m_{\text{Rohstoff}} = m_{\text{unb.Mineral}} + m_{\text{CO}_2} \text{ [kg]} \quad \text{Formel 4.10}$$

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{ges}}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kg}} \right] \quad W_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{unb.Mineral}}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kg}} \right]$$

Um die unterschiedlichen Proben leichter miteinander zu vergleichen, werden die Massenanteile in CO<sub>2</sub>-Beladungen umgewandelt, welche sich auf die unbeladenen Minerale beziehen.

$$W_{\text{CO}_2} = \frac{w_{\text{CO}_2}}{1 - w_{\text{CO}_2}} \left[ \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2}}{\text{kg}_{\text{unb.Mineral}}} \right] \quad \text{Formel 4.11}$$

$$W_{\text{CO}_2, \text{FA}, 0} = \frac{0,1071}{1 - 0,1071}$$

$$W_{\text{CO}_2, \text{FA}, 0} = 0,1199 \left[ \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2}}{\text{kg}_{\text{unb.Mineral}}} \right]$$

Aus diesen Werten kann die CO<sub>2</sub>-Aufnahme der Minerale, während der Karbonatisierung durch Subtraktion der Beladungen vor und nach dem Versuch ermittelt werden.

$$\Delta W_{\text{CO}_2} = W_{\text{CO}_2, \text{FA}, 40 \text{ bar}, 1 \text{ h}} - W_{\text{CO}_2, \text{FA}, 0} \left[ \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2}}{\text{kg}_{\text{unb.Mineral}}} \right] \quad \text{Formel 4.12}$$

$$\Delta W_{\text{CO}_2} = 0,3153 - 0,1199$$

$$\Delta W_{\text{CO}_2} = 0,1954 \left[ \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2}}{\text{kg}_{\text{unb.Mineral}}} \right]$$

E<sub>CO<sub>2</sub></sub> gibt an, welche Masse an CO<sub>2</sub> pro Tonne des jeweiligen unbeladenen und vorbeladenen Rohstoffes aufgenommen werden kann.

$$E_{\text{CO}_2} = 1000 \text{ kg} \cdot ((1 - w_{\text{CO}_2, 0}) \cdot (1 + W_{\text{CO}_2, \text{Karb}}) - 1) \left[ \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2}}{\text{t}_{\text{Rohstoff}}} \right] \quad \text{Formel 4.13}$$

$$E_{\text{CO}_2} = 1000 \cdot ((1 - 0,1071) \cdot (1 + 0,3153) - 1)$$

$$E_{\text{CO}_2} = 174,43 \left[ \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2}}{\text{t}_{\text{Rohstoff}}} \right]$$

In Kombination mit der theoretischen Maximalbeladung der unbeladenen Minerale (Th<sub>CO<sub>2</sub></sub>) (Formel 3.42) kann die Effizienz des Karbonatisierungsprozesses ermittelt werden.

$$\varphi_{\text{CO}_2} = \frac{E_{\text{CO}_2}}{\text{Th}_{\text{mCO}_2}} \cdot 10 \text{ [%]} \quad \text{Formel 4.14}$$

## 5 Diskussion der Ergebnisse

Nachdem der Einfluss der Prozessparameter am Bypass-Staub bestimmt wurde, wurde das praktische Karbonatisierungspotential für alle Rohstoffe bei idealen Bedingungen bestimmt. Tabelle 5 zeigt die Nomenklatur der Proben und die Prozessbedingungen, bei denen die Versuche durchgeführt wurden.

Tabelle 5: Probenbezeichnung und Reaktionsbedingungen der Karbonatisierungsversuche

Bez.	Rohstoff	Druck	Verweilzeit	s/l-Verhältnis
[-]	[-]	[bar]	[min]	[g/l]
BS 2.0	Bypass-Staub	unbehandelt		
BS 2.1	Bypass-Staub	40	60	100
BS 2.2	Bypass-Staub	20	60	100
BS 2.3	Bypass-Staub	10	60	100
BS 2.4	Bypass-Staub	40	60	100
BS 2.5	Bypass-Staub	40	120	100
BS 2.6	Bypass-Staub	40	30	100
BS 2.7	Bypass-Staub	40	60	∞
RA 1.0	Rostasche	unbehandelt		
RA 1.1	Rostasche	40	60	100
FA 3.0	Flugasche	unbehandelt		
FA 3.1	Flugasche	40	60	100
ZA 4.0	Zementabbruch	unbehandelt		
ZA 4.1	Zementabbruch	40	60	100

### 5.1 Einfluss der Prozessparameter

Die Einflüsse der Prozessparameter wurden am Bypass-Staub bestimmt, da dieser ein hohes theoretisches Karbonatisierungspotential sowie eine ideale Korngrößenverteilung aufweist.

#### 5.1.1 Feuchte

Die Versuchsergebnisse der Karbonatisierung von Bypass-Staub, mit und ohne Wasser, zeigen, dass die Flüssigkeit für den Erfolg der Reaktion unbedingt notwendig ist. Wenn das CO<sub>2</sub> nicht die Möglichkeit hat, im Wasser als Kohlensäure absorbiert zu werden, und so nicht als CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> vorliegt, sind keine nennenswerten Umsätze bei den eingestellten Bedingungen nachzuweisen.

Diese Messergebnisse bestätigen die bisherigen Erkenntnisse, nach denen für die trockene Karbonatisierung deutlich höhere Temperaturen und Drucke notwendig sind als bei der Nassen. Aus diesem Grunde sollte bei der Karbonatisierung Wasserdampf oder flüssiges Wasser als Reaktionspartner vorhanden sein. Durch die Zugabe von Wasser kann eine Reduktion des Energieeinsatzes erzielt werden.

Tabelle 6: Vergleich der trockenen und feuchten Karbonatisierung von Bypass-Staub bei einem Druck von 40 bar und einer Verweilzeit von 60 min

Bez.	s/l	$w_{CO_2,0}$	$w_{CO_2,karb.}$	CO <sub>2</sub> -Aufnahme	$\phi_{CO_2}$
[-]	[g/l]	[%]	[%]	[kg/t]	[%]
BS 2.1	100	0,99%	13,25%	141,33	38%
BS 2.7	∞	0,99%	0,89%	0,00	0%

### 5.1.2 Verweilzeit

Die Verweilzeit hat einen wesentlichen Einfluss auf die Umsätze im diskontinuierlichen Karbonatisierungsreaktor. Nach (Chang et al. 2011) folgt die Reaktion einem logarithmischen Geschwindigkeitsverlauf. Demnach sind zu Beginn des Versuches höhere Umsatzraten zu erwarten. Die Versuchsergebnisse bestätigen diese Annahme, wobei nach 30 min 72 %, der maximalen Versuchsaufnahme von CO<sub>2</sub>, erreicht werden. Nach 60 min zeigt sich eine Aufnahme von 94 % des maximalen Versuchswertes. Tabelle 7 und Abbildung 36 zeigen die Ergebnisse der Verweilzeitversuche.

Tabelle 7: CO<sub>2</sub>-Aufnahme von Bypass-Staub bei einem Druck von 40 bar und unterschiedlichen Verweilzeiten

Bez.	Verweilzeit	$w_{CO_2,0}$	$w_{CO_2,karb.}$	CO <sub>2</sub> -Aufnahme	$\phi_{CO_2}$
[-]	[min]	[%]	[%]	[kg/t]	[%]
BS 2.6	30	0,99%	10,64%	107,99	29%
BS 2.1	60	0,99%	13,25%	141,33	38%
BS 2.5	120	0,99%	13,97%	150,88	41%

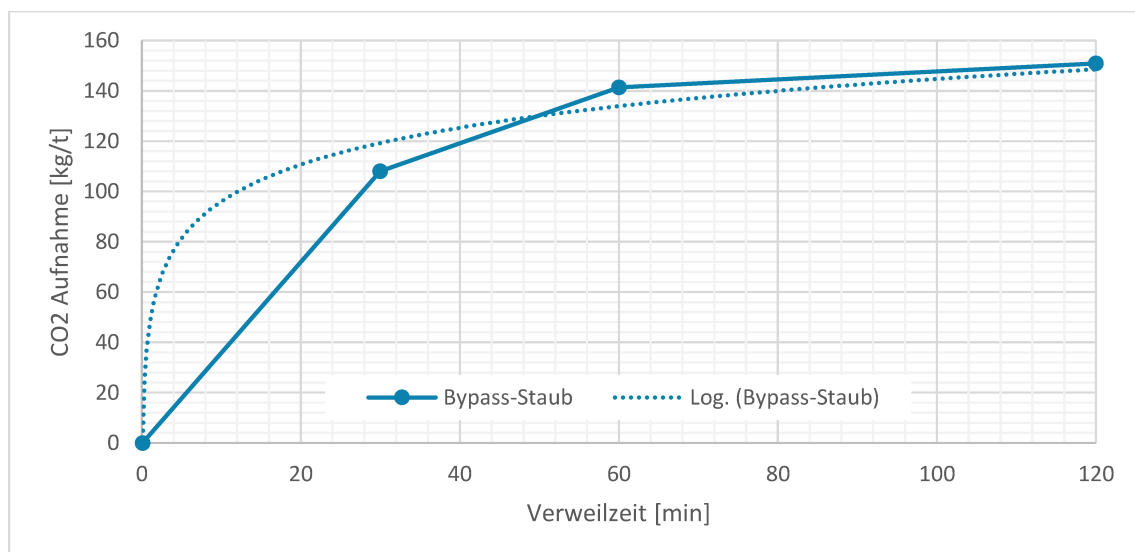


Abbildung 36: CO<sub>2</sub>- Aufnahme von Bypass-Staub in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einem Druck von 40 bar



### 5.1.3 CO<sub>2</sub>-Partialdruck

Der Theorie nach sollte der CO<sub>2</sub>-Partialdruck vor allem einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion haben, da die Stoffübergangsgeschwindigkeit aufgrund der Konzentrationsgradienten zunimmt. Außerdem ist zu erwarten, dass eine größere Menge an CO<sub>2</sub> in der Lösung zu höheren Umsätzen bei der Karbonatisierung führt.

Die Versuche zeigen jedoch, dass der Bypass-Staub bei Drücken von 10 bar und 40 bar jeweils 106 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Staub</sub> und 141 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Staub</sub> aufnehmen kann. Bei Partialdrücken von 20 bar tritt ein lokales Maximum der CO<sub>2</sub>-Aufnahme mit 283 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Staub</sub> auf. Ersichtlich sind die Ergebnisse in Tabelle 8 und Abbildung 37.

Tabelle 8: CO<sub>2</sub>-Aufnahme von Bypass-Staub bei 60 min Verweilzeit und unterschiedlichen Drücken

Bez.	Druck	w <sub>CO2,0</sub>	w <sub>CO2,karb.</sub>	CO <sub>2</sub> -Aufnahme	φ <sub>CO2</sub>
[-]	[bar]	[%]	[%]	[kg/t]	[%]
BS 2.1	40	0,99%	13,25%	141,33	38%
BS 2.2	20	0,99%	22,81%	282,68	76%
BS 2.3	10	0,99%	10,46%	105,76	29%

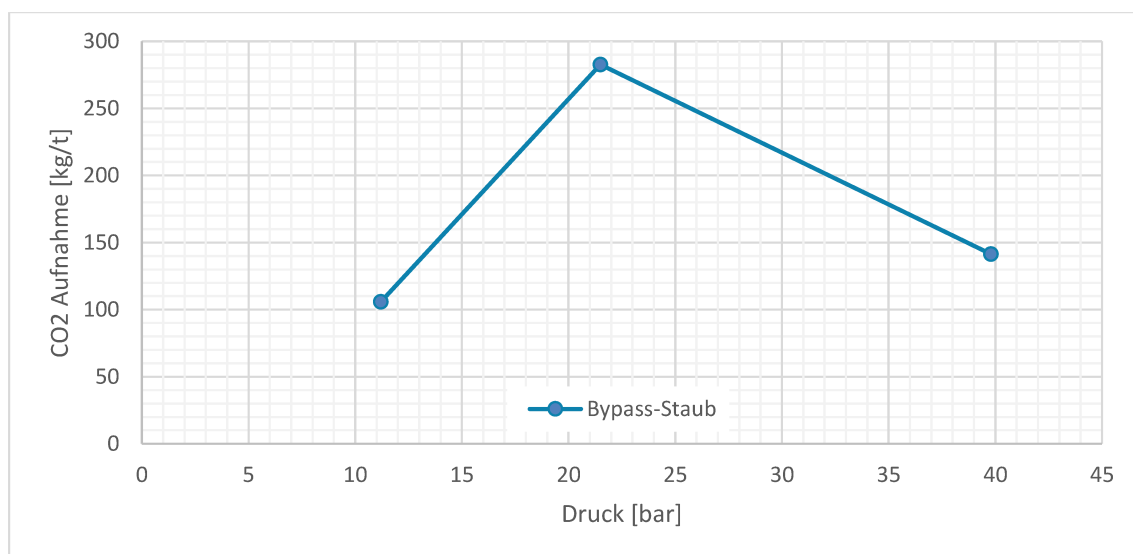


Abbildung 37: CO<sub>2</sub>-Aufnahme von Bypass-Staub in Abhängigkeit des Druckes bei 60 min Verweilzeit

Eine mögliche Erklärung für diese Ergebnisse ist der Einfluss des absorbierten CO<sub>2</sub> auf den pH-Wert der Suspension. Für die Karbonatisierung sollte das Kohlendioxid als CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ion in der Lösung vorliegen, was vor allem bei alkalischen pH der Fall ist. Die Absorption von CO<sub>2</sub> führt jedoch zu einer Ansäuerung der Flüssigkeit, wodurch das Kohlensäuregleichgewicht in Richtung HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verschoben wird. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist eine Drucksteigerung von 10 bar auf 40 bar in einem industriellen Prozess nicht wirtschaftlich, da

die Steigerung der CO<sub>2</sub>-Aufnahme nicht proportional zum erhöhten Energiebedarf ist. Die Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Druckes auf 20 bar birgt hingegen ein großes Potential, wenn die Umsatzsteigerung im industriellen Prozess reproduziert werden kann.

## 5.2 Karbonatisierungspotential von Bypass-Staub

Die Siebanalyse des Rohstoffs zeigt, dass neben der Zusammensetzung auch die Korngrößenverteilung der Partikel sehr vorteilhaft für die Karbonatisierung ist. 90% der Partikel liegen mit ihrer Korngröße kleiner als  $d=253\ \mu\text{m}$ . Die mittlere Korngröße liegt, wie in der Summenverteilung der Partikelgröße (Abbildung 38) zu erkennen, bei  $d_{50}=134\ \mu\text{m}$ . Aufgrund dieser geringen Korngröße sind Passivierungserscheinungen an der Kornoberfläche unwahrscheinlich. Der Rohstoff hat außerdem einen sehr geringen Wasseranteil, weshalb eine Klassierung bei Bedarf einfach durchgeführt werden kann.

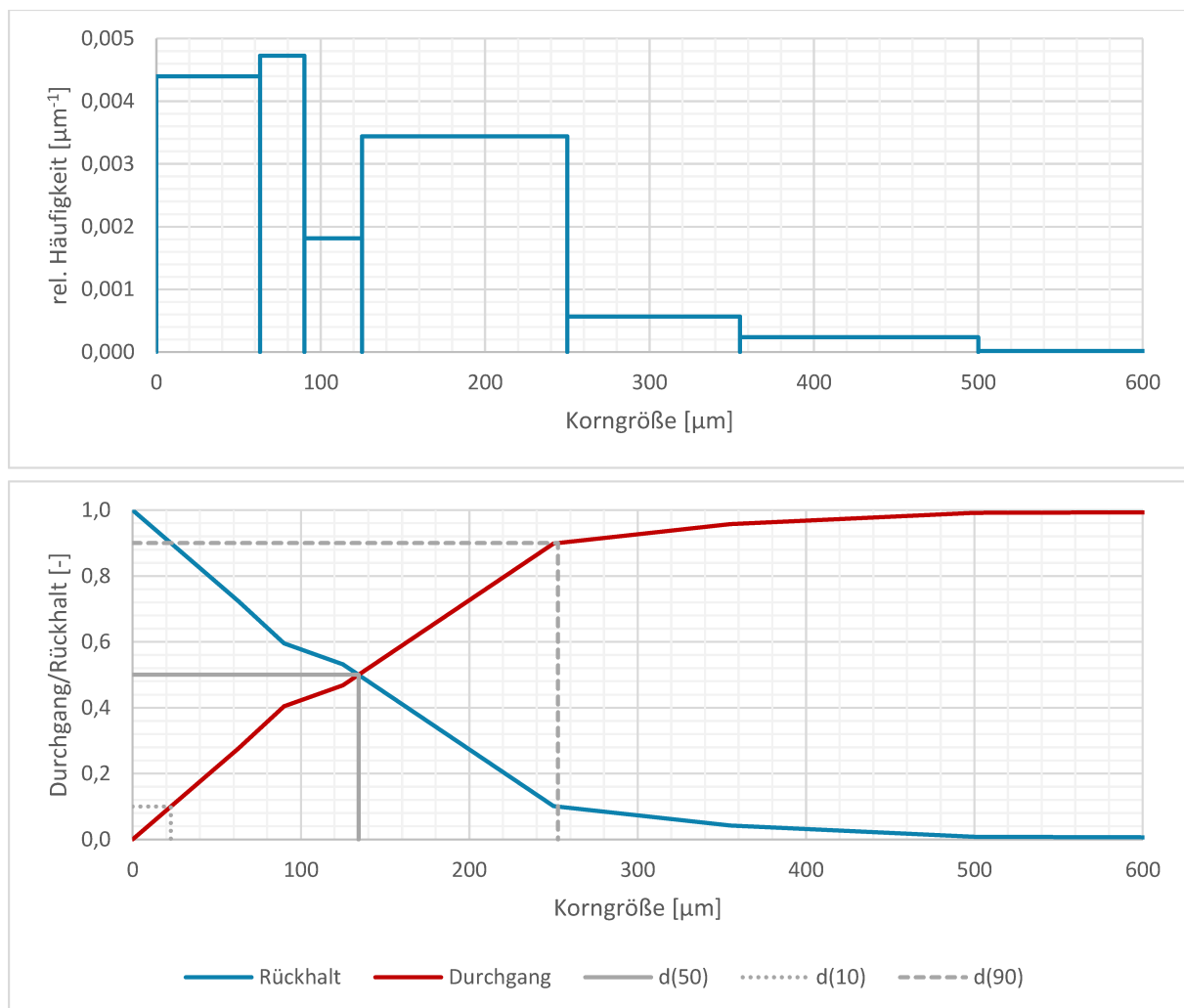


Abbildung 38: Relative Häufigkeitsverteilung (oben) und Summenverteilung (unten) der Partikelgröße von Bypass-Staub

Bei der Karbonatisierung erreicht der Bypass-Staub eine CO<sub>2</sub>-Aufnahme von 149 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Staub</sub>. Diese Beladung entspricht einer Karbonatisierungseffizienz von 40 %. Die

Versuchsergebnisse sind in Tabelle 9 festgehalten. Abbildung 39 zeigt den Bypass-Staub vor der Karbonatisierung.

Aus den Ergebnissen der Korngrößenverteilung und den Karbonatisierungsversuchen kann abgeleitet werden, dass Bypass-Staub ein großes Potential für die Beladung mit CO<sub>2</sub> aufweist. Neben den guten chemischen und physikalischen Eigenschaften fällt der Staub in Prozessen an, welche durch enorme CO<sub>2</sub>-Emissionen gekennzeichnet sind. Daraus ergeben sich geringe Transportwege für die Verwertung in CCU-Verfahren. Die Änderung des pH-Wertes der Suspension lässt des Weiteren darauf schließen, dass die Alkalität des Stoffes durch die Karbonatisierung verringert wird, was die Abfalleigenschaften verbessert.

Tabelle 9: Versuchsergebnisse der Karbonatisierung von Bypass-Staub bei 40 bar und 60 min Reaktionszeit

Bypass-Staub		BS 2.4	
Druck	[bar]	40	
Temperatur	[°C]	70-100	
s/l-Verhältnis	[g/l]	100	
CO <sub>2</sub> -Aufnahme	[kg/t]	148,74	
Wirkungsgrad	[%]	40%	
		<b>Unbehandelt</b>	<b>Karbonatisiert</b>
pH-Suspension	[-]	12,46	7,32
W <sub>CO2</sub>	[%]	0,99%	13,81%

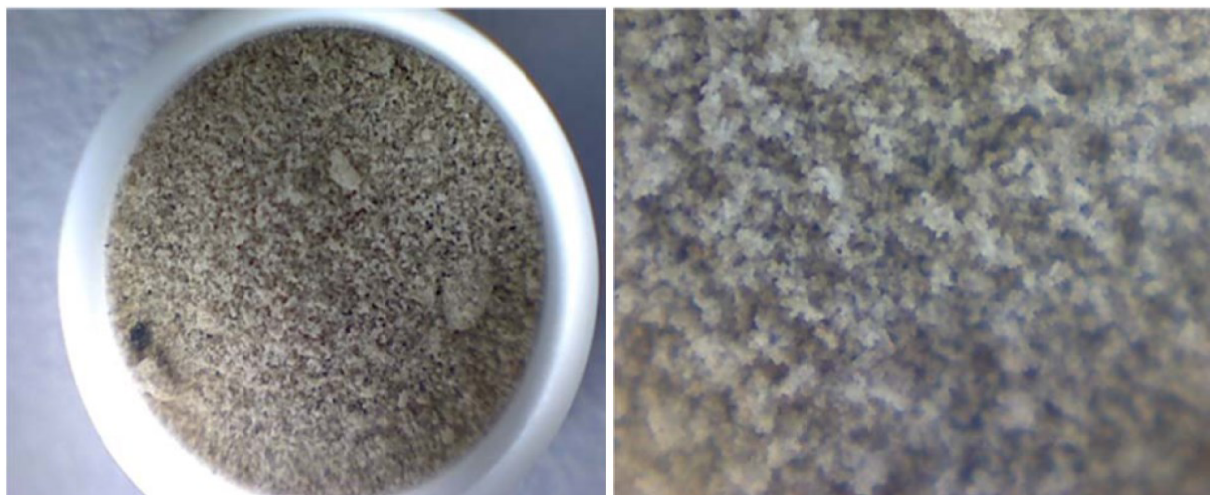


Abbildung 39: Feinanteil (<90 µm) der Bypass-Staub-Probe vor der Karbonatisierung

### 5.3 Karbonatisierungspotential von Rostasche

Rostasche hat im Vergleich zu den anderen untersuchten Materialien eine deutlich breitere Korngrößenverteilung und einen wesentlich größeren Anteil an Partikeln mit einer Korngröße  $d > 1000 \mu\text{m}$ . Diese Verteilung führt zu einer mittleren Korngröße von  $d_{50} = 1006 \mu\text{m}$ . Wie in Abbildung 40 zu erkennen, entspricht der in dieser Arbeit verwendete Korngrößenbereich von  $d < 90 \mu\text{m}$  nur einem Massenanteil von 7,3 %. Aus diesem Grund muss beim Einsatz von Rostasche darauf geachtet werden, dass die Umsätze nicht durch Passivierungserscheinungen an den Kornoberflächen behindert werden. Ob diese Effekte auftreten und ab welcher Korngröße diese einen negativen Einfluss auswirken muss durch weitere Untersuchungen ermittelt werden. Rostasche weist darüber hinaus einen hohen Wasseranteil von 23 % auf, was bei der trockenen Klassierung hinderlich wirkt, wenn kleinere Korngrößen benötigt werden.

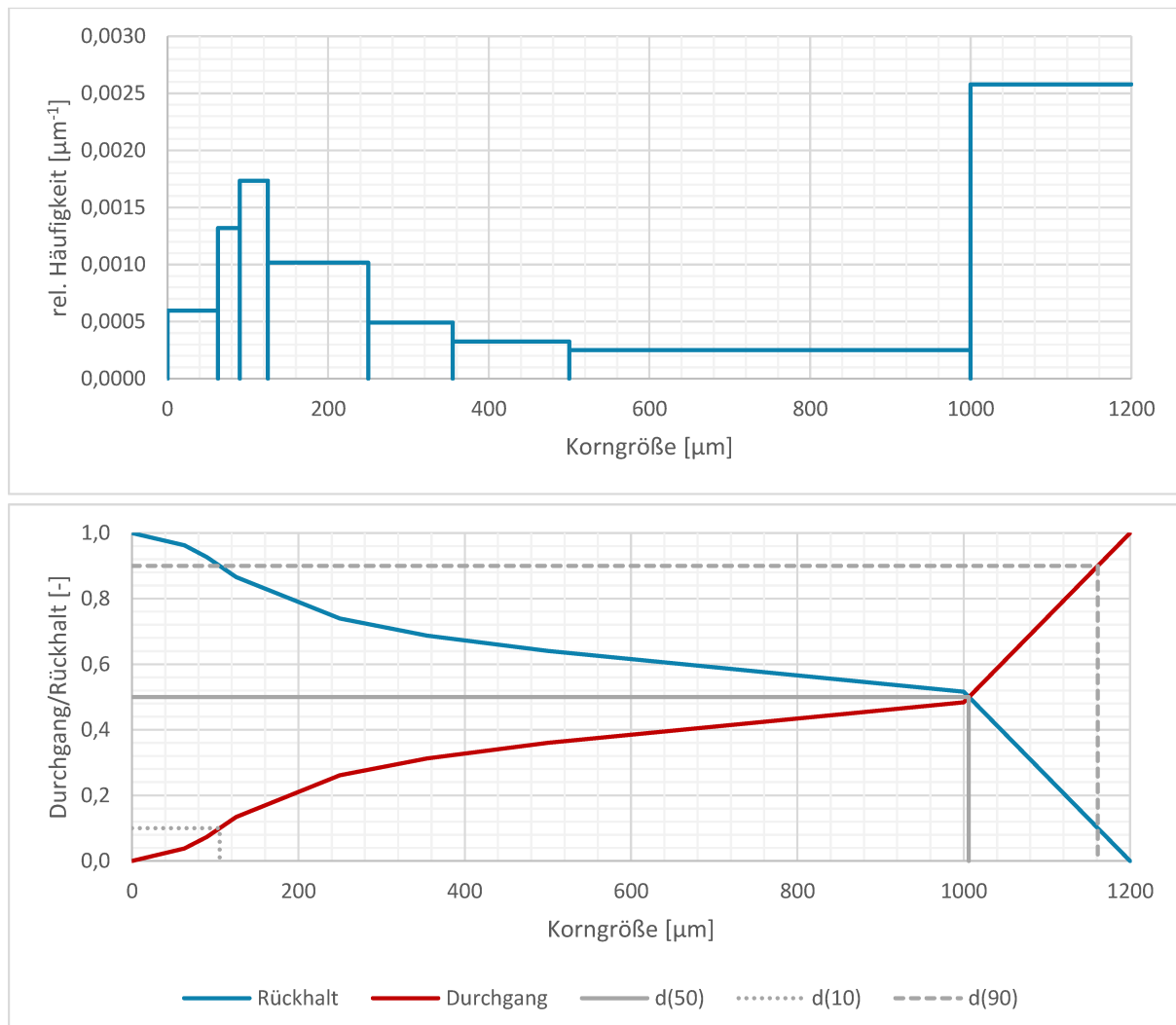


Abbildung 40: Relative Häufigkeitsverteilung (oben) und Summenverteilung (unten) der Partikelgröße von Rostasche

Während des Karbonatisierungsversuches nimmt die Rostasche  $69 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Asche}}$  auf. Dies entspricht der Hälfte des von Bypass-Staub erreichten Wertes. Die niedrigere  $\text{CO}_2$ -Aufnahme

kann einerseits durch die Zusammensetzung der Rostasche und andererseits durch die Vorbeladung mit  $\text{CO}_2$  erklärt werden. Die Karbonatisierungseffizienz liegt ähnlich dem Bypass-Staub bei 30 % der theoretischen Beladung. In Tabelle 10 sind die Versuchsergebnisse der Karbonatisierung von Rostasche festgehalten. Abbildung 41 zeigt die bei den Versuchen eingesetzte Rostasche.

Aufgrund der größeren Korngrößenverteilung, der Vorbeladung mit  $\text{CO}_2$  und der chemischen Zusammensetzung, welche im Allgemeinen weniger  $\text{CO}_2$  aufnehmen kann, ist Rostasche schlechter für CCU-Verfahren geeignet als der Bypass-Staub. Es ist dennoch möglich den Rohstoff einzusetzen, wenn es die Verfügbarkeit und der Transportaufwand zulassen.

Tabelle 10: Versuchsergebnisse der Karbonatisierung von Rostasche bei 40 bar und 60 min Reaktionszeit

Rostasche		RA 1.1	
Druck	[bar]	41,2	
Temperatur	[°C]	70-100	
s/l-Verhältnis	[g/l]	100	
$\text{CO}_2$ -Aufnahme	[kg/t]	68,84	
Effizienz	[%]	31%	
		<b>Unbehandelt</b>	<b>Karbonatisiert</b>
pH-Suspension	[-]	12,08	8,4
$W_{\text{CO}_2}$	[%]	7,46%	13,42%

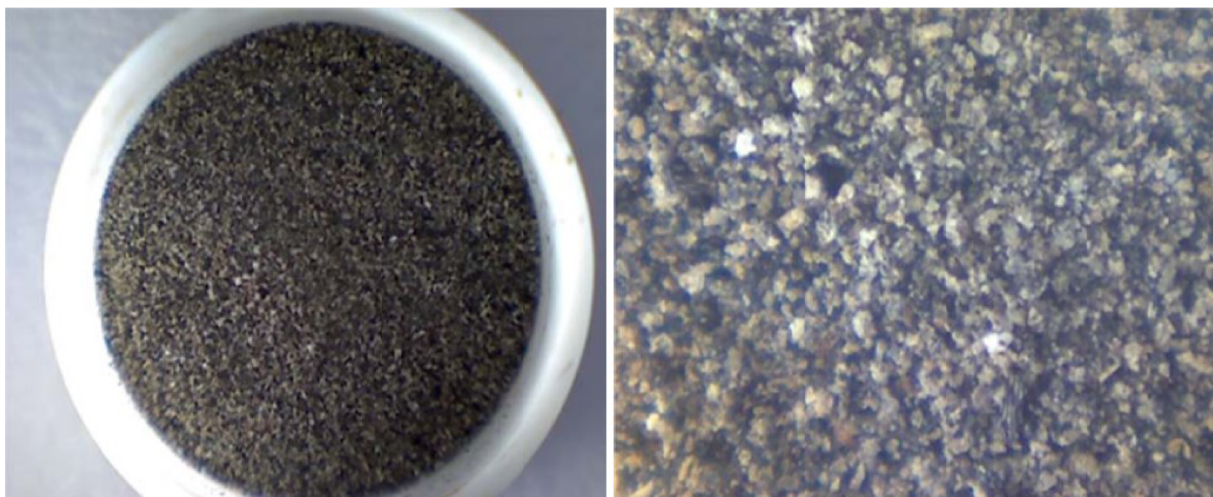


Abbildung 41: Feinanteil (<math><90 \mu\text{m}</math>) der Rostasche-Probe vor der Karbonatisierung

## 5.4 Karbonatisierungspotential von Flugasche

Flugasche charakterisiert sich als feines Pulver bei dem 90 % der Partikel einen Durchmesser von  $d < 363 \mu\text{m}$  aufweisen. Die mittlere Korngröße der Flugasche liegt mit  $d_{50} = 214 \mu\text{m}$  zwischen der des Bypass-Staubs und der Rostasche. Passivierungseffekte, welche die Karbonatisierung behindern können, sind deshalb unwahrscheinlich. In Abbildung 42 ist die genaue Summen- und Häufigkeitsverteilung der Partikelgröße von Flugasche dargestellt. Ähnlich dem Bypass-Staub ist auch bei der Flugasche der niedrige Wassergehalt vorteilhaft, sollte eine Klassierung des Rohstoffes notwendig sein.

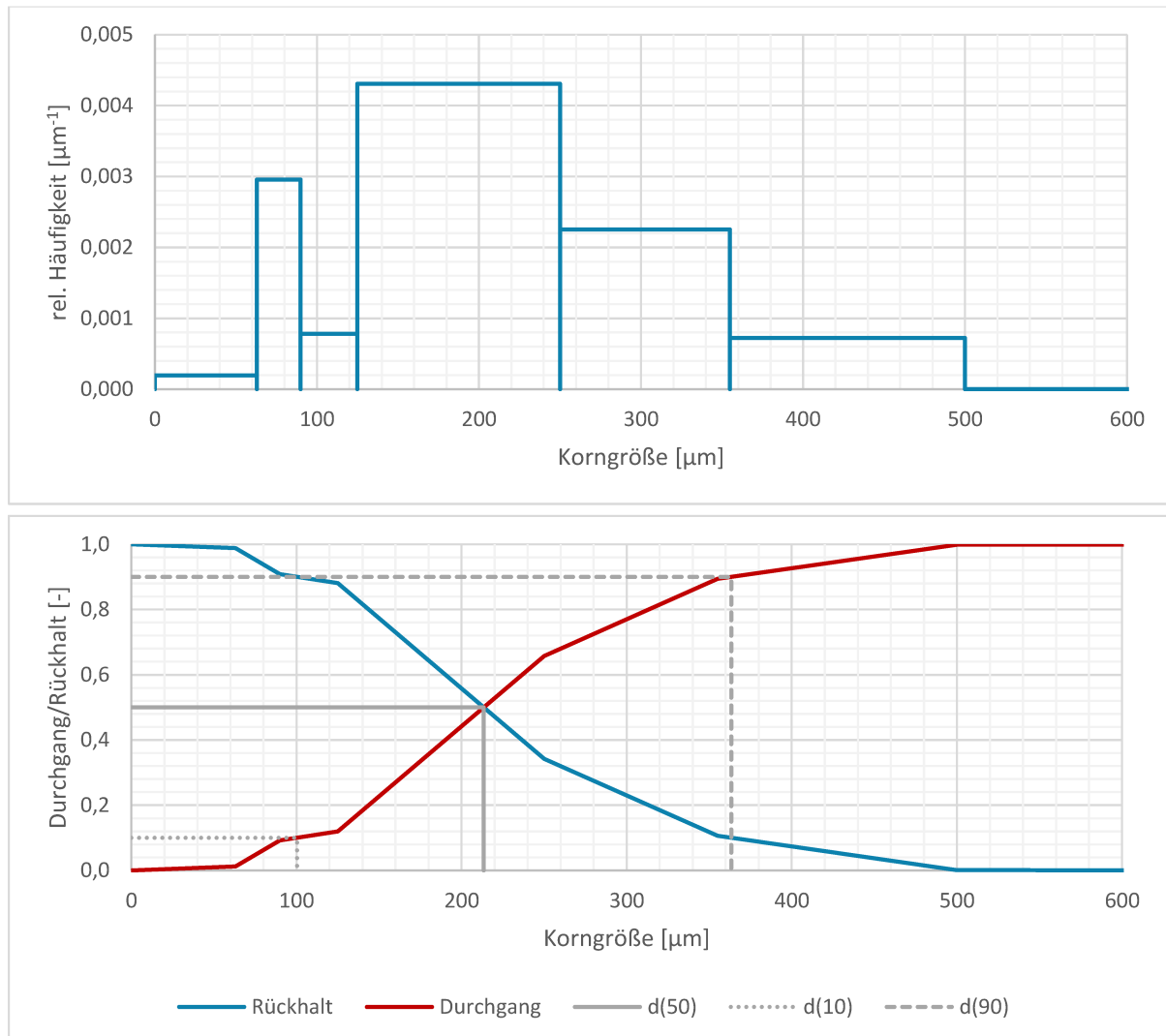


Abbildung 42: Relative Häufigkeitsverteilung (oben) und Summenverteilung (unten) der Partikelgröße von Flugasche

Wie in Tabelle 11 ersichtlich erreicht die Flugasche im Autoklav eine  $\text{CO}_2$ -Aufnahme von  $174 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Asche}}$ . Mit dieser Beladung hat der Rohstoff ein um 17 % höheres Potential als der Bypass-Staub und ein um 150 % höheres Potential als die Rostasche. Diese guten Werte sind vor allem durch die chemische Zusammensetzung der Flugasche, welche durch einen CaO-Anteil von 55 % geprägt ist, zu erklären. Tabelle 11 zeigt Weiters, dass die

Karbonatisierungseffizienz mit 39 % der theoretischen Maximalbeladung dennoch im gleichen Bereich wie die Effizienz der anderen untersuchten Stoffe liegt. Der Grund dafür ist, dass der Rohstoff vor dem Einsatz bereits mit CO<sub>2</sub> beladen ist. In Abbildung 43 ist die bei der Karbonatisierung eingesetzte Flugasche abgebildet.

Die Versuche zeigen, dass die untersuchte Flugasche außerordentlich gut für jegliche Art der Karbonatisierungsverfahren geeignet ist. Aufgrund der geringen Korngröße und des hohen Kalziumoxid-Anteils erhält man nicht nur im Autoklav gute Ergebnisse, sondern auch ein vielversprechendes Potential für indirekte Verfahren, wie die Produktion von PCC. Sollte die indirekte Karbonatisierung mit der Produktion von PCC energetisch sinnvoll und möglich sein, ist die Flugasche in diesem Bereich zu verwenden.

