

CEMENT ▶ PROCESSING ▶ PERFORMANCE ▶ APPLICATION **INTERNATIONAL**

Reprint from / Sonderdruck aus: Issue No.: 3/2014, pp. 34–45

Limestone powder carbon dioxide scrubber as the technology for Carbon Capture and Usage

Kalksteinmehl-CO₂-Wäsche als Technologie für Carbon Capture and Usage

- ▶ **Dr. S. Haas, N. Weber, Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V., Cologne,
Dipl.-Ing. A. Berry, Dr.-Ing. E. Erich, IUTA-Institut für Energie und Umwelttechnik e.V.,
Duisburg, Germany**

SUMMARY

The basic principles of a method for environmentally friendly removal of carbon dioxide (CO₂) from flue gases were developed as part of an AiF (Federation of Industrial Cooperative Research Associations) research project. The natural weathering of limestone was simulated in a technical scrubbing process in which exhaust gases containing carbon dioxide were submitted to carefully controlled wet scrubbing with limestone powder. The process is based on the reaction of carbon dioxide with calcium carbonate and water to form calcium hydrogen carbonate. Natural limestone weathering transforms the calcium carbonate contained in the rock into calcium hydrogen carbonate through the formation of carbonic acid from carbon dioxide together with rain water or groundwater. This raises the acid capacity of the water. In the technical process this reaction provides process water with a high buffering action. The method was developed in laboratory and pilot plant trials and verified in a practical trial at the combined heat and power unit of a sewage plant. The data that had been obtained were used to submit the limestone powder CO₂ scrubbing process to a cost-benefit assessment and a calculation was carried out to find the potential elimination efficiency that could be achieved by optimizing the process technology. Because of the high buffer capacity of the resulting process water it is appropriate for onward use in those environmental and biotechnical applications that require water with a high buffer capacity in their processes. Various possible uses of the reaction solution from the limestone powder CO₂ scrubber are suggested that can be counted among the Carbon Capture and Usage (CCU) technologies aimed at utilizing the CO₂. ◀

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen eines AiF-Forschungsvorhabens wurden die Grundlagen eines Verfahrens zur umweltschonenden Abscheidung von Kohlendioxid (CO₂) aus Rauchgasen entwickelt. Die natürliche Kalksteinverwitterung wurde in einem technischen Waschverfahren nachgestellt, in dem kohlendioxidhaltige Abgase einer gezielten Nasswäsche mit Kalksteinmehl unterzogen wurden. Das Verfahren basiert auf der Reaktion von Kohlendioxid mit Calciumcarbonat und Wasser zu Calciumhydrogencarbonat. Die natürliche Kalksteinverwitterung setzt durch Bildