

Projektbezeichnung: Mineralisierung

Projektpartner: Vattenfall Europe AG

HINTERGRUND

Der anhaltende Klimawandel (Temperaturanstieg zwischen 1906 und 2007 um 0,74 K) und die angestiegene CO₂-Konzentration in der Atmosphäre (von 260 ppm in der vorindustriellen Zeit auf 360 ppm heute) lassen die Frage nach der Reduzierung der CO₂-Emissionen im Rahmen der Diskussion über die zukünftige Energieversorgung weiter offen. Mittelfristig ist eine Deckung des Primärenergiebedarfs durch regenerative Energieträger nicht möglich, sodass weiterhin fossile Energieträger genutzt werden müssen. Den von den Energieversorgern entwickelten Brückentechnologien, welche unter dem Begriff Carbon Capture & Storage (CCS) zusammengefasst werden, mangelt es an einer sicheren und von der Gesellschaft akzeptierten CO₂-Speichermöglichkeit. Bislang wurde die geologische Speicherung als vielversprechendste Möglichkeit herangezogen. Dabei wird das CO₂ im überkritischen Zustand in geeignete Gesteinsschichten (z.B. saline Aquiferen) gepresst. Aufgrund diverser politischer Entscheidungen ist diese Art der Speicherung in Deutschland nahezu unmöglich. Hinzukommend gibt es Länder (z.B. Finnland), die über solche Gesteinsschichten nicht verfügen. Dementsprechend muss eine Alternative gefunden werden.

MINERALISIERUNG

Unter Mineralisierung versteht man die technische Adaption des natürlichen Verwitterungsvorganges. Es handelt sich um eine Chemisorption, dadurch wird das CO₂ gleichzeitig aus dem Gasstrom abgetrennt und gespeichert. Entgegen der weitverbreiteten Meinung ist nicht Kohlenstoffdioxid die energieärmste Form des Kohlenstoffes, sondern es sind Carbonate (vgl. Abb. 1, links).

Die Reaktion von CO₂ und Metalloxiden zu Carbonaten erfolgt spontan und bedingt das Vorhandensein von Wasser als Reaktionsmedium. Die während des Mineralisierungsprozesses ablaufenden Reaktionen sind in Abb.1, rechts dargestellt.

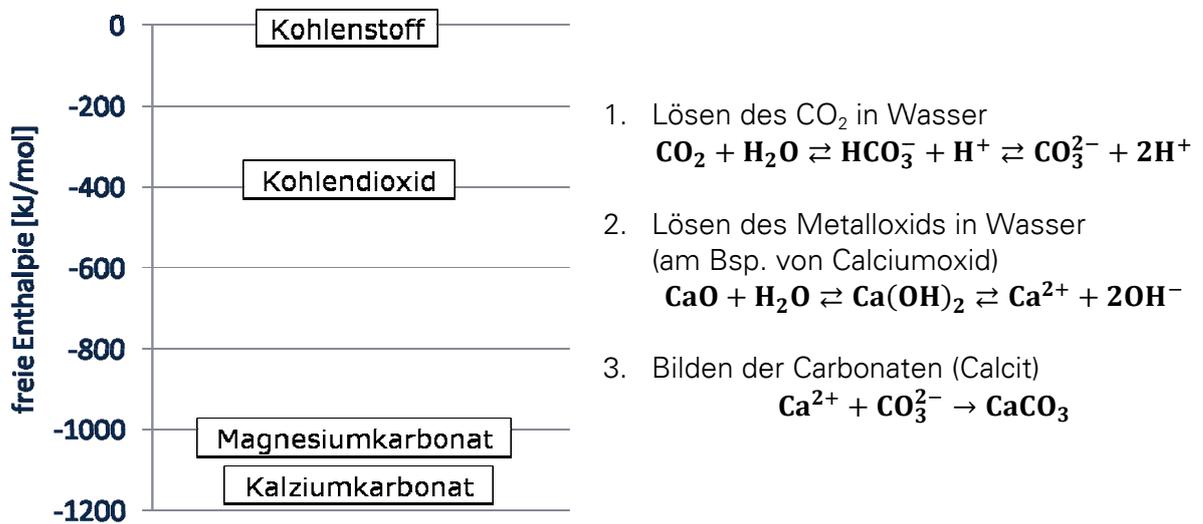


Abbildung 1 – freie Enthalpien ausgewählter Kohlenstoffverbindungen (links) und die während der Mineralisierung ablaufenden Reaktionen (rechts)

In der Natur ist die Kinetik dieser Reaktion vor allem durch den Stofftransport stark gehemmt, sodass sich eine Reaktionszeit von mehreren Jahren ergeben kann. In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Verfahren zur Beschleunigung des Mineralisierungsvorganges entwickelt (vgl. Abb. 2).

einstufige Verfahren		zweistufige Verfahren (nass)	
nass	quasi-trocken	Extraktion des gebundenen Metalloxids	
		verbesserte Carbonatbildung	
		(NaOH, wasserunlösliche Amine)	
		chemisch (HCl, NH ₄ Cl, NH ₄ HSO ₄)	biologisch (spez. Bakterien und Enzyme)

Abbildung 2 - Überblick über Verfahrensarten

Eine der großen Herausforderungen dieses Verfahrens ist es, geeignete Metalloxidquellen bereitzustellen (ausgewählte Ausgangsmaterialien sind in Abb. 3 dargestellt). Dabei kann im Wesentlichen zwischen zwei Gruppen unterschieden werden:

1. Metalloxid-haltige Gesteine (Serpentin, Olivin, Wollastonit, ...)
 - liegen weltweit in ausreichender Menge vor
 - die Vorkommen der geeignetsten Gesteine sind aber nicht gleichverteilt (z.B. liegt Wollastonit nahezu ausschließlich in Indien und China vor)
 - in der Regel sind die Gesteine nicht direkt am Kraftwerksstandort verfügbar
 - da die Gesteine nur einen geringen Anteil an freien Metalloxiden haben, der Großteil dieser z.T. silikatisch gebunden ist, müssen sie neben der mechanischen Aufbereitung (Mahlen zu Gesteinsmehlen) thermisch oder chemisch aktiviert werden

- es ergibt sich ein enormer Aufwand für Abbau, Transport und Aufbereitung der Gesteine
2. industrielle Reststoffe (Kraftwerksaschen, Stahlschlacken, Rotschlamm, ...)
- liegen sowohl im Vergleich zu den Gesteinen als auch zu den gesamten CO₂-Emissionen in geringer Menge vor
 - fallen häufig direkt am Kraftwerksstandort an
 - sind bedingt durch den Prozess, bei dem sie anfallen, in der Regel thermisch und/oder chemisch aktiviert
 - sehr geringer Aufwand für Abbau, Transport und Aufbereitung

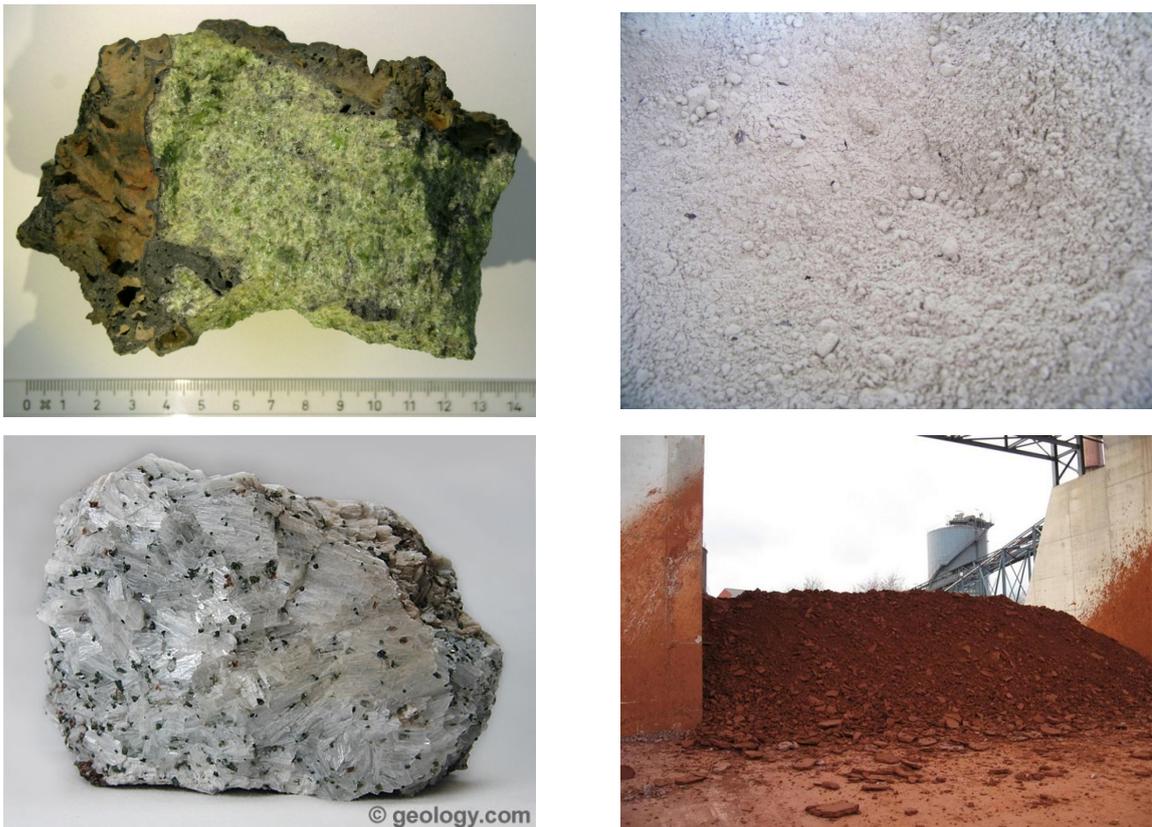


Abbildung 3 - Ausgangsmaterialien für die Mineralisierung

(oben links: Olivin, unten links: Wollastonit, oben rechts: Kraftwerksasche, unten rechts: Rotschlamm)

UNTERSUCHUNGEN AM LEHRSTUHL FÜR THERMISCHE VERFAHRENSTECHNIK UND UMWELTECHNIK

Bestandteil der seit 2012 laufenden Untersuchungen ist die Mineralisierung von Kraftwerksaschen aus der Braunkohle-, Steinkohle-, Abfall- und Biomasseverbrennung sowie Rotschlamm in einem einstufigen nassen Verfahren. Diese industriellen Reststoffe verfügen über einen hohen Calciumoxidanteil und entsprechend über eine hohe Alkalinität. Im

Labormaßstab wurde ein Rührkesselreaktor aufgebaut, der die absatzweise Begasung einer definierten Asche-/Rotschlamm-Wasser-Suspension ermöglicht (vgl. Abb. 4).

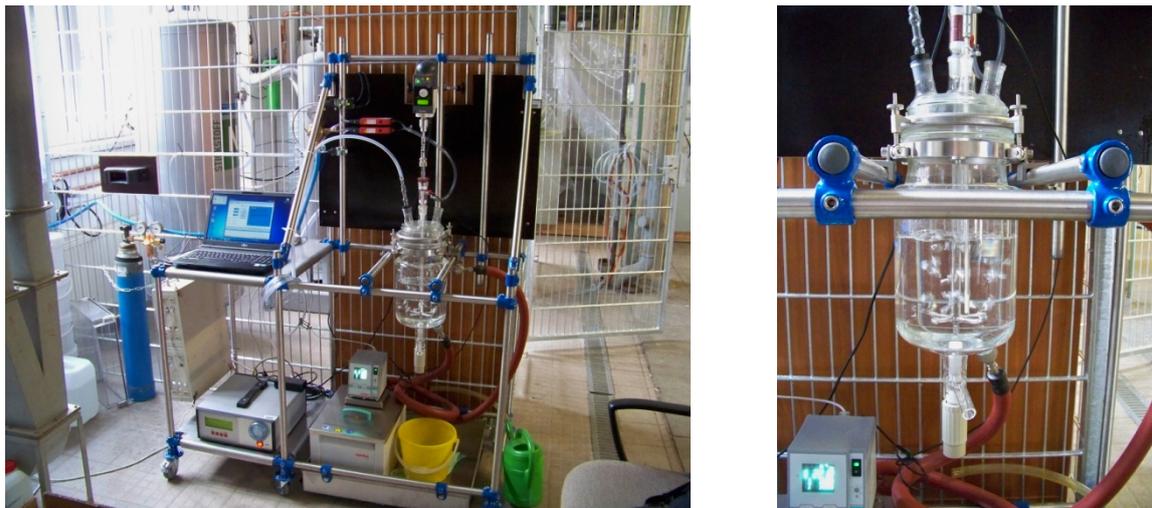


Abbildung 4 - Versuchsstand

Folgende Parameter wurden untersucht:

- maximale CO₂-Beladung in Abhängigkeit von Reaktionsdauer, Temperatur und CO₂-Partialdrucks in der Gasphase
- umgesetztes Calciumoxid
- Auswirkung der Mineralisierung auf die Eigenschaften der begasten Reststoffe
- Abschätzung der erreichbaren Speicherrate (Verhältnis aus gespeichertem zu emittiertem CO₂)

Tabelle 1 - Experimentell ermittelte CO₂-Beladungen industrieller Reststoffe bei T=30°C und p_{CO₂}=150^a/500^b mbar

Reststoff	CO ₂ -Beladung (experimentell) [Gew.-%]	Reaktionszeit [h:min]
Asche 1 ^a	1,41	0:47
Asche 2 ^a	15,07	2:27
Asche 3 ^a	21,18	2:56
Asche 4 ^a	7,01	1:07
Asche 5 ^a	7,73	1:21
Asche 6 ^a	11,01	1:00
Asche 7 ^a	13,59	1:00
Asche 8 ^a	11,56	1:00
Rotschlamm ^b	2,8	2:00