Tabelle 11: Versuchsergebnisse der Karbonatisierung von Flugasche bei 40 bar und 60 min Reaktionszeit

Flugasche		BS 2.4	
Druck	[bar]	41,1	
Temperatur	[°C]	70-125	
s/l-Verhältnis	[g/l]	100	
CO <sub>2</sub> -Aufnahme	[kg/t]	174,40	
Wirkungsgrad	[%]	39%	
		<b>Unbehandelt</b>	<b>Karbonatisiert</b>
pH-Suspension	[-]	11,23	8,8
W <sub>CO2</sub>	[%]	10,71%	23,97%

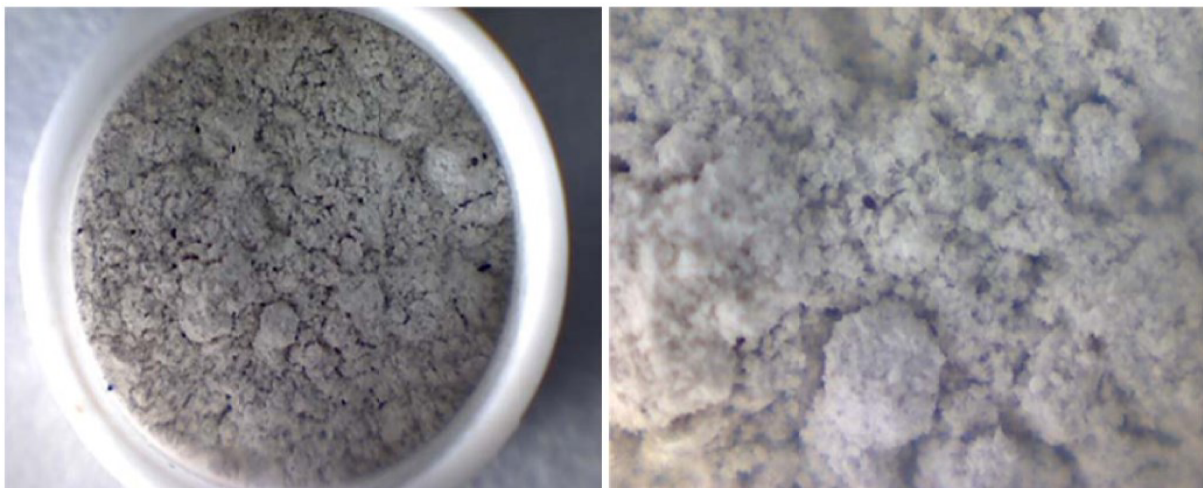


Abbildung 43: Feinanteil (<90 µm) der Flugasche-Probe vor der Karbonatisierung

## 5.5 Karbonatisierungspotential von Zementabbruchmaterial

Das hier verwendete Zementpulver kommt aus dem unbehandelten Abbruchmaterial einer Baustelle. Aus diesem Grund sind in der Probe neben dem Zement auch größere Betonbrocken und Verunreinigungen wie Erde und Sand vorhanden. Diese inhomogene Zusammensetzung und der Mangel an Vorbehandlung führen zu der in Abbildung 44 dargestellten Summen- und Häufigkeitsverteilung. Der Anteil der Feinfraktion ist sehr gering, während der grobe Anteil die mittlere Korngröße auf  $d_{50}=1750 \mu\text{m}$  anhebt. Aufgrund dieser Verteilung ist es unumgänglich eine Zerkleinerung und Aufbereitung der Karbonatisierung vorzuschalten, um möglichst feines Zementpulver zu erhalten. In Abbildung 45 ist die durch einfaches Sieben erhaltene Abbruchfraktion  $d < 125 \mu\text{m}$  dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Probe nur zu einem geringen Anteil aus Zementpulver besteht, und viel Erde und Sand vorhanden ist. Diese Verunreinigungen tragen nicht zur  $\text{CO}_2$ -Aufnahme im Versuch bei.

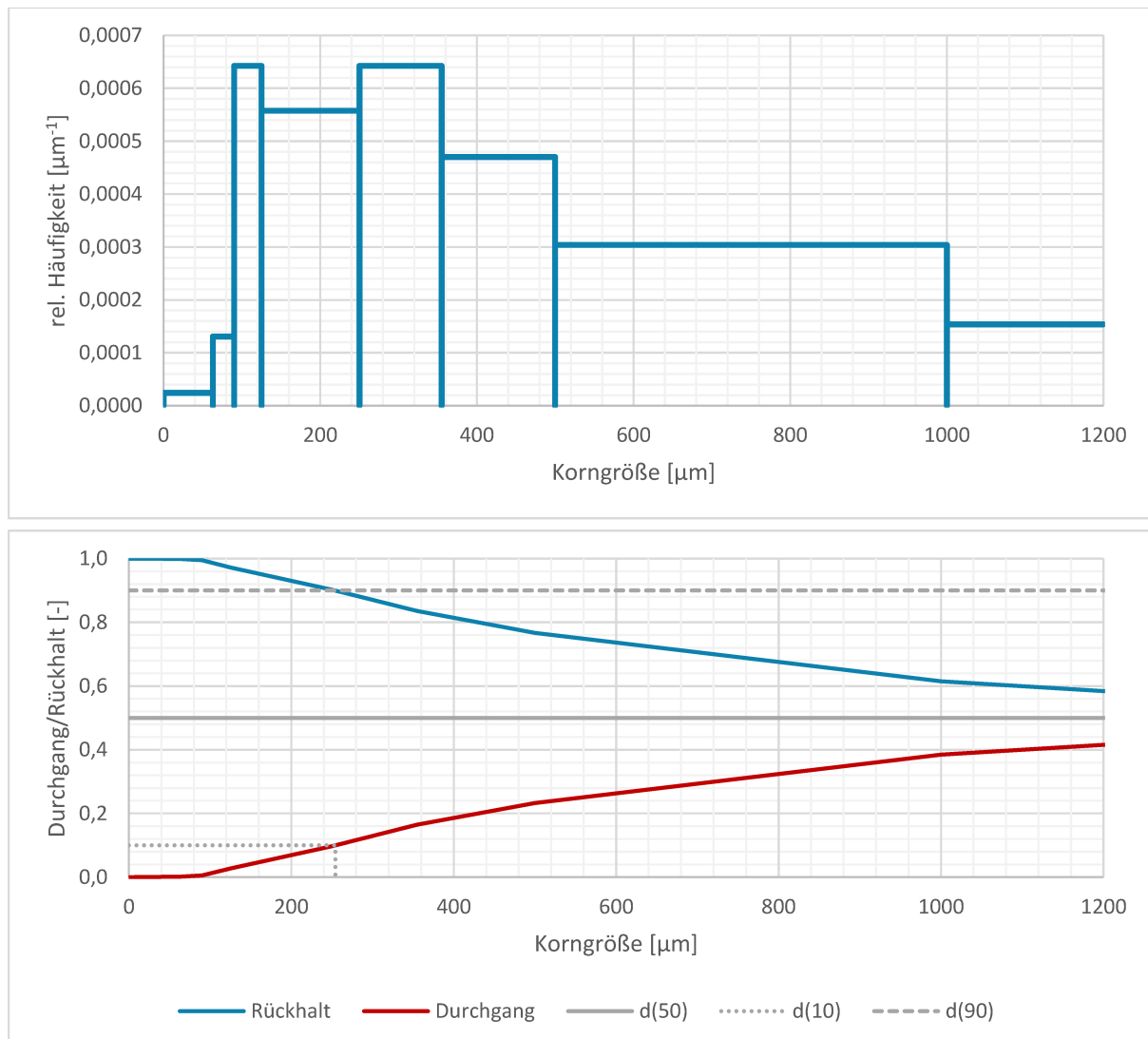


Abbildung 44: Relative Häufigkeitsverteilung (oben) und Summenverteilung (unten) der Partikelgröße des Zementabbruchs



Wie in Tabelle 12 ersichtlich erreicht der Feinanteil des Zementabbruchs eine  $\text{CO}_2$ -Aufnahme von  $17 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Feinanteil}}$  im Autoklav. Diese geringe Beladung lässt darauf schließen, dass die eingesetzte Probe vor allem aus Verunreinigungen besteht und nicht für den industriellen Einsatz geeignet ist.

Aus diesen Ergebnissen ist erkennbar, dass der Einsatz von hydratisiertem Zement aus Betonabfall in Karbonisierungsverfahren mit einem wesentlichen Aufbereitungsaufwand verbunden ist. In naher Zukunft ist die Verwendung von Betonabfall in CCU-Verfahren aus energetischer Sicht deshalb nicht vorstellbar.

Tabelle 12: Versuchsergebnisse der Karbonatisierung von Zementabbruchmaterial bei 40 bar und 60 min Reaktionszeit

Zementstaub		ZA 4.1	
Druck	[bar]	41	
Temperatur	[°C]	70-100	
s/l-Verhältnis	[g/l]	100	
$\text{CO}_2$ -Aufnahme	[kg/t]	17,43	
Wirkungsgrad	[%]	[-]	
		<b>Unbehandelt</b>	<b>Karbonatisiert</b>
pH-Suspension	[-]	8,31	7,1
$W_{\text{CO}_2}$	[%]	11,28%	14,68%

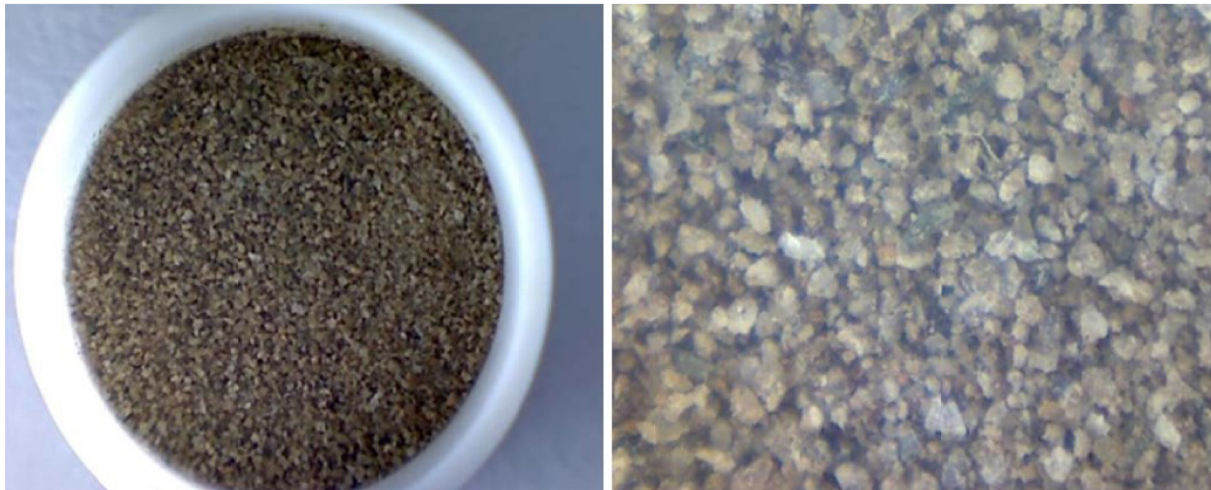


Abbildung 45: Feinanteil ( $<125 \mu\text{m}$ ) der Zementabbruch-Probe vor der Karbonatisierung

## 5.6 Rohstoffvergleich

In den durchgeführten Karbonatisierungsversuchen erreicht Flugasche die höchste CO<sub>2</sub>-Aufnahme mit 174 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Asche</sub>, gefolgt von Bypass-Staub mit 149 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Staub</sub> und Rostasche mit 69 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Asche</sub>. Die Probe des Zementfeinanteils nimmt mit 17 kg<sub>CO2</sub>/t<sub>Feinanteil</sub> nur einen Bruchteil des Treibhausgases während der Karbonatisierung auf. In Abbildung 46 sind die experimentell erreichten Beladungen mit den theoretischen Maximalwerten nach der modifizierten Steinour Formel (Formel 3.42) aufgetragen. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dass alle Rohstoffe im angewendeten Versuchsaufbau, ähnliche Reaktionsumsätze aufweisen. Dieser Umstand ist in der Karbonatisierungseffizienz (Abbildung 47), welche immer im Bereich von 30-40 % liegt, noch einmal verdeutlicht.

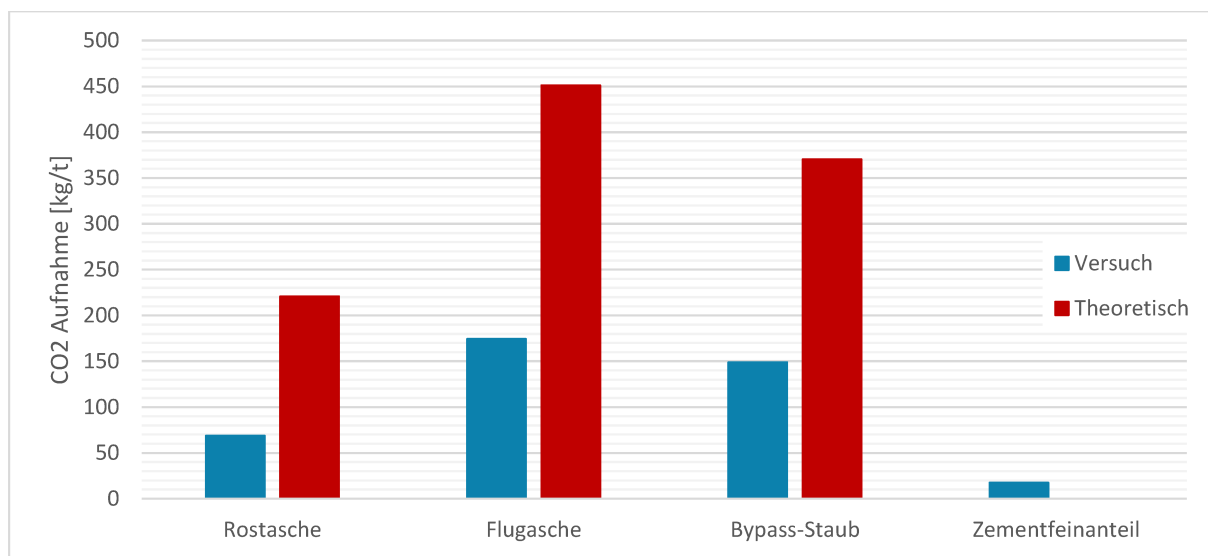


Abbildung 46: Vergleich der theoretischen, und praktisch erreichten CO<sub>2</sub>-Aufnahmen der einzelnen Rohstoffe

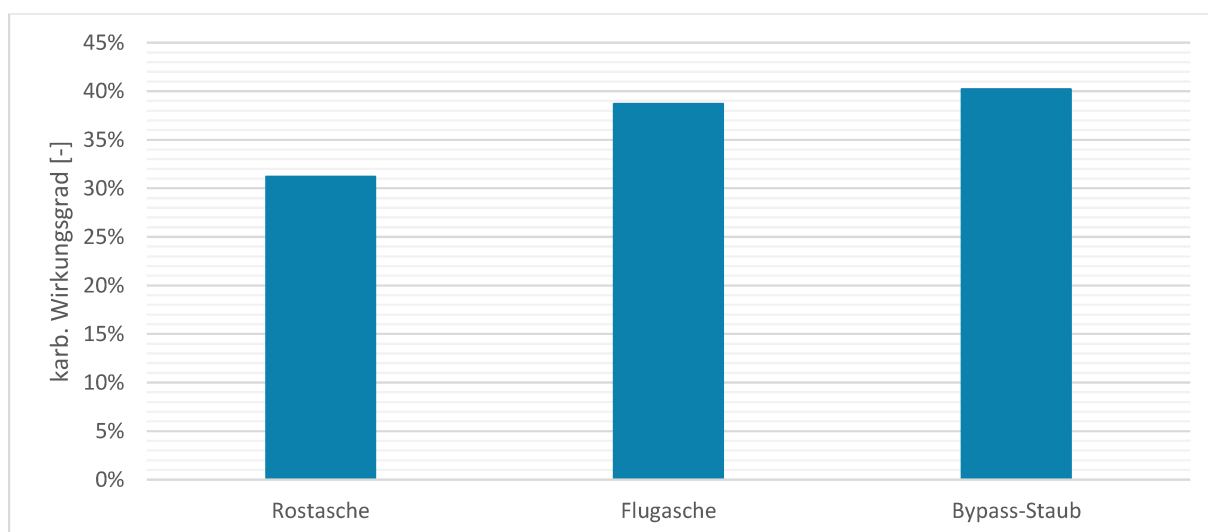


Abbildung 47: Karbonatisierungseffizienz der unterschiedlichen Rohstoffe

## 6 Ausblick

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zeigen, dass Bypass-Staub, Flugasche und Rostasche Potential für den Einsatz in Carbon-Capture-Verfahren in Zementwerken haben. Dies wird vor allem bestätigt, da jeder dieser Rohstoffe eine wesentliche Menge des Treibhausgases aufnehmen kann und gleichzeitig bereits in Zementwerken verfügbar ist.

Für den industriellen Einsatz dieser Rohstoffe in Karbonatisierungsverfahren müssen jedoch noch die Prozessparameter für ideale Umsatzraten optimiert werden. Eine Möglichkeit hierfür ist die Erweiterung der Versuche um eine Messung des Druckverlaufs im diskontinuierlichen Batch-Reaktor. Der Druckabfall im Reaktor ist hierbei zum einen auf die Karbonatisierung der Mineralien und zum anderen auf die Absorption des Gases in der Flüssigkeit zurückzuführen. Wird der Druckabfall durch Absorption in der reinen Flüssigkeit bestimmt, kann der Druckabfall durch Karbonatisierung für die Kinetikanalyse der Reaktion herangezogen werden. (Montes-Hernandez et al. 2009)

Unter der Annahme, dass sich die Gasphase wie ein ideales Gas verhält lässt sich die durch die Karbonatisierung umgesetzte Menge an CO<sub>2</sub> nach Formel 6.1 berechnen. V<sub>CO<sub>2</sub></sub> entspricht hierbei dem Volumen, welches im Reaktor durch die Gasphase eingenommen wird, T ist die Reaktortemperatur und R die ideale Gaskonstante. (Montes-Hernandez et al. 2009)

$$n_{\text{CO}_2, \text{Karb}, t} = \frac{\Delta p_{\text{Karb}, t} \cdot V_{\text{CO}_2}}{R \cdot T} \text{ [mol]} \quad \text{Formel 6.1}$$

Auf Basis der Druckreduktion kann die Reaktivität der einzelnen Rohstoffe sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Prozessparametern verglichen werden. Hierfür wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Kinetik pseudo-zweiter Ordnung dargestellt (Formel 6.2). Nach Integration der Gleichung mit den Randbedingungen  $t = 0$  s bis  $t = t$  und  $n_{\text{CO}_2, \text{Karb}, t} = 0$  bis  $n_{\text{CO}_2, \text{Karb}, t} = n_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{Max}}$  erhält man Formel 6.3 welche mit der Methode der geringsten Fehlerquadrate an die verbrauchte Menge an CO<sub>2</sub> angenähert werden kann. (Ji und Yu 2018)

$$\frac{dn_{\text{CO}_2, \text{Karb}, t}}{dt} = k_s \cdot (n_{\text{CO}_2, \text{Karb}, \text{Max}} - n_{\text{CO}_2, \text{Karb}, t})^2 \quad \text{Formel 6.2}$$

$$n_{\text{karbCO}_2, t} = \frac{n_{\text{karbCO}_2, \text{max}} \cdot t}{\left(k_s \cdot n_{\text{karbCO}_2, \text{max}}\right)^{-1} + t} \quad \text{Formel 6.3}$$

Dieses Modell erlaubt es die Reaktionsgeschwindigkeiten im Reaktor für unterschiedliche Rohstoffe zu vergleichen, was für die Prozessoptimierung unbedingt notwendig ist. Auf diese Weise müssen für die verwendeten Rohstoffe die optimalen Werte für das Fest/Flüssig-Verhältnis, die Korngröße, die Reaktortemperatur und den CO<sub>2</sub>-Partialdruck bestimmt werden.

Die Optimierung dieser Prozessparameter ist unbedingt notwendig, da ein rentabler Karbonatisierungsprozess mehr CO<sub>2</sub> binden muss, als er freisetzt. Gleichzeitig muss der wirtschaftliche Aufwand so gering sein, dass ein finanzieller Vorteil bei der Anwendung des Prozesses entsteht. Dieser Kostenfaktor wird vor allem durch zukünftige politische Entscheidungen und der Entwicklung des Preises von CO<sub>2</sub>-Zertifikaten beeinflusst. Unter Umständen könnten Entwicklungen in diesen Bereichen dazu führen, dass bereits verfügbare Technologien großflächig eingesetzt werden können.

Neben der Prozesskinetik und den technologischen Voraussetzungen ist zu beachten, dass das primäre Ziel dieser Verfahren die Minimierung der Treibhausgasemissionen, und somit der negativen Umweltauswirkungen, von Zementwerken ist. Derzeit finden die mineralischen Sekundärrohstoffe bereits in der Zementherstellung Anwendung. Sie werden entweder vor dem Drehrohfen beigemischt, um den primären Rohstoffbedarf zu senken, oder dem fertigen Zement zugegeben, um seine Eigenschaften zu beeinflussen. Wenn die Materialien nun in Karbonatisierungsverfahren verwendet werden, ist es möglich, dass die Verfügbarkeit der Minerale problematisch wird. Ist das der Fall muss mittels einer vergleichenden Lebenszyklusanalyse von Zement der ideale Einsatzort der Rohstoffe ermittelt werden, um Treibhausgase einzusparen.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Ergebnisse dieser Arbeit die Möglichkeit der Bindung von Kohlendioxid in mineralischen Reststoffen bestätigt und vor allem Bypass-Staub und die untersuchte Flugasche ein großes Potential aufweisen. Für den Einsatz der Karbonatisierung als CCU-Verfahren ist jedoch zukünftige Forschungsarbeit bei der Prozessoptimierung notwendig. Ebenfalls ist die Evaluierung des Einsatzfeldes der Rohstoffe wesentlich, um CO<sub>2</sub> effizient einzusparen.

## 7 Zusammenfassung

Carbon Capture Utilization and Storage Verfahren stellen eine vielversprechende Möglichkeit zur Reduktion von Treibhausgasemissionen dar. In dieser Prozessgruppe wird Kohlendioxid entweder unter die Erde befördert, um dort gelagert zu werden, oder in chemischen Reaktionen zu Verbindungen umgewandelt, welche das CO<sub>2</sub> möglichst dauerhaft binden. Produkte dieser Verfahren sind Synthesegas, organische Verbindungen oder stabile Karbonate. Für die Anwendung von CCU-Verfahren in der Zementindustrie ist die Karbonatisierung von mineralischen Primär- oder Sekundärrohstoffen von Interesse, da diese bereits Verwendung in der Branche finden und somit am Standort verfügbar sind.

Der Energieaufwand ist ein wichtiger Faktor und Kostentreiber der Betriebskosten bei der Karbonatisierung. Dieser wird unter anderem stark dadurch beeinflusst, ob eine Aufkonzentration des CO<sub>2</sub> im Abgas notwendig ist oder das Abgas direkt verwendet werden kann. Heutzutage wird die Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Abgasstrom vor allem durch Aminwäscher erreicht. Adsorptions-, oder Membranverfahren sind aus energetischer Sicht vielversprechende Alternativen der bewährten Methode, befinden sich derzeit aber noch in der Entwicklungsphase.

Die Karbonatisierung in chemischen Reaktoren wird in zwei Verfahrenswege, die direkte und die indirekte Prozessführung, eingeteilt. In direkten Verfahren ist es möglich die Minerale in der ursprünglichen Matrix zu karbonatisieren. Die Metalloxide, vor allem Kalzium- und Magnesiumoxid, reagieren hierbei mit dem Kohlendioxid im Abgas und wandeln sich in Karbonate um. Mineralbestandteile, welche nicht an der Reaktion teilnehmen, bleiben so in den Reaktionsprodukten bestehen. Die Karbonate sind aufgrund der Verunreinigungen oft nicht für die Verwertung, sondern nur für die Deponierung geeignet. Bei der indirekten Karbonatisierung können die reaktiven Oxidverbindungen durch flüssige Extraktionsmittel aus der Mineralmatrix gelöst werden, um danach gesondert mit dem CO<sub>2</sub> zu reagieren. Die so entstehenden Karbonate weisen eine sehr hohe Reinheit auf, wodurch sie für die Weiterverwendung in der Papier- und Pharmaindustrie geeignet sind. Indirekte Verfahren haben den weiteren Vorteil, dass die Extraktion der Oxide und die Karbonatisierung zeitlich getrennt stattfinden, und so die idealen Prozessparameter für die jeweiligen Schritte eingestellt werden können.

Direkte Verfahrenswege können in Gas-Feststoffreaktoren, wie zum Beispiel Wirbelschichtreaktoren realisiert werden. Aufgrund der langsamen Reaktionskinetik bei niedrigen Temperaturen und CO<sub>2</sub>-Drücken ist diese Verfahrensweise im Hinblick auf den Energieeinsatz nicht rentabel. Bessere Umsatzraten werden durch Zugabe von Wasser in Dreiphasenreaktoren erreicht. Im Reaktorraum befinden sich die mineralischen Rohstoffe in einer wässrigen Suspension, welche mit CO<sub>2</sub> in Kontakt steht. Die Metalloxide und das CO<sub>2</sub> werden somit im Wasser gelöst. Karbonate entstehen unter diesen Bedingungen schon bei Temperaturen <100 °C.

Indirekte Karbonatisierungsverfahren trennen die Extraktion der Metalloxide und deren Karbonatisierung in zwei zeitlich getrennte Prozessschritte. Dadurch kann zum Beispiel in einem pH-Swing Prozess während der Extraktion ein saurer pH eingestellt werden, bei dem sich die Metalloxide leicht lösen können. Danach wird der pH-Wert der Flüssigkeit durch Zugabe von Ammoniak in ein alkalisches Milieu angehoben, um die Karbonatisierung zu unterstützen. Ein großes Problem bei den indirekten Verfahren ist, dass sie oft mit einem zusätzlichen Chemikalienaufwand verbunden sind. Da bei der pH-Swing Methode die Regeneration der eingesetzten Chemikalien schwer möglich ist, ist diese aus wirtschaftlicher Sicht nicht lohnend. Den Stand der Technik bildet bei indirekten Routen der Åbo Akademi-Prozess, bei dem Ammoniumsulfat als Extraktionsmittel eingesetzt wird, welches leicht zurückgewonnen und im Kreislauf geführt werden kann.

Bei der Karbonatisierung hat vor allem das Feststoff/Flüssig-Verhältnis der Suspension, die Temperatur, der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und die Feststoffeigenschaften einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Die Absorption des Gases in der Flüssigkeit wird durch hohe Partialdrücke und niedrige Temperaturen begünstigt. Hohe Temperaturen begünstigen hingegen die Lösung der Metalloxide. Diese gegensätzliche Wirkung stellt bei indirekten Verfahren kein Problem dar, während bei direkten Prozessen eine Balance zwischen Löslichkeit des Gases und der Oxide gefunden werden muss.

Als natürliche Einsatzmaterialien für Karbonatisierungsprozesse kommen mafische Gesteine mit hohem Magnesium, Kalzium und Eisenanteil in Frage. Diese primären Rohstoffe sind aber oft mit großen Transport- und Aufbereitungsaufwand verbunden. Dem vorzuziehen sind sekundäre Roh- und Abfallstoffe welche durch die Karbonatisierung behandelt und deponiert werden können. In Frage kommen hierfür unter anderem Rostasche aus der Müllverbrennung, Flugasche, Schlacken und Abfälle aus der Zement- und Baustoffindustrie. Bei einem hohen Kalziumanteil könnten Sekundärrohstoffe auch für die Produktion von hochreinem Kalziumkarbonat eingesetzt werden, welches als Produkt gewinnbringend verkauft werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Karbonatisierungsversuche in einem als Batch-Reaktor betriebenen Autoklaven durchgeführt um die praktische  $\text{CO}_2$ -Aufnahme von Flugasche-, Rostasche-, Bypass-Staub-, und Zementpulverproben zu bestimmen. In den Ergebnissen erreicht Flugasche mit  $174 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Asche}}$  das größte Karbonatisierungspotential. Bypass-Staub und Rostasche folgen mit jeweils  $149 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Staub}}$  und  $69 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Asche}}$ . Der Feinanteil aus Betonabbruchmaterial nimmt mit  $17 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Feinanteil}}$  nur eine sehr geringe Menge an  $\text{CO}_2$  auf. Mit einer Karbonatisierungseffizienz von  $\sim 40 \%$  ist der Bypass-Staub, die Flugasche und die Rostasche sehr gut für den Einsatz in CCU-Verfahren geeignet.

## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Literatur

(2009) CCS-Richtlinie; Richtlinie 2009/31/EG

(2016) Paris Agreement; UNFCCC

(2017) Bundesgesetz zur Einhaltung von Höchstmengen von Treibhausgasemissionen und zur Erarbeitung von wirksamen Maßnahmen zum Klimaschutz; Klimaschutzgesetz - KSG

Abu-Jaber NS, Kimberley MM (1992) Origin of ultramafic-hosted vein magnesite deposits. *Ore Geology Reviews* 7:155–191. doi:10.1016/0169-1368(92)90004-5

American Coal Ash Association (06/2003) Fly Ash for Highway Engineers. <https://www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fafacts.pdf>. Zugegriffen: 06. April 2021

Andrew RM (2018) Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production. *Earth Syst. Sci. Data* 10:195–217. doi:10.5194/essd-10-195-2018

Aresta M (2019) Economy based on carbon dioxide and water; Potential of large scale carbon dioxide utilization. Springer Nature, Cham, Switzerland

Azdarpour A, Asadullah M, Mohammadian E, Hamidi H, Junin R, Karaei MA (2015) A review on carbon dioxide mineral carbonation through pH-swing process. *Chemical Engineering Journal* 279:615–630. doi:10.1016/j.cej.2015.05.064

Barcelo L, Kline J, Walenta G, Gartner E (2014) Cement and carbon emissions. *Mater Struct* 47:1055–1065. doi:10.1617/s11527-013-0114-5

Batstone DJ, Amerlinck Y, Ekama G, Goel R, Grau P, Johnson B, Kaya I, Steyer J-P, Takács I, Vanrolleghem PA, Volcke E (2010) Towards a Generalized Physicochemical Framework: WWTmod Workshop Position Paper. *proc water environ fed* 2010:1054–1071. doi:10.2175/193864710798158436

Berner IM (02/2020) Bilanzierung eines Gesamtprozesses zur Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe. Dissertation, Leoben

Bing L, Biao T, Zhen M, Hanchi C, Hongbo L (2019) Physical and Chemical Properties of Steel Slag and Utilization Technology of Steel Slag at Home and Abroad. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2019

Carbon Capture Machine (2020) Carbon Capture Machine. <https://www.abdn.ac.uk/ccm-carbon-xprize/>. Zugegriffen: 16. April 2021

Carbon8 Systems (2020) Biomass and municipal solid waste fly ash and Accelerated Carbonation Technology. <https://c8s.co.uk/wp-content/uploads/2020/07/C8S-%E2%80%93Information-Sheets.pdf>. Zugegriffen: 16. April 2021

Chang E-E, Pan S-Y, Chen Y-H, Chu H-W, Wang C-F, Chiang P-C (2011) CO<sub>2</sub> sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor. *Journal of hazardous materials* 195:107–114. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.08.006

Chatterjee AK (2018) Cement production technology; Principles and practice. CRC Press, Boca Raton, FL

- Ćwik A, Casanova I, Rausis K, Koukouzas N, Zarębska K (2018) Carbonation of high-calcium fly ashes and its potential for carbon dioxide removal in coal fired power plants. *Journal of Cleaner Production* 202:1026–1034. doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.234
- Dave N, Do T, Puxty G, Rowland R, Feron P, Attalla MI (2009) CO<sub>2</sub> capture by aqueous amines and aqueous ammonia—A Comparison. *Energy Procedia* 1:949–954. doi:10.1016/j.egypro.2009.01.126
- Di Lorenzo F, Ruiz-Agudo C, Ibañez-Velasco A, Gil-San Millán R, Navarro J, Ruiz-Agudo E, Rodríguez-Navarro C (2018) The Carbonation of Wollastonite: A Model Reaction to Test Natural and Biomimetic Catalysts for Enhanced CO<sub>2</sub> Sequestration. *Minerals* 8:209. doi:10.3390/min8050209
- Długogorski BZ, Balucan RD (2014) Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31:353–367. doi:10.1016/j.rser.2013.11.002
- EI-Attar MM, Sadek DM, Salah AM (2017) Recycling of high volumes of cement kiln dust in bricks industry. *Journal of Cleaner Production* 143:506–515. doi:10.1016/j.jclepro.2016.12.082
- EI-Hassan H, Shao Y (2014) Dynamic carbonation curing of fresh lightweight concrete. *Magazine of Concrete Research* 66:708–718. doi:10.1680/mac.13.00222
- Fast Carb (2020) Fast Carb. <https://fastcarb.fr/en/home/>. Zugegriffen: 16. April 2021
- Fernández Bertos M, Simons SJR, Hills CD, Carey PJ (2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of hazardous materials* 112:193–205. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.04.019
- García-Carmona J (2003) Morphological characteristics and aggregation of calcite crystals obtained by bubbling CO<sub>2</sub> through a Ca(OH)<sub>2</sub> suspension in the presence of additives. *Powder Technology* 130:307–315. doi:10.1016/S0032-5910(02)00209-7
- GOFF F, LACKNER KS (1998) Carbon Dioxide Sequestering Using Ultramafic Rocks. *Environ Geosci* 5:89–102. doi:10.1046/j.1526-0984.1998.08014.x
- Gunning PJ (2011) Accelerated Carbonation of Hazardous Wastes. Thesis, Greenwich
- Härig S, Klausen D, Hoscheid R (2003) Technologie der Baustoffe; Handbuch für Studium und Praxis. Müller, Heidelberg
- Hewlett PC (Hrsg) (2004) Lea's chemistry of cement and concrete. Elsevier/Butterworth Heinemann, Amsterdam
- Hosseini T, Haque N, Selomulya C, Zhang L (2016) Mineral carbonation of Victorian brown coal fly ash using regenerative ammonium chloride – Process simulation and techno-economic analysis. *Applied Energy* 175:54–68. doi:10.1016/j.apenergy.2016.04.093
- Huang H, Wang T, Kolosz B, Andresen J, Garcia S, Fang M, Maroto-Valer MM (2019) Life-cycle assessment of emerging CO<sub>2</sub> mineral carbonation-cured concrete blocks: Comparative analysis of CO<sub>2</sub> reduction potential and optimization of environmental impacts. *Journal of Cleaner Production* 241:118359. doi:10.1016/j.jclepro.2019.118359



- Huijgen WJJ, Ruijg GJ, Comans RNJ, Witkamp G-J (2006) Energy Consumption and Net CO<sub>2</sub> Sequestration of Aqueous Mineral Carbonation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45:9184–9194. doi:10.1021/ie060636k
- Huntzinger DN, Eatmon TD (2009) A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production* 17:668–675. doi:10.1016/j.jclepro.2008.04.007
- Huntzinger DN, Gierke JS, Kawatra SK, Eisele TC, Sutter LL (2009) Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. *Environmental science & technology* 43:1986–1992. doi:10.1021/es802910z
- Innovation Concepts CO<sub>2</sub> Energy Reactor©; CO<sub>2</sub> as a feedstock. <http://www.innovationconcepts.eu/res/leaflet/co2energyreactorenglishversionmay2012.pdf>. Zugegriffen: 29. März 2021
- Izquierdo M, Querol X (2012) Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. *International Journal of Coal Geology* 94:54–66. doi:10.1016/j.coal.2011.10.006
- Ji L, Yu H (2018) Carbon dioxide sequestration by direct mineralization of fly ash. In: Shi C, Palomo Sánchez A, Torgal FP (Hrsg) Carbon dioxide sequestration in cementitious construction materials. Woodhead Publishing, Cambridge, MA, S 13–37
- Katsuyama Y, Yamasaki A, Iizuka A, Fujii M, Kumagai K, Yanagisawa Y (2005) Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) from waste cement using pressurized CO<sub>2</sub>. *Environ. Prog.* 24:162–170. doi:10.1002/ep.10080
- Khunthongkeaw J, Tangtermsirikul S, Leelawat T (2006) A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. *Construction and Building Materials* 20:744–753. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.01.052
- Koski J (1992) How concrete block are made; Efficient material handling and automated manufacturing processes combine to produce a versatile, economical building material
- Lehner M, Ellersdrofer M, Treimer R, Moser P, Theodoridou V, Biedermann H (2012) Carbon Capture and Utilization (CCU) – Verfahrenswege und deren Bewertung. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*:63–69
- Li R, Zhang T, Liu Y, Lv G, Xie L (2016) Calcification-carbonation method for red mud processing. *Journal of hazardous materials* 316:94–101. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.072
- Liang G, Chen W, Nguyen AV, Nguyen TAH (2018) Red mud carbonation using carbon dioxide: Effects of carbonate and calcium ions on goethite surface properties and settling. *Journal of colloid and interface science* 517:230–238. doi:10.1016/j.jcis.2018.02.006
- Liu W, Su S, Xu K, Chen Q, Xu J, Sun Z, Wang Y, Hu S, Wang X, Xue Y, Xiang J (2018) CO<sub>2</sub> sequestration by direct gas–solid carbonation of fly ash with steam addition. *Journal of Cleaner Production* 178:98–107. doi:10.1016/j.jclepro.2017.12.281
- Lundkvist K, Brämning M, Larsson M, Samuelsson C (2012) Analysis of metallurgical processes and slag utilisation in an integrated steel plant producing advanced high

- strength steels. Scanmet IV: 4th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking 2012:415–424
- M. Khan, Khan Rahim Saud, Karadia Ashraf M. Irfan, Shaikh Ibrahim (2018) Curing of Concrete by Carbon Dioxide. International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET) 2018:4410–4414
- Mattila H-P, Zevenhoven R (2014) Design of a continuous process setup for precipitated calcium carbonate production from steel converter slag. ChemSusChem 7:903–913. doi:10.1002/cssc.201300516
- Mattila H-P, Zevenhoven R (2015) Mineral Carbonation of Phosphogypsum Waste for Production of Useful Carbonate and Sulfate Salts. Frontiers in Energy Research 3:48. doi:10.3389/fenrg.2015.00048
- Mattila H-P, Hudd H, Zevenhoven R (2014) Cradle-to-gate life cycle assessment of precipitated calcium carbonate production from steel converter slag. Journal of Cleaner Production 84:611–618. doi:10.1016/j.jclepro.2014.05.064
- Mayoral MC, Andrés JM, Gimeno MP (2013) Optimization of mineral carbonation process for CO<sub>2</sub> sequestration by lime-rich coal ashes. Fuel 106:448–454. doi:10.1016/j.fuel.2012.11.042
- Mazzella A, Errico M, Spiga D (2016) CO<sub>2</sub> uptake capacity of coal fly ash: Influence of pressure and temperature on direct gas-solid carbonation. Journal of Environmental Chemical Engineering 4:4120–4128. doi:10.1016/j.jece.2016.09.020
- McDonald TM, Mason JA, Kong X, Bloch ED, Gygi D, Dani A, Crocellà V, Giordanino F, Odoh SO, Drisdell WS, Vlaisavljevich B, Dzubak AL, Poloni R, Schnell SK, Planas N, Lee K, Pascal T, Wan LF, Prendergast D, Neaton JB, Smit B, Kortright JB, Gagliardi L, Bordiga S, Reimer JA, Long JR (2015) Cooperative insertion of CO<sub>2</sub> in diamine-appended metal-organic frameworks. Nature 519:303–308. doi:10.1038/nature14327
- Metz B (Hrsg) (2005) IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge Univ. Press, Cambridge
- Mirjafari P, Asghari K, Mahinpey N (2007) Investigating the Application of Enzyme Carbonic Anhydrase for CO<sub>2</sub> Sequestration Purposes. Ind. Eng. Chem. Res. 46:921–926. doi:10.1021/ie060287u
- Montes-Hernandez G, Pérez-López R, Renard F, Nieto JM, Charlet L (2009) Mineral sequestration of CO<sub>2</sub> by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. Journal of hazardous materials 161:1347–1354. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.104
- Nduagu E, Bergerson J, Zevenhoven R (2012) Life cycle assessment of CO<sub>2</sub> sequestration in magnesium silicate rock – A comparative study. Energy Conversion and Management 55:116–126. doi:10.1016/j.enconman.2011.10.026
- O'Connor W, D.C. Dahlin, G.E. Rush, S.J. Gerdemann, L.R. Penner, D.N. Nilsen (2005) Aqueous Mineral Carbonation: Mineral Availability, Pretreatment, Reaction Parametrics, and Process Studies
- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Walters RP, Turner PC (2000a) Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid

- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Rush GE, Walters RP, Turner PC (2000b) CO<sub>2</sub> storage in solid form: a study of direct mineral carbonation
- Olajire AA (2013) A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 109:364–392. doi:10.1016/j.petrol.2013.03.013
- Park H, Lee J, Han J, Park S, Park J, Min B (2015) CO<sub>2</sub> Fixation by Membrane Separated NaCl Electrolysis. *Energies* 8:8704–8715. doi:10.3390/en8088704
- Park H, Han J, Lee J, Kim K-M, Jo H, Min B (2016) Comparison of Two Processes Forming CaCO<sub>3</sub> Precipitates by Electrolysis. *Energies* 9:1052. doi:10.3390/en9121052
- Park A-HA, Fan L-S CO<sub>2</sub> mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science* 2004:5241–5247
- Perry R, Green D (1997) *Perry's chemical engineers' handbook*; International student edition. McGraw-Hill, New York
- Puertas F, Palacios M, Manzano H, Dolado JS, Rico A, Rodriguez J (2014) C-A-S-H gels formed in alkali-activated slag cement pastes. Structure and effect on cement properties and durability. *MATEC Web of Conferences* 11:1002. doi:10.1051/mateconf/20141101002
- Reddy KJ, John S, Weber H, Argyle MD, Bhattacharyya P, Taylor DT, Christensen M, Foulke T, Fahlsing P (2011) Simultaneous capture and mineralization of coal combustion flue gas carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). *Energy Procedia* 4:1574–1583. doi:10.1016/j.egypro.2011.02.027
- Rendek E, Ducom G, Germain P (2006) Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal of hazardous materials* 128:73–79. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.07.033
- Rostami V, Shao Y, Boyd AJ (2012) Carbonation Curing versus Steam Curing for Precast Concrete Production. *J. Mater. Civ. Eng.* 24:1221–1229. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000462
- Said A, Mattila H-P, Järvinen M, Zevenhoven R (2013) Production of precipitated calcium carbonate (PCC) from steelmaking slag for fixation of CO<sub>2</sub>. *Applied Energy* 112:765–771. doi:10.1016/j.apenergy.2012.12.042
- Sanna A, Uibu M, Caramanna G, Kuusik R, Maroto-Valer MM (2014) A review of mineral carbonation technologies to sequester CO<sub>2</sub>. *Chemical Society reviews* 43:8049–8080. doi:10.1039/c4cs00035h
- Santos RM, Verbeeck W, Knops P, Rijnsburger K, Pontikes Y, van Gerven T (2013a) Integrated Mineral Carbonation Reactor Technology for Sustainable Carbon Dioxide Sequestration: 'CO<sub>2</sub> Energy Reactor'. *Energy Procedia* 37:5884–5891. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.513
- Santos RM, François D, Mertens G, Elsen J, van Gerven T (2013b) Ultrasound-intensified mineral carbonation. *Applied Thermal Engineering* 57:154–163. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.03.035

- Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H (2011) Sustainable cement production—present and future. *Cement and Concrete Research* 41:642–650. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.019
- Šešlija M, Rosić Aleksandra, Radović N, Vasić M, Đogo M, Jotić M (2016) Laboratory testings of fly ash. *Teh. vjesn.* 23. doi:10.17559/TV-20150317171035
- Skocek J, Zajac M, Ben Haha M (2020) Carbon Capture and Utilization by mineralization of cement pastes derived from recycled concrete. *Scientific reports* 10:5614. doi:10.1038/s41598-020-62503-z
- Stephenson MH (2013) *Returning coal and carbon to nature; Carbon capture and storage.* Elsevier, Oxford
- Stöller M (2015) *Eignung von Sekundärrohstoffen in für die Karbonatisierung.* Diplomarbeit, Leoben
- Stumm W, Morgan JJ (2013) *Aquatic Chemistry; Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.* Wiley, New York
- Taylor M, Tam C, Gielen G (2006) *Energy Efficiency and CO<sub>2</sub> Emissions from the Global Cement Industry*
- Ukwattage NL, Ranjith PG (2018) Accelerated Carbonation of Coal Combustion Fly Ash for Atmospheric Carbon dioxide Sequestration and Soil Amendment: An Overview. *J Pollut Eff Cont* 06. doi:10.4172/2375-4397.1000210
- Wang F, Dreisinger DB, Jarvis M, Hitchins T (2018) The technology of CO<sub>2</sub> sequestration by mineral carbonation: current status and future prospects. *Canadian Metallurgical Quarterly* 57:46–58. doi:10.1080/00084433.2017.1375221
- Wang X, Song C (2020) Carbon Capture From Flue Gas and the Atmosphere: A Perspective. *Frontiers in Energy Research* 8:265. doi:10.3389/fenrg.2020.560849
- Worrell E, Price L, Martin N, Hendriks C, Meida LO (2001) CARBON DIOXIDE EMISSIONS FROM THE GLOBAL CEMENT INDUSTRY. *Annu. Rev. Energy. Environ.* 26:303–329. doi:10.1146/annurev.energy.26.1.303
- Wu JC-S, Sheen J-D, Chen S-Y, Fan Y-C (2001) Feasibility of CO<sub>2</sub> Fixation via Artificial Rock Weathering. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40:3902–3905. doi:10.1021/ie010222I
- Zevenhoven R, Kavaliauskaite I (2004) Mineral Carbonation for Long-term CO<sub>2</sub> Storage: an Exergy Analysis. *International Journal of Thermodynamics* 7. Uluslararası Uygulamalı Termodinamik Derneği İktisadi İşletmesi
- Zevenhoven R, Teir S, Eloneva S (2008) Heat optimisation of a staged gas–solid mineral carbonation process for long-term CO<sub>2</sub> storage. *Energy* 33:362–370. doi:10.1016/j.energy.2007.11.005
- Zevenhoven R, Slotte M, Åbacka J, Highfield J (2016) A comparison of CO<sub>2</sub> mineral sequestration processes involving a dry or wet carbonation step. *Energy* 117:604–611. doi:10.1016/j.energy.2016.05.066

## 8.2 Abkürzungsverzeichnis

Thema	Einheiten	Beschreibung
<b>Abkürzungen</b>		
ÅA		Åbo Akademi
aq.		aquatic = in wässriger Lösung
BAT		best available technology, beste verfügbare Technik
BS		Bypass-Staub
CCS		Carbon Capture and Storage
CCU		Carbon Capture and Utilization
CCUS		Carbon Capture Utilization and Storage
EOR		Enhanced Oil Recovery
FA		Flugasche
FTIR		Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
g		gasförmig
glvst.		Glühverlust
l		liquid/flüssig
nicht. Best		nicht bestimmt
PCC		precipitated calcium carbonate
RA		Rostasche
s		solid/fest
SCM		Secondary Cementing Material, Zementsekundärrohstoffe
THG		Treibhausgas
TR		Teilreaktion
unb.		Unbeladen
ZA		Zementabbruch
<b>Formelzeichen</b>		
c	[mol/l]	Konzentration
d	[mm, m]	Durchmesser
$\Delta d$	[mm]	Korngrößenbereich
D	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient
$D_d$	[-]	Siebdurchgang
$d_p$	[mm]	Mittlerer Partikeldurchmesser
He	[bar, atm]	Henry-Konstante
m	[g]	Masse
n	[min <sup>-1</sup> ]	Rührerdrehzahl
$\dot{n}$	[mol/m <sup>2</sup> ]	spez. Stoffmengenstrom
p	[bar, atm]	Druck
$p_i$	[bar, atm]	Partialdruck des Stoffes i
$q_{(x)}$	[-]	Häufigkeitsdichtefunktion

R	[J/mol K]	ideale Gaskonstante
$R_d$	[-]	Siebrückhalt
T	[K, °C]	Temperatur
V	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
Ver.	[g, %]	Siebverlust
w	[-, %]	Massenanteil
x	[mol/mol]	Stoffmengenanteil Flüssigphase
y	[mol/mol]	Stoffmengenanteil Gasphase
$\Delta H_R^0$	[J/mol]	Standardreaktionsenthalpie
$\delta/\delta$		Differentialquotient
$Th_{mCO_2}$	[kg/kg, %]	maximale Kohlendioxidbeladung, theoretisch
$E_{CO_2}$	[kg/kg, %]	maximale Kohlendioxidbeladung, experimentell

### Griechische Buchstaben

$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$\varphi_v$		Feststoffanteil
$\varphi_{CO_2}$	[%]	Karbonatisierungseffizienz

### Indizes

i		Eigenschaft des Stoffes i
p		Partikel

### Symbole

%		Prozent
↑		erhöht
↓		verringert, ausfallen
°C		Grad Celsius
J		Joule
K		Grad Kelvin
mol		Stoffmenge
t		Tonnen
wt. %		Gewichtsprozent

### 8.3 Tabellen

Tabelle 1: Gegenüberstellung verschiedener Primärrohstoffe, deren Eigenschaften und Prozessparameter für Karbonatisierungsverfahren.....	40
Tabelle 2: Gegenüberstellung von Flugaschen und Schlacken, deren Eigenschaften und Prozessparameter für Karbonatisierungsverfahren.....	41
Tabelle 3: Gegenüberstellung von Abfällen der Zementindustrie, deren Eigenschaften und Prozessparameter für Karbonatisierungsverfahren.....	42
Tabelle 4: Zusammensetzung der verfügbaren Sekundärrohstoffe des W&P Zementwerkes und ihr theoretisches Karbonatisierungspotential nach Formel 3.42 .....	43
Tabelle 5: Probenbezeichnung und Reaktionsbedingungen der Karbonatisierungsversuche .....	50
Tabelle 6: Vergleich der trockenen und feuchten Karbonatisierung von Bypass-Staub bei einem Druck von 40 bar und einer Verweilzeit von 60 min .....	51
Tabelle 7: CO <sub>2</sub> -Aufnahme von Bypass-Staub bei einem Druck von 40 bar und unterschiedlichen Verweilzeiten .....	51
Tabelle 8: CO <sub>2</sub> -Aufnahme von Bypass-Staub bei 60 min Verweilzeit und unterschiedlichen Drücken.....	52
Tabelle 9: Versuchsergebnisse der Karbonatisierung von Bypass-Staub bei 40 bar und 60 min Reaktionszeit.....	54
Tabelle 10: Versuchsergebnisse der Karbonatisierung von Rostasche bei 40 bar und 60 min Reaktionszeit.....	56
Tabelle 11: Versuchsergebnisse der Karbonatisierung von Flugasche bei 40 bar und 60 min Reaktionszeit.....	58
Tabelle 12: Versuchsergebnisse der Karbonatisierung von Zementabbruchmaterial bei 40 bar und 60 min Reaktionszeit .....	60
Tabelle 13: Messdaten der Siebanalyse für Flugasche .....	I
Tabelle 14: Messdaten der Siebanalyse für Bypassstaub.....	II
Tabelle 15: Messdaten der Siebanalyse für Rostasche .....	III
Tabelle 16: Messdaten der Siebanalyse für Zementabbruch .....	IV
Tabelle 17: Prozessparameter der Karbonatisierungsversuche und CO <sub>2</sub> -Massenanteile ...	XIII
Tabelle 18: CO <sub>2</sub> -Massenanteile im unbehandelten und im karbonatisierten mineralischen Rohstoff.....	XIII

## 8.4 Abbildungen

Abbildung 1: Vorhersage über die Entwicklung der Zementproduktion in den wichtigsten Industrieländern 1970-2050 (Taylor et al. 2006) .....	4
Abbildung 2: Verfahrensablauf der Zementherstellung (Härig et al. 2003) .....	7
Abbildung 3: CCUS – Verwertungs- und Speichermöglichkeiten von Kohlendioxid.....	8
Abbildung 4: Möglichkeiten der Speicherung von Kohlendioxid in geologischen Lagerstätten (Metz 2005) .....	9
Abbildung 5: Prozessfließbild eines Temperatur-Swing-Absorptionsverfahren für die Abtrennung des CO <sub>2</sub> aus dem Abgasstrom (Dave et al. 2009) .....	11
Abbildung 6: Mögliche Verfahrenswege der Karbonatisierung in der Industrie. In rot markiert sind die bevorzugten Prozessrouten zur Verwertung von CO <sub>2</sub> (Olajire 2013) .....	12
Abbildung 7: Verfahrensprinzip der direkten Karbonatisierung (Olajire 2013) .....	13
Abbildung 8: Schema eines Gas-Feststoff Karbonatisierungsprozess (Reddy et al. 2011) ...	13
Abbildung 9: Fließschema des NETL-Prozesses zur direkten Karbonatisierung von primären Rohstoffen und Stahlwerksschlacken [- - -Gas, · · · Lösemittel] (Huijgen et al. 2006) ....	14
Abbildung 10: Energy Reaktor <sup>®</sup> - Schwerkraft-Druck Kessel zur Karbonatisierung mineralischer Einsatzstoffe (Wang et al. 2018) .....	16
Abbildung 11: Verfahrensprinzip der indirekten Karbonatisierung (Olajire 2013) .....	17
Abbildung 12: Titrationskurve von 0,1 NH <sub>3</sub> -Lösung mit 0,1 N HCl mit Pufferwirkung bei pH=9 (Batstone et al. 2010) .....	18
Abbildung 13: Karbonatisierung nach der pH-Swing Methode mit teilweiser Säurerückführung (Berneder 02/2020) .....	18
Abbildung 14: Prozessschema einer zweistufigen Karbonatisierung über Magnesiumoxid (Zevenhoven et al. 2008) .....	19
Abbildung 15: Prozessschema einer dreistufigen Karbonatisierung über Magnesiumhydroxid (Zevenhoven et al. 2008) .....	19
Abbildung 16: Åbo Akademi Karbonatisierungsverfahren im Wirbelschichtreaktor mit Ammoniumsulfat Rückgewinnung [- - -Fluidströme (g/l), – Feststoffströme] (Zevenhoven et al. 2016) .....	20
Abbildung 17: Alternative Åbo Akademi Route mit Karbonatisierung in wässriger Lösung [- - - Fluidströme (g/l), – Feststoffströme] (Zevenhoven et al. 2016) .....	20
Abbildung 18: Kohlensäure Gleichgewicht in Abhängigkeit des pH der Lösung (Stumm und Morgan 2013) .....	21
Abbildung 19: Aufbau einer Elektrolysezelle zur Karbonatisierung von Meerwasser (Park et al. 2016) .....	22



Abbildung 20: Zusammenhänge der Reaktionsschritte und der teilnehmenden Spezies bei der Karbonatisierung (Aresta 2019).....	23
Abbildung 21: Zusammenhang der Henry-Konstante von CO <sub>2</sub> in Wasser mit der Temperatur (Perry und Green 1997) .....	24
Abbildung 22: Bildung einer passiven Oberflächenschicht auf den Feststoffpartikeln durch Reaktionsprodukte und Restsilikate (Wang et al. 2018) .....	26
Abbildung 23: Aufbereitungsschritte der Primärrohstoffe Serpentin und Olivin für die Karbonatisierung (O'Connor et al. 2000b) .....	28
Abbildung 24: Prinzipfließbild eines indirekten Karbonatisierungsverfahren für Flugasche mit optionaler Rezirkulierung des Löserückstandes [- - Fluidströme (g/l), – Feststoffströme] (Hosseini et al. 2016) .....	30
Abbildung 25: Prinzipfließbild eines indirekten Karbonatisierungsverfahren für Flugasche mit Verwertung der festen Rückstände [- - Fluidströme (g/l), – Feststoffströme] (Hosseini et al. 2016).....	31
Abbildung 26: Konventionelle PCC-Wertschöpfungskette und ihre Alternative auf Basis von Metallschlacken (Mattila und Zevenhoven 2014).....	32
Abbildung 27: Prozessschema eines "slag2pcc" Prozesses mit Lösungsmittelaufbereitung [- - Fluidströme (g/l), – Feststoffströme, - - - Abgasstrom] (Mattila et al. 2014).....	33
Abbildung 28: Recyclingroute von Betonabbruchmaterialien, Rot: Verbesserungen zum derzeitigen Ablauf (Skocek et al. 2020).....	34
Abbildung 29: Rauchgasentschwefelungsprozess auf Basis von PCC aus Zementabfällen (Katsuyama et al. 2005) .....	35
Abbildung 30: Rotschlammbehandlung durch Karbonatisierung mit Aluminiumextraktion (Li et al. 2016).....	37
Abbildung 31: Karbonatisierungsverfahren für die Behandlung von Phosphorgips mit Verwertung der Produkte (Mattila und Zevenhoven 2015).....	37
Abbildung 32: Verfahrensprinzip einer dynamischen CO <sub>2</sub> -Betonhärtekammer (El-Hassan und Shao 2014) .....	39
Abbildung 33: Versuchsaufbau für die direkte Karbonatisierung im beheizten Druckreaktor.	44
Abbildung 34: Siebturm und Siebmaschine für die Korngrößenanalyse nach DIN 3310-1 (links) und Aufbau zur Absiebung des Feinanteils (rechts) .....	45
Abbildung 35: Vergleich der Probenträger DSC (Blau) und DTA (Rosa) bei der Analyse von Bypass-Staub.....	46
Abbildung 36: CO <sub>2</sub> - Aufnahme von Bypass-Staub in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einem Druck von 40 bar .....	51
Abbildung 37: CO <sub>2</sub> -Aufnahme von Bypass-Staub in Abhängigkeit des Druckes bei 60 min Verweilzeit.....	52