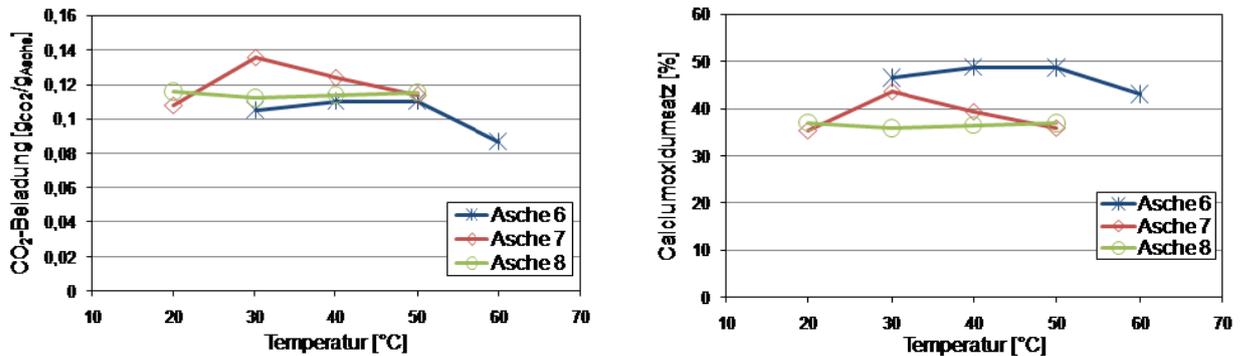


Abbildung 5 - Temperaturabhängigkeit der CO₂-Beladung und des Calciumoxidumsatzes ausgewählter Kraftwerksaschen

Aus den Ergebnissen, die hier nur auszugsweise dargestellt sind, ergibt sich, dass bei moderaten Temperaturen und Reaktionszeiten vergleichsweise hohe CO₂-Beladungen und Calciumoxidumsätze möglich sind. In dieser einfachen Umsetzung des Mineralisierungsprozesses wird kein Extraktionsmittel oder dergleichen notwendig, sodass die Betriebskosten insgesamt gering sind. Gemessen an den gesamten CO₂-Emissionen eines Kraftwerkes ist es unter Verwendung der an diesem Kraftwerk anfallenden Asche, aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Menge, nicht möglich eine Speicherrate von über 2,5 Gew.-% zu erreichen. Unter den aktuellen wirtschaftlichen Bedingungen ergibt sich kein ökonomisches Verfahren. Zur ökonomischen und ökologischen Verbesserung der Mineralisierung wird der Prozess zukünftig erweitert, um 100 % des Calciumoxids umzusetzen und dabei reine Carbonate als Produktstoff zu gewinnen. Außerdem ist eine weitere Senkung der Betriebskosten durch die Realisierung eines quasi-trockenen Verfahrens möglich.

BELEG- / DIPLOMARBEITEN

abgeschlossen

- Untersuchung der CO₂-Mineralisierung als Möglichkeit der dauerhaften Speicherung, Christoph Braun, Interdisziplinäre Projektarbeit, März 2012
- Untersuchung der CO₂-Speicherung durch Mineralisierung von Kraftwerksaschen, Martin Köhler, Diplomarbeit, September 2012
- Planung und Aufbau eines Versuchsstandes zur CO₂-Speicherung durch Karbonisierung, Holger Wendel, Großer Beleg, Dezember 2012

offen

- Erweiterung der Laboranlage auf einen zweistufigen Prozess mit kontinuierlicher Carbonatausfällung
- Reduzierung der notwendigen Prozesswassermenge durch ein quasi-trockenes Verfahren

VERÖFFENTLICHUNGEN & VORTRÄGE

- CO₂-Speicherung durch Mineralisierung kraftwerksinterner Stoffströme, 45. Kraftwerkstechnisches Kolloquium 2013, 15.-16. Oktober, Vortrag, Köhler, M.
- CO₂-Speicherung durch Mineralisierung kraftwerksinterner Stoffströme, Kraftwerkstechnik – Sichere und nachhaltige Energieversorgung – Band 5 (2013), S. 299-309, Köhler, M.; Ohle, A.; Mollekopf, N.; Burchhardt, U.; Ringel J.; Günther, T.
- Status zum Projekt CO₂-Mineralisierung, COORETEC AG3 - Fachtagung, 24.10.2013, Vortrag, Burchhardt, U.; Köhler, M.