Abbildung 38: Relative Häufigkeitsverteilung (oben) und Summenverteilung (unten) der Partikelgröße von Bypass-Staub .....	53
Abbildung 39: Feinanteil (<90 µm) der Bypass-Staub-Probe vor der Karbonatisierung.....	54
Abbildung 40: Relative Häufigkeitsverteilung (oben) und Summenverteilung (unten) der Partikelgröße von Rostasche .....	55
Abbildung 41: Feinanteil (<90 µm) der Rostasche-Probe vor der Karbonatisierung.....	56
Abbildung 42: Relative Häufigkeitsverteilung (oben) und Summenverteilung (unten) der Partikelgröße von Flugasche .....	57
Abbildung 43: Feinanteil (<90 µm) der Flugasche-Probe vor der Karbonatisierung .....	58
Abbildung 44: Relative Häufigkeitsverteilung (oben) und Summenverteilung (unten) der Partikelgröße des Zementabbruchs.....	59
Abbildung 45: Feinanteil (<125 µm) der Zementabbruch-Probe vor der Karbonatisierung ....	60
Abbildung 46: Vergleich der theoretischen, und praktisch erreichten CO <sub>2</sub> -Aufnahmen der einzelnen Rohstoffe.....	61
Abbildung 47: Karbonatisierungseffizienz der unterschiedlichen Rohstoffe .....	61
Abbildung 48: TGA der unbehandelten Rostasche (RA 1.0).....	V
Abbildung 49: TGA der karbonatisierten Rostasche (RA 1.1).....	V
Abbildung 50: TGA der unbehandelten Flugasche (FA 3.0) mit DSC- (Blau) und DTA- (Grün) Probenträger .....	VI
Abbildung 51: TGA der karbonatisierten Flugasche (FA 3.1).....	VI
Abbildung 52: TGA des unbehandelten Zementabbruchs (ZA 4.0).....	VII
Abbildung 53: TGA des karbonatisierten Zementabbruchmaterials (ZA 4.1).....	VII
Abbildung 54: TGA des unbehandelten Bypass-Staub (BS 2.0) .....	VIII
Abbildung 55: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.1, p=40 bar, t=60 min) ....	VIII
Abbildung 56: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.2, p=20 bar, t=60 min) .....	IX
Abbildung 57: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.3, p=10 bar, t=60 min) .....	IX
Abbildung 58: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.4, p=40 bar, t=60 min) .....	X
Abbildung 59: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.5, p=40 bar, t=120 min) .....	X
Abbildung 60: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.5, p=40 bar, t=30 min) .....	XI
Abbildung 61: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.5, p=40 bar, t=60 min, trocken).....	XI
Abbildung 62: Vergleich der TGA-Ergebnisse der karbonatisierten Bypass-Staub Proben 2.1 bis 2.4 .....	XII

# Anhang

## Messergebnisse der Siebanalyse

Tabelle 13: Messdaten der Siebanalyse für Flugasche

Siebanalyse Flugasche					
Rohstoffe	Auswaage	Massenanteil	Rückhalt	Durchgang	rel. Häufigkeit
	[g]	[-]	[-]	[-]	[1/μm]
2000 μm			0,000	1,000	
> 1000	0,0	0,000			0,0000
1000 μm			0,000	1,000	
500 - 1000	0,1	0,001			0,0000
500 μm			0,001	0,999	
355 - 500	10,4	0,105			0,0007
355 μm			0,106	0,894	
250 - 355	23,4	0,236			0,0023
250 μm			0,342	0,658	
125 - 250	53,3	0,538			0,0043
125 μm			0,881	0,119	
90 - 125	2,7	0,027			0,0008
90 μm			0,908	0,092	
63 - 90	7,9	0,080			0,0030
63 μm			0,988	0,012	
< 63	1,2	0,012			0,0002
0 μm			1,000	0,000	
<b>Summe</b>	<b>99,00</b>	<b>1,000</b>			
<b>Einwaage</b>	<b>99,70</b>				
<b>Siebverlust</b>	<b>0,70</b>	abs.			
<b>Siebverlust</b>	<b>0,70 %</b>	rel.			

Tabelle 14: Messdaten der Siebanalyse für Bypassstaub

Siebanalyse Bypassstaub					
Rohstoffe	Auswaage	Massenanteil	Rückhalt	Durchgang	rel. Häufigkeit
	[g]	[-]	[-]	[-]	[1/μm]
2000 μm			0,000	1,000	
> 1000	0,1	0,001			0,0000
1000 μm			0,001	0,999	
500 - 1000	1,1	0,007			0,0000
500 μm			0,008	0,992	
355 - 500	5,1	0,034			0,0002
355 μm			0,042	0,958	
250 - 355	8,9	0,059			0,0006
250 μm			0,102	0,898	
125 - 250	64,4	0,430			0,0034
125 μm			0,532	0,468	
90 - 125	9,5	0,063			0,0018
90 μm			0,595	0,405	
63 - 90	19,1	0,128			0,0047
63 μm			0,723	0,277	
< 63	41,5	0,277			0,0044
0 μm			1,000	0,000	
<b>Summe</b>	<b>149,70</b>	<b>1,000</b>			
<b>Einwaage</b>	<b>150,20</b>				
<b>Siebverlust</b>	<b>0,50</b>	abs.			
<b>Siebverlust</b>	<b>0,33 %</b>	rel.			

Tabelle 15: Messdaten der Siebanalyse für Rostasche

Siebanalyse Rostasche					
Rohstoffe	Auswaage	Massenanteil	Rückhalt	Durchgang	rel. Häufigkeit
	[g]	[-]	[-]	[-]	[1/μm]
1200 μm			0,000	1,000	
> 1000	102,8	0,516			0,0026
1000 μm			0,516	0,484	
500 - 1000	24,8	0,124			0,0002
500 μm			0,640	0,360	
355 - 500	9,4	0,047			0,0003
355 μm			0,687	0,313	
250 - 355	10,3	0,052			0,0005
250 μm			0,739	0,261	
125 - 250	25,3	0,127			0,0010
125 μm			0,866	0,134	
90 - 125	12,1	0,061			0,0017
90 μm			0,927	0,073	
63 - 90	7,1	0,036			0,0013
63 μm			0,962	0,038	
< 63	7,5	0,038			0,0006
0 μm			1,000	0,000	
<b>Summe</b>	<b>199,30</b>	<b>1,000</b>			
<b>Einwaage</b>	<b>200,90</b>				
<b>Siebverlust</b>	<b>1,60</b>	abs.			
<b>Siebverlust</b>	<b>0,80%</b>	rel.			

Tabelle 16: Messdaten der Siebanalyse für Zementabbruch

Siebanalyse Zementabbruch					
Rohstoffe	Auswaage	Massenanteil	Rückhalt	Durchgang	rel. Häufigkeit
	[g]	[-]	[-]	[-]	[1/μm]
2000 μm			0,000	1,000	
> 1000	243,5	0,615			0,0006
1000 μm			0,615	0,385	
500 - 1000	60,1	0,152			0,0003
500 μm			0,767	0,233	
355 - 500	27,0	0,068			0,0005
355 μm			0,835	0,165	
250 - 355	26,7	0,067			0,0006
250 μm			0,903	0,097	
125 - 250	27,6	0,070			0,0006
125 μm			0,972	0,028	
90 - 125	8,9	0,022			0,0006
90 μm			0,995	0,005	
63 - 90	1,4	0,004			0,0001
63 μm			0,998	0,002	
< 63	0,6	0,002			0,0000
0 μm			1,000	0,000	
<b>Summe</b>	<b>395,80</b>	<b>1,000</b>			
<b>Einwaage</b>	<b>401,00</b>				
<b>Siebverlust</b>	<b>5,20</b>	abs.			
<b>Siebverlust</b>	<b>1,30 %</b>	rel.			

## Mess- und Berechnungsergebnisse der Karbonatisierungsversuche

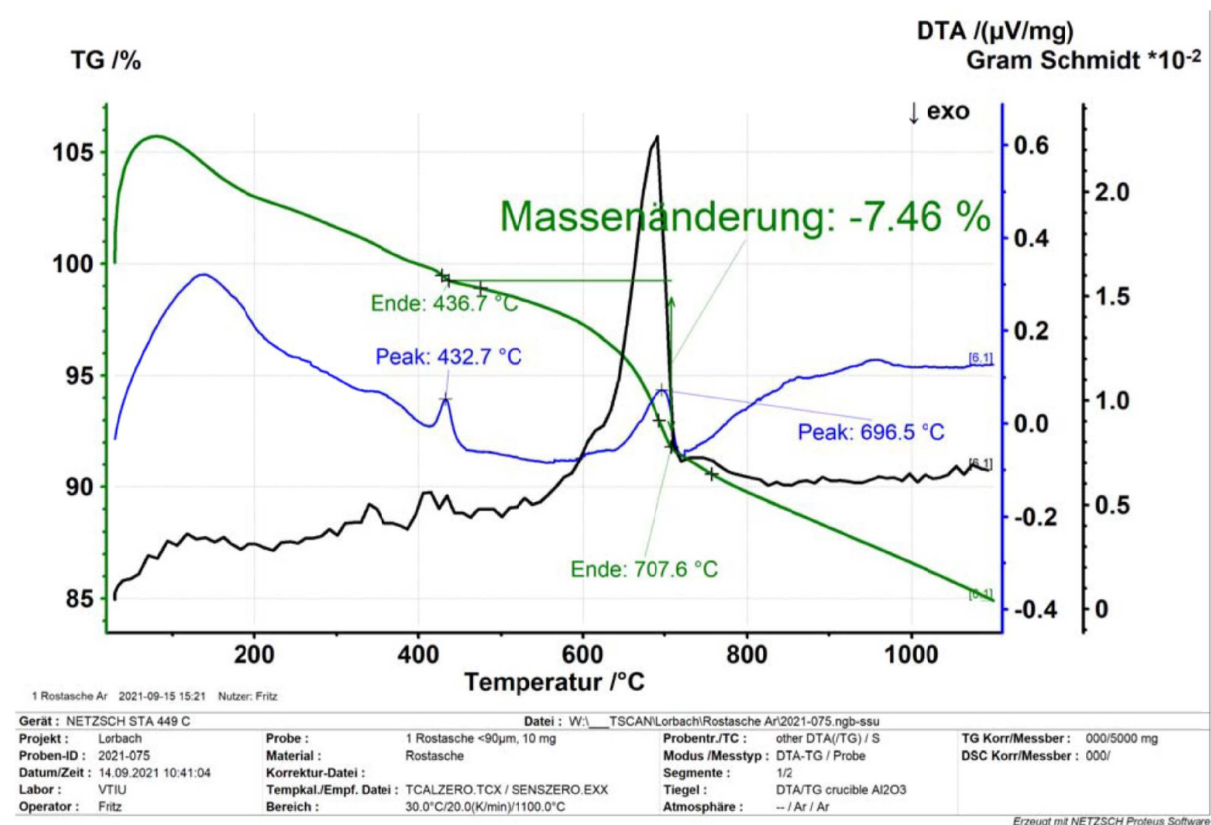


Abbildung 48: TGA der unbehandelten Rostasche (RA 1.0)

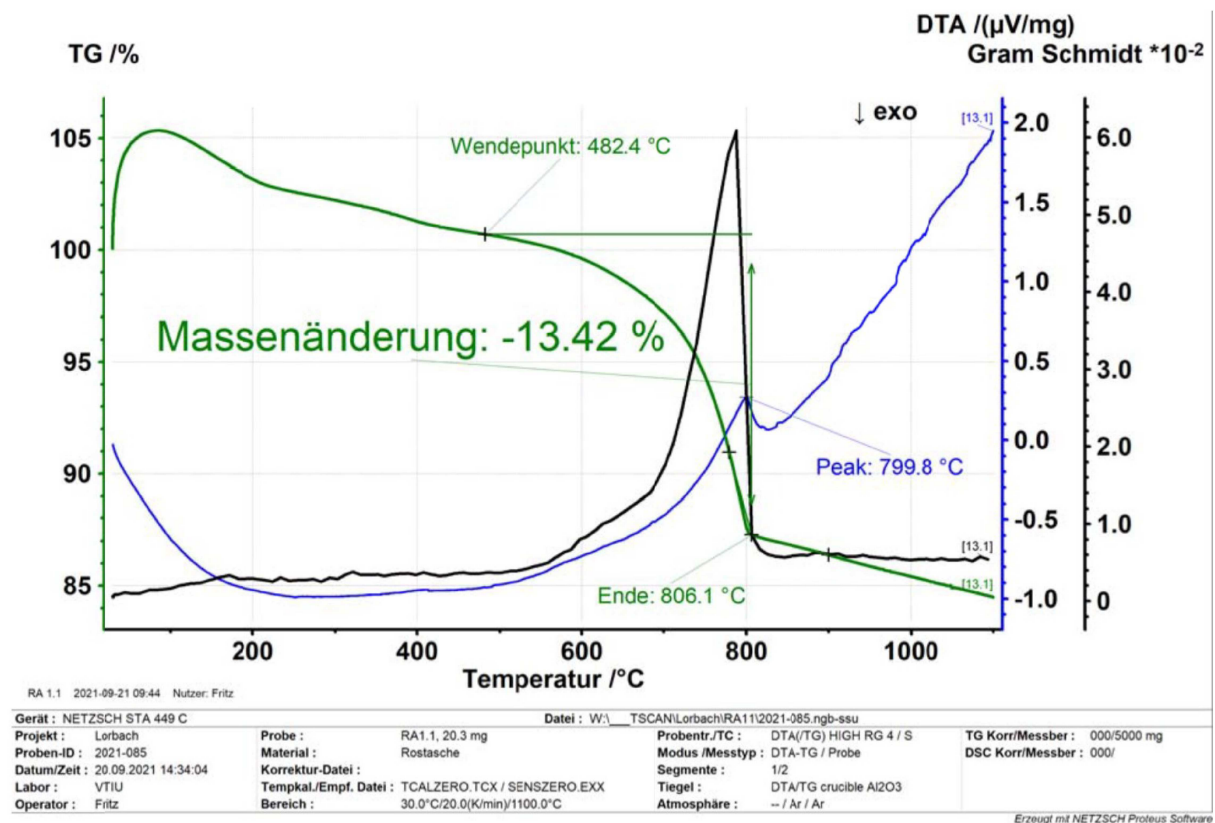


Abbildung 49: TGA der karbonatisierten Rostasche (RA 1.1)

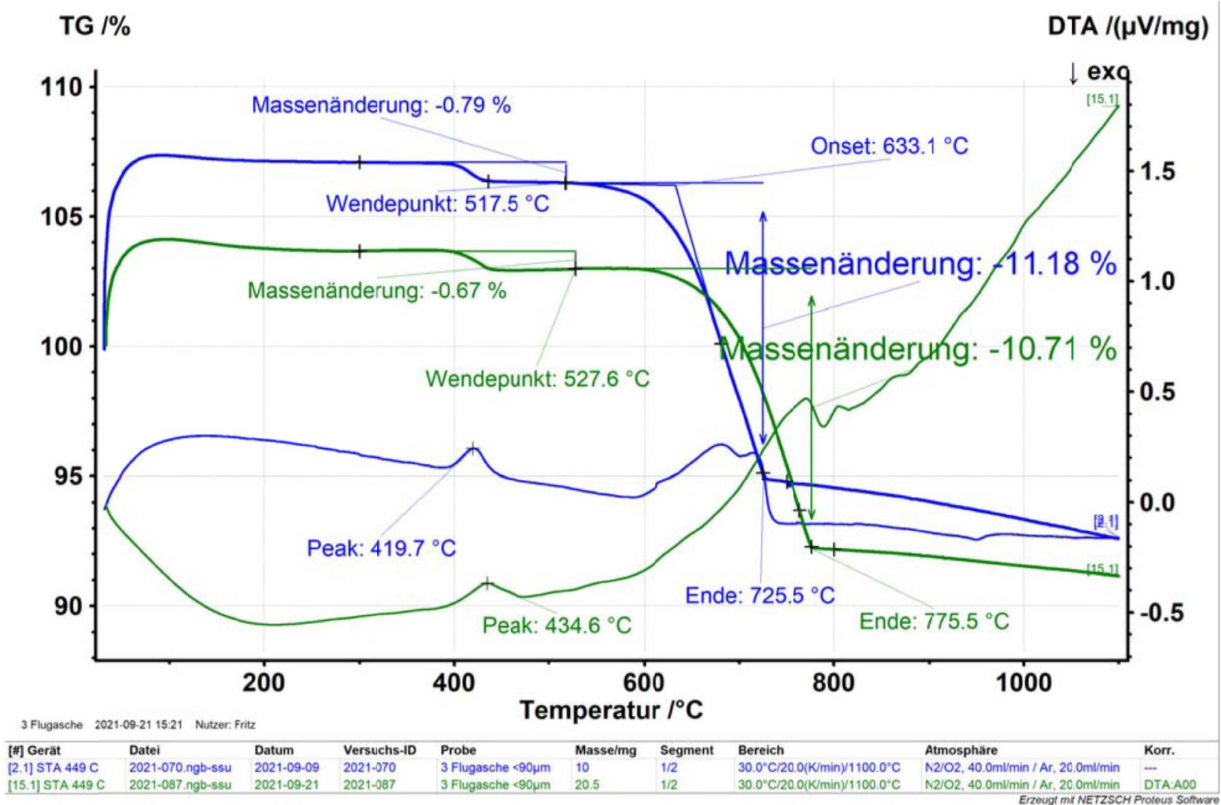


Abbildung 50: TGA der unbehandelten Flugasche (FA 3.0) mit DSC- (Blau) und DTA- (Grün) Probenträger

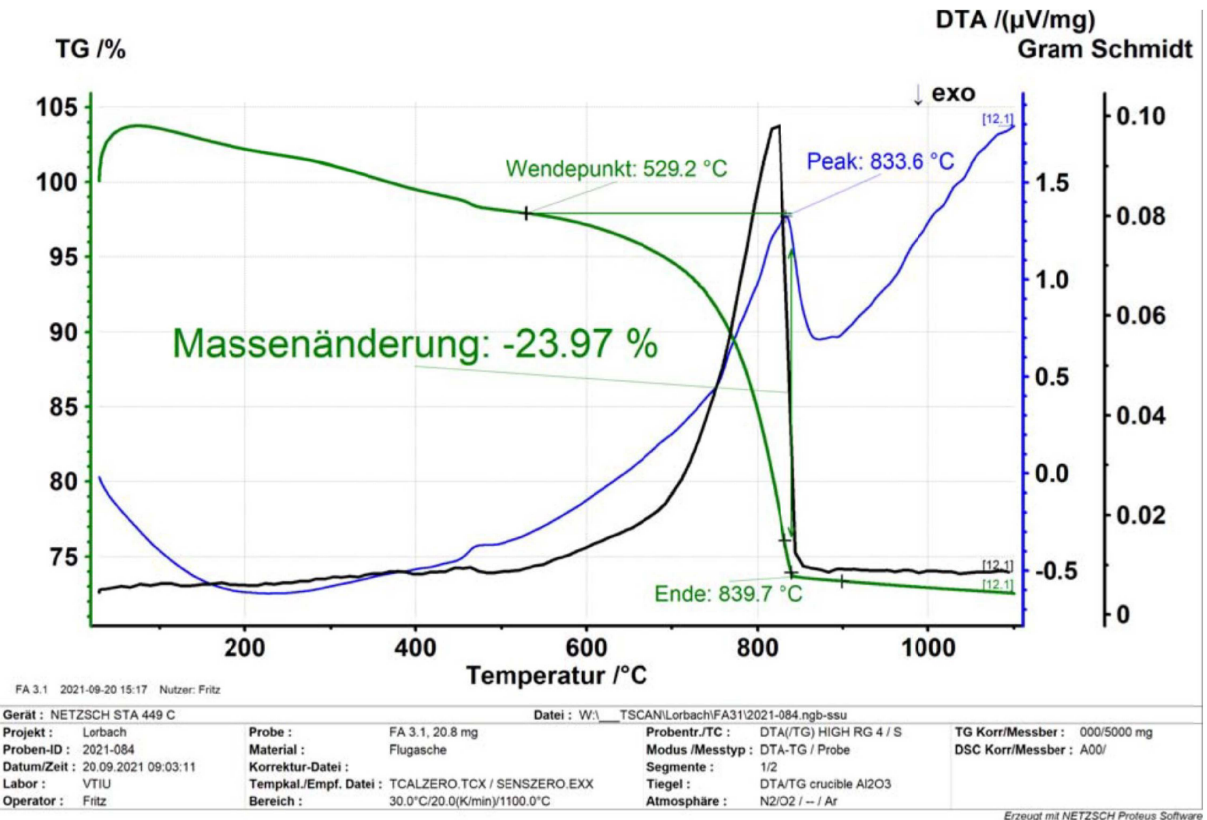


Abbildung 51: TGA der karbonatisierten Flugasche (FA 3.1)



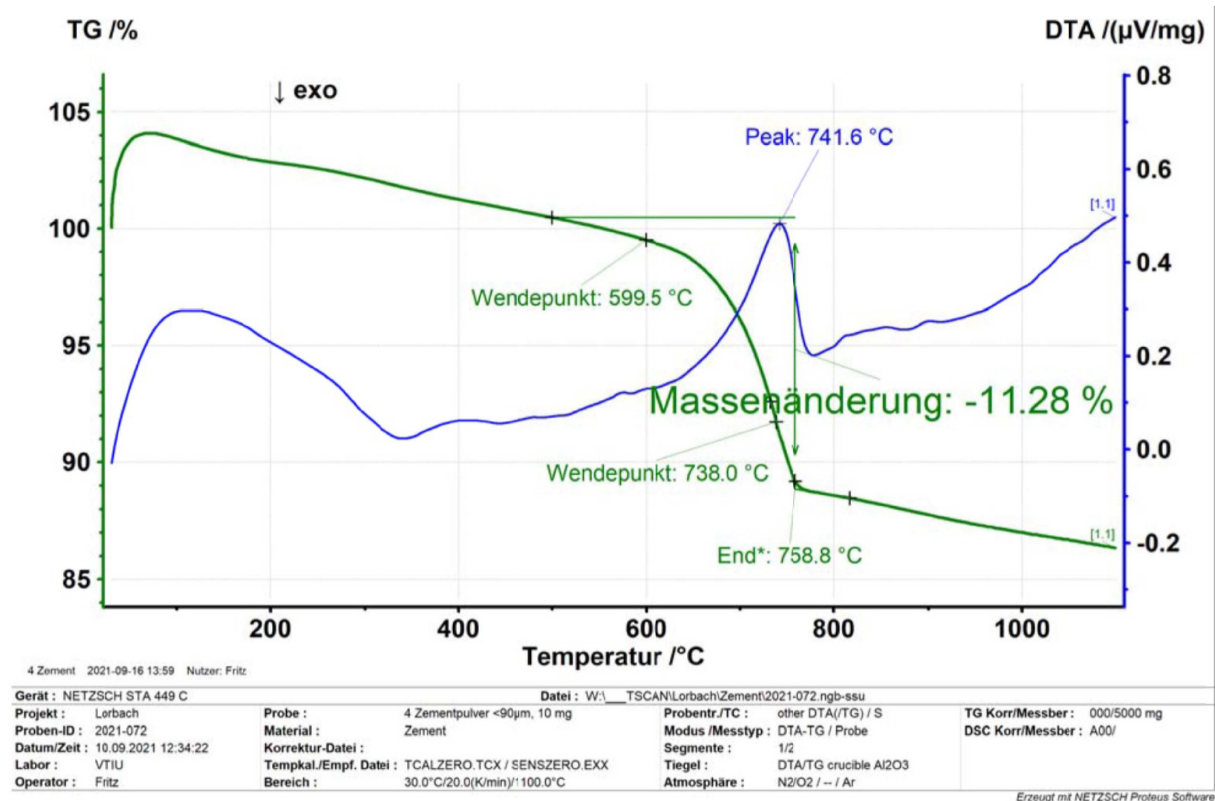


Abbildung 52: TGA des unbehandelten Zementabbruchs (ZA 4.0)

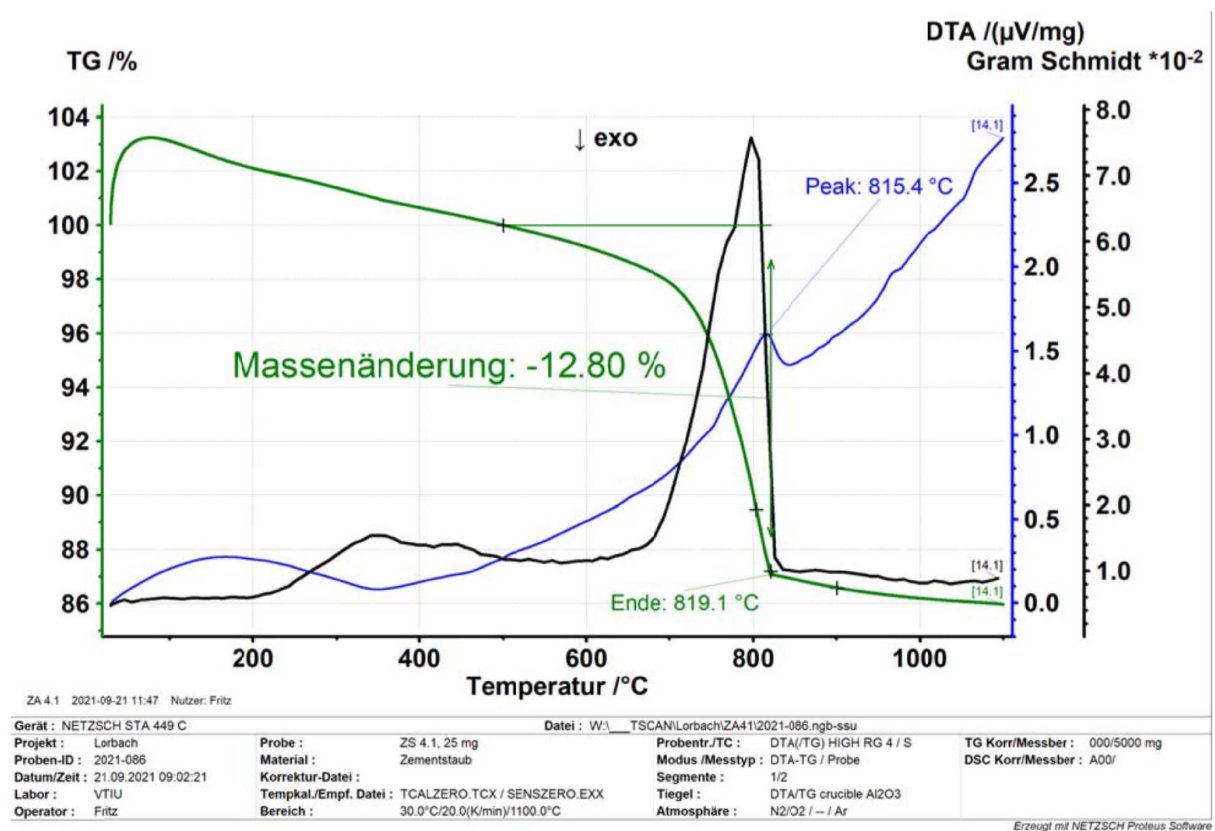


Abbildung 53: TGA des karbonatisierten Zementabbruchmaterials (ZA 4.1)

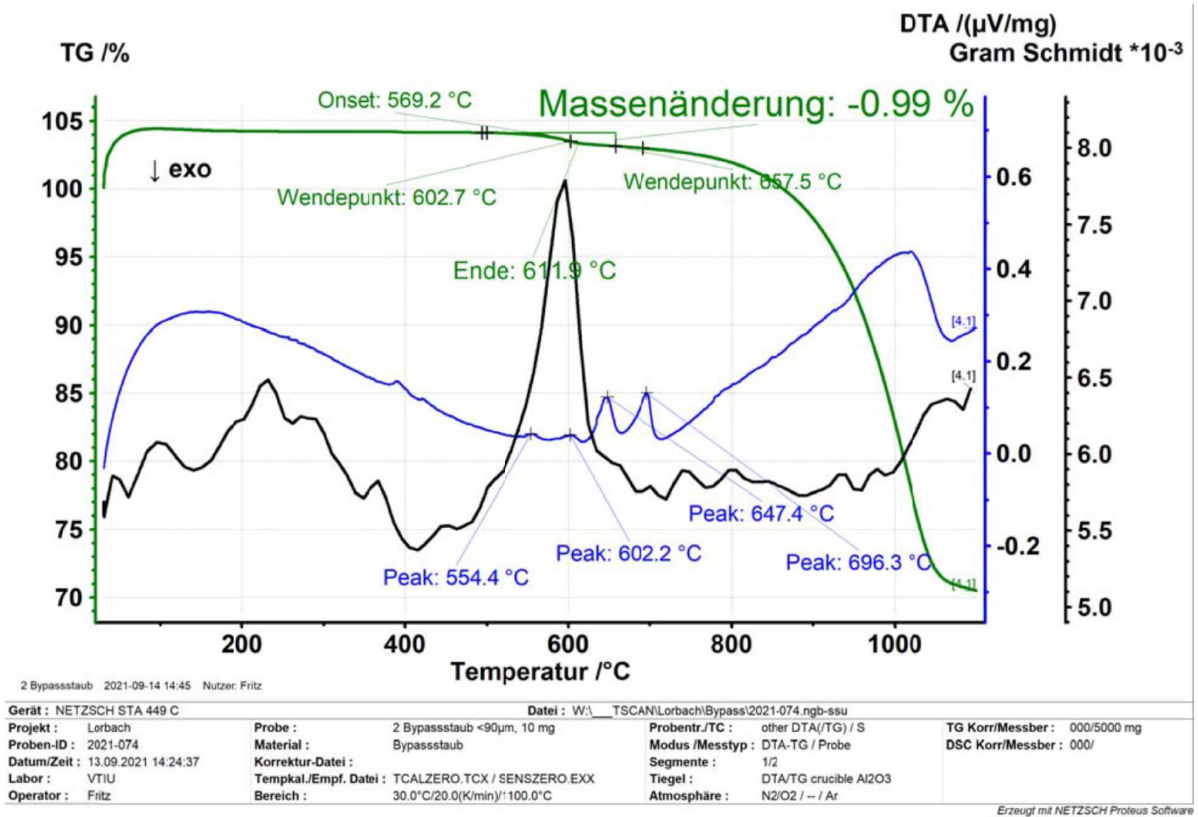


Abbildung 54: TGA des unbehandelten Bypass-Staub (BS 2.0)

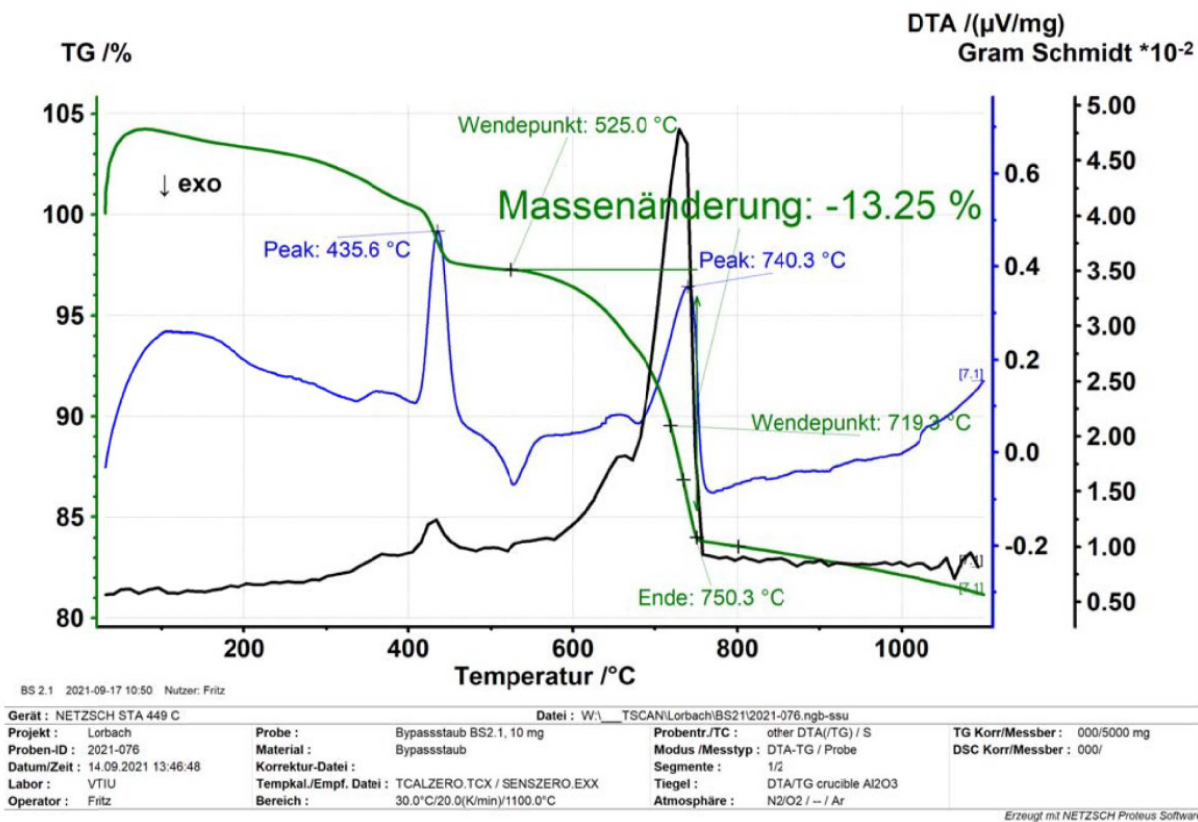


Abbildung 55: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.1, p=40 bar, t=60 min)

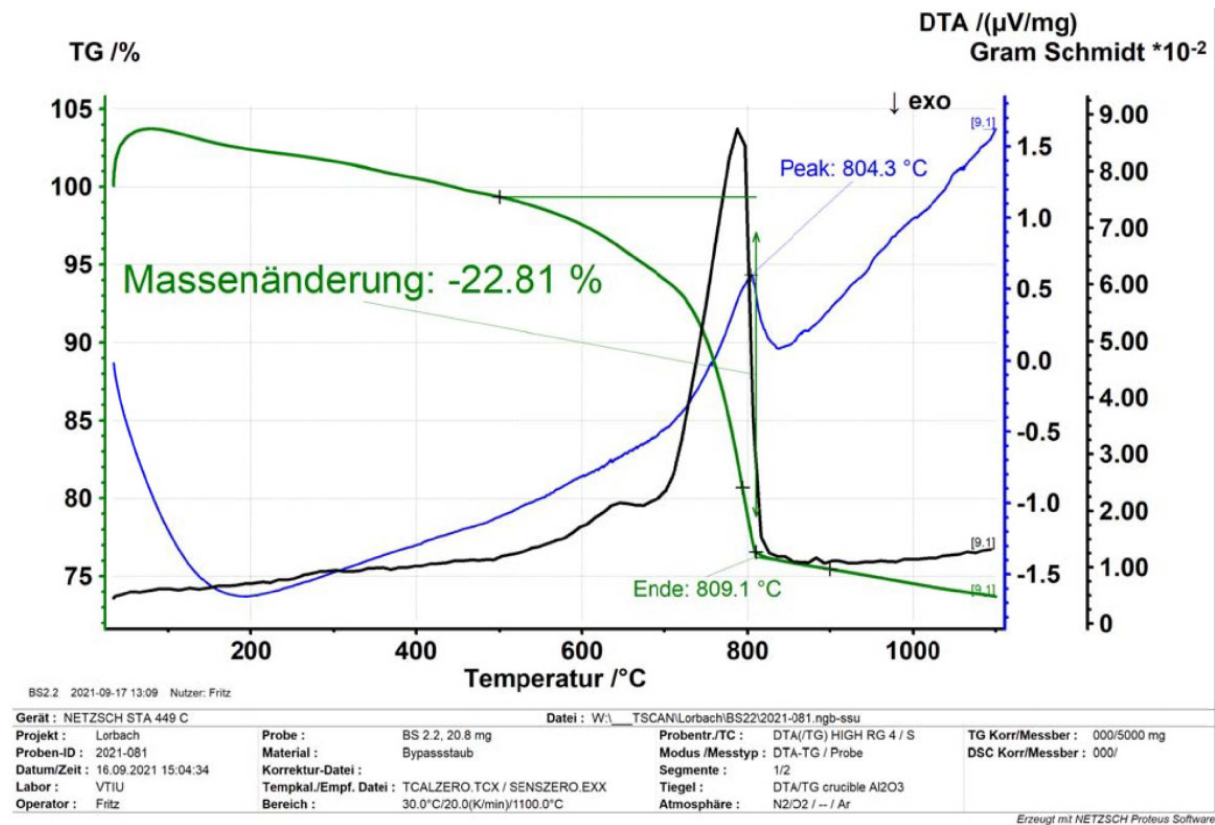


Abbildung 56: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.2, p=20 bar, t=60 min)

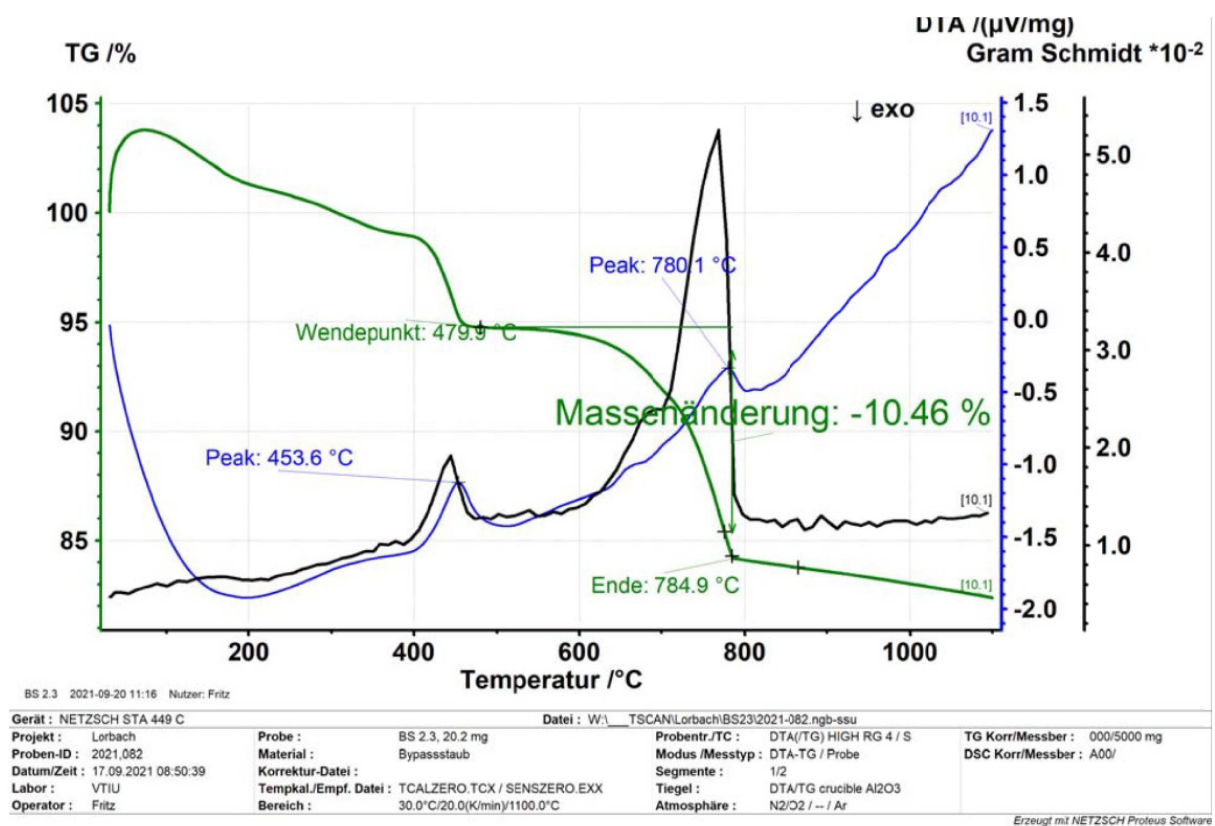


Abbildung 57: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.3, p=10 bar, t=60 min)

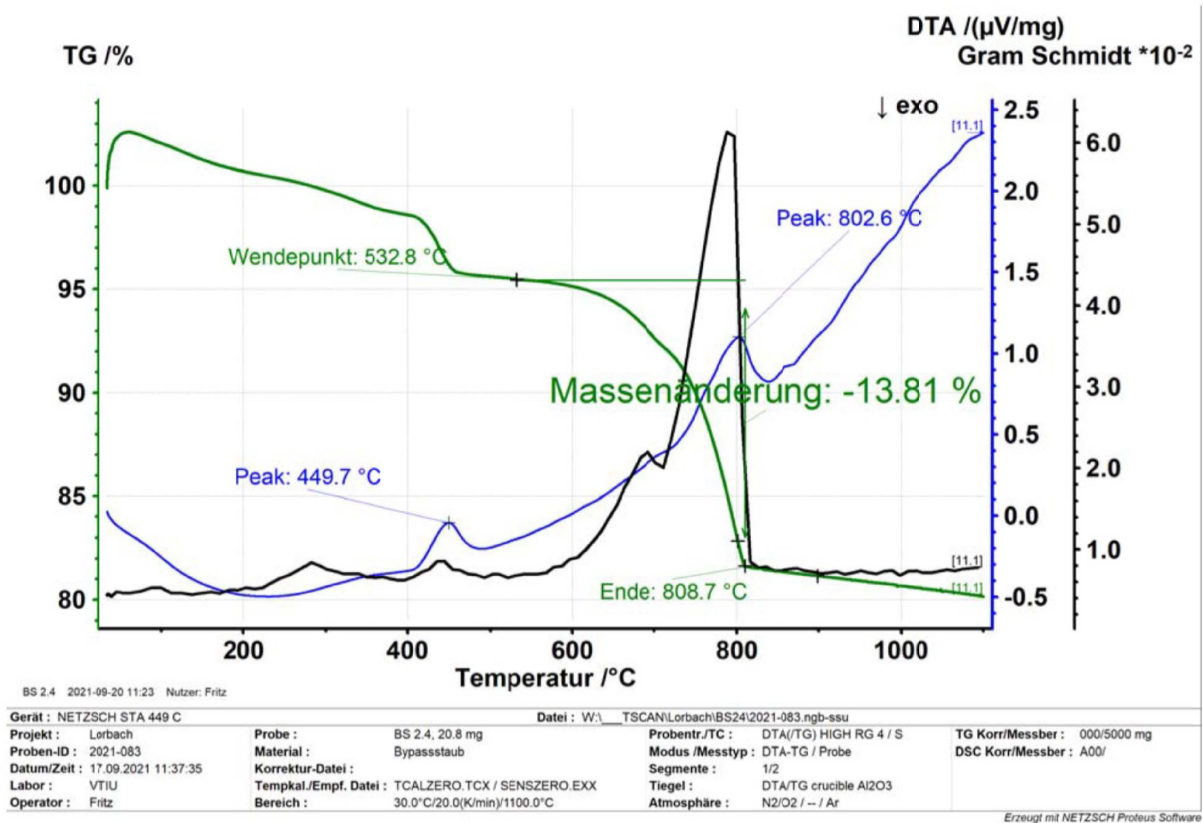


Abbildung 58: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.4, p=40 bar, t=60 min)

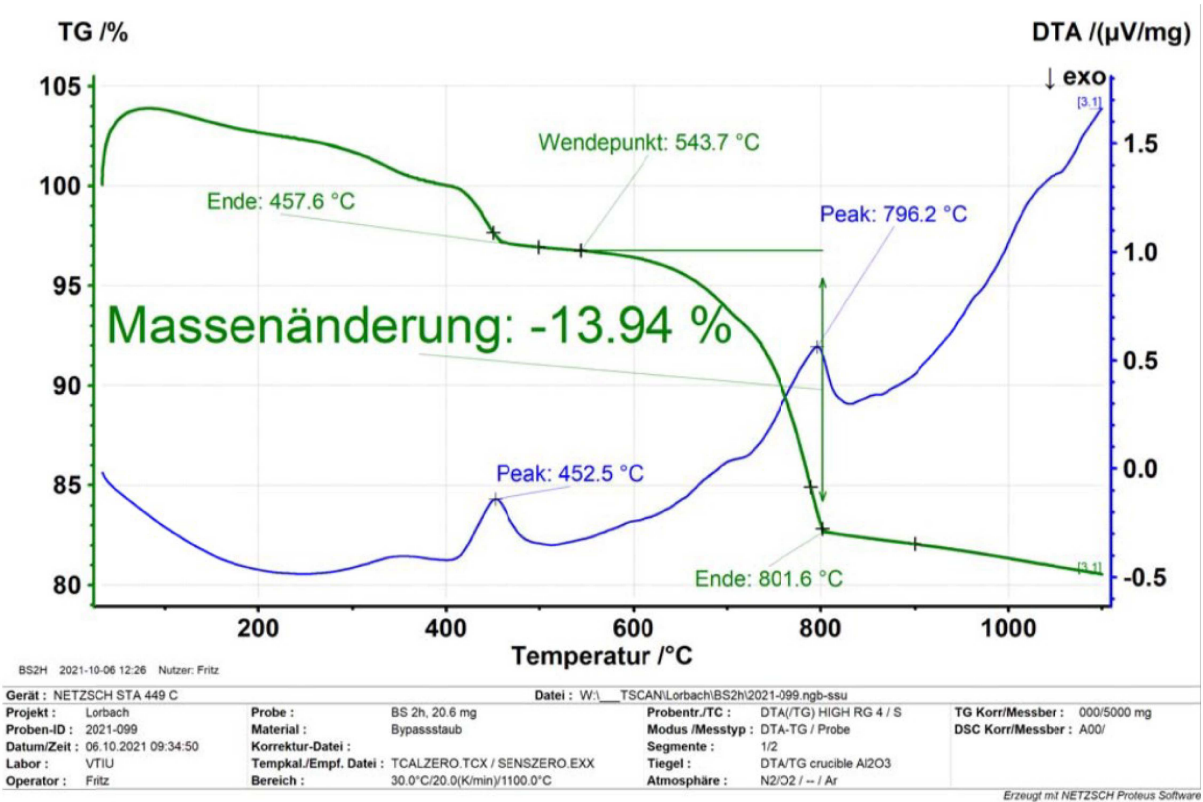


Abbildung 59: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.5, p=40 bar, t=120 min)

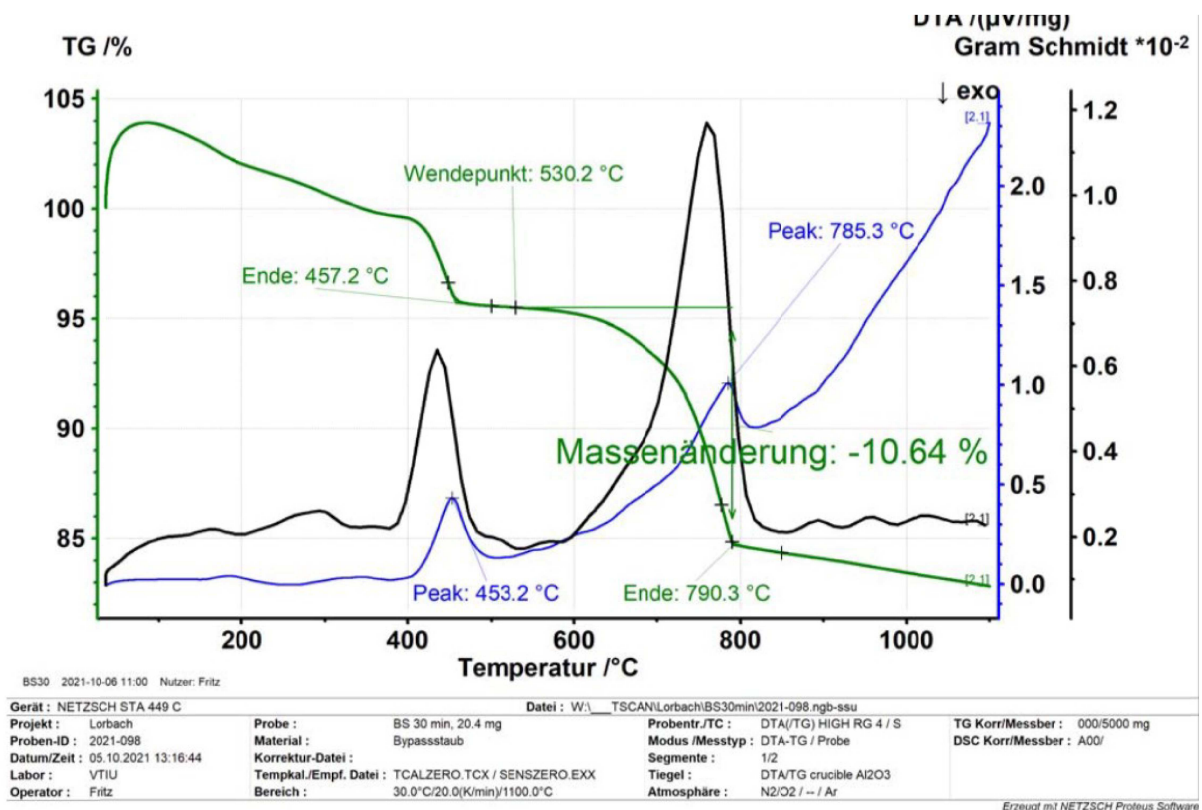


Abbildung 60: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.5, p=40 bar, t=30 min)

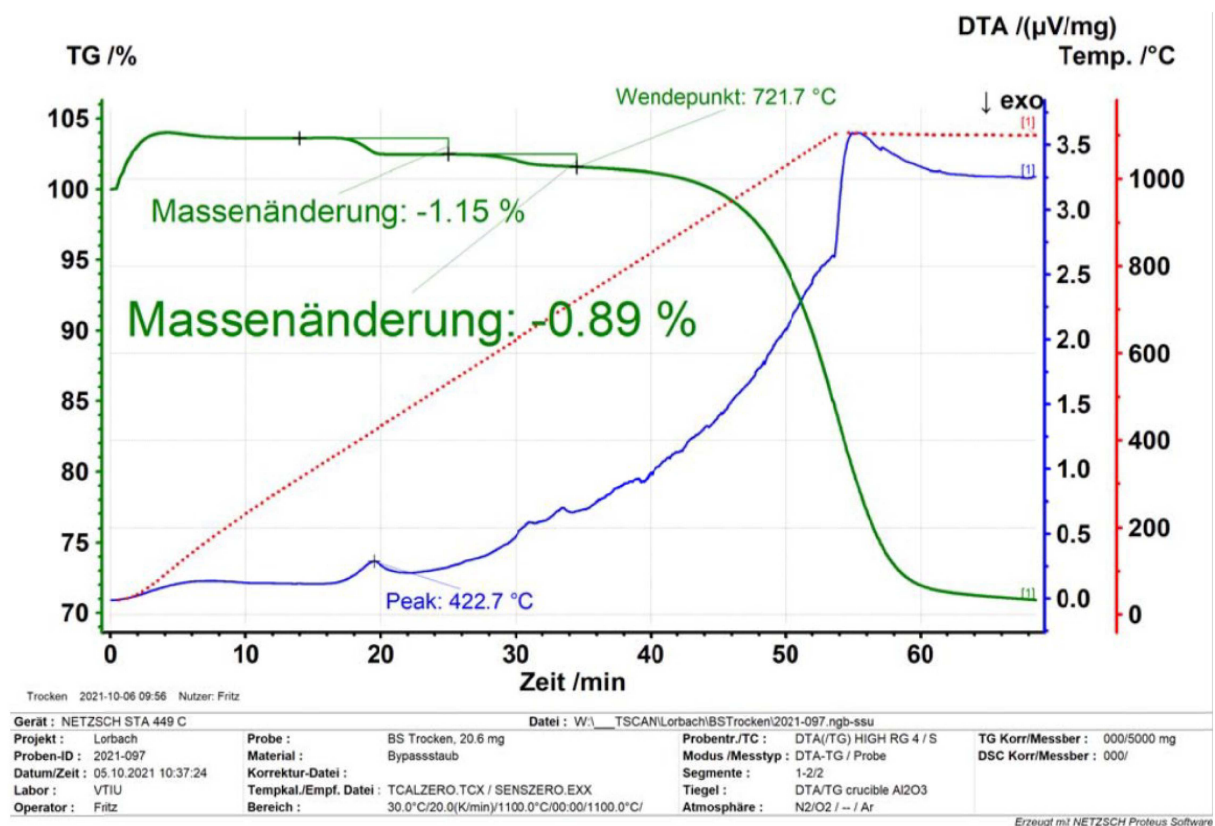


Abbildung 61: TGA des karbonatisierten Bypass-Staubes (BS 2.5, p=40 bar, t=60 min, trocken)

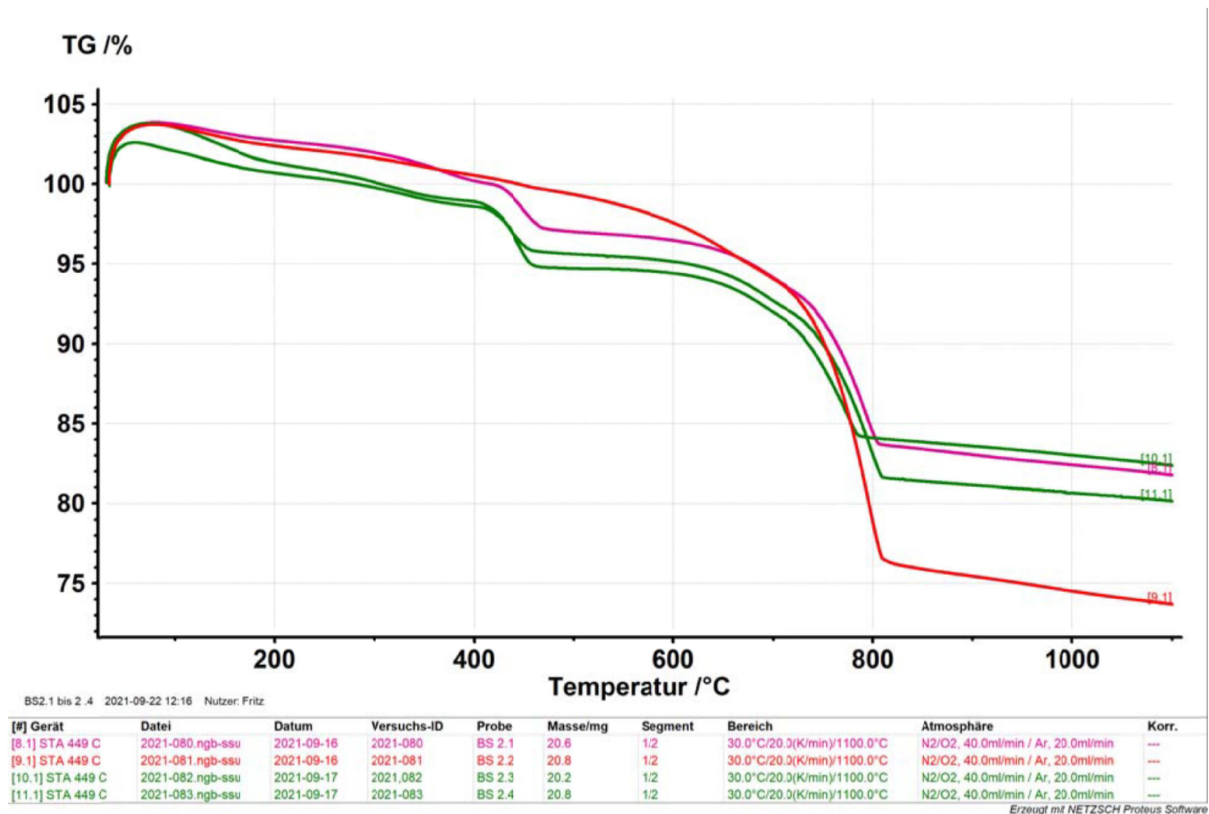


Abbildung 62: Vergleich der TGA-Ergebnisse der karbonatisierten Bypass-Staub Proben 2.1 bis 2.4

Tabelle 17: Prozessparameter der Karbonatisierungsversuche und CO<sub>2</sub>-Massenanteile

Rohstoffe	Nr.	Anfangsdruck	V <sub>H2O</sub>	m <sub>Einwaage</sub>	T	pH	Verweilzeit	w <sub>CO2</sub> Anfang	w <sub>CO2</sub> Ende
[-]	[-]	[bar]	[l]	[g]	[°C]	[-]	[min]	[%]	[%]
Rostasche	1.1	41,2	0,1	10	70-100	12,08	60	7,46%	13,42%
Flugasche	3.1	41,1	0,1	10	70-125	11,23	60	10,71%	23,97%
Bypass-Staub	2.3	11,2	0,1	10	70-100	12,46	60	0,99%	10,46%
	2.2	21,5	0,1	10	70-160	12,46	60	0,99%	22,81%
	2.1	39,8	0,1	10	70-160	12,46	60	0,99%	13,25%
	2.4	40,9	0,1	10	70-100	12,46	60	0,99%	13,81%
	2.5	40,5	0,1	10	70-100	12,46	120	0,99%	13,97%
	2.6	41,2	0,1	10	70-100	12,46	30	0,99%	10,64%
	2.7	41,1	0	10	70-80	-	60	0,99%	0,89%
Zementfeinanteil	4.1	41	0,1	10	70-100	8,45	60	11,28%	12,80%

Tabelle 18: CO<sub>2</sub>-Massenanteile im unbehandelten und im karbonatisierten mineralischen Rohstoff

Rohstoffe	Nr	1t Rohstoff		Karbonatisiert		m <sub>Karb.</sub>	CO <sub>2</sub> Aufnahme	
		kg <sub>CO2</sub>	kg <sub>Rest</sub>	kg <sub>CO2</sub>	kg <sub>Rest</sub>		[%]	[kg/t]
[-]	[-]					[kg]		
Rostasche	1.1	74,6	925,4	143,4	925,4	1068,8	6,88	68,8
Flugasche	3.1	107,1	892,9	281,5	892,9	1174,4	17,44	174,4
Bypass-Staub	2.3	9,9	990,1	115,7	990,1	1105,8	10,58	105,8
	2.2	9,9	990,1	292,6	990,1	1282,7	28,27	282,7
	2.1	9,9	990,1	151,2	990,1	1141,3	14,13	141,3
	2.4	9,9	990,1	158,6	990,1	1148,7	14,87	148,7
	2.5	9,9	990,1	160,8	990,1	1150,9	15,09	150,9
	2.6	9,9	990,1	117,9	990,1	1108,0	10,8	108,0
	2.7	9,9	990,1	8,9	990,1	999,0	0,0	-1,0
Zementfeinanteil	4.1	112,8	887,2	130,2	887,2	1017,4	1,74	17,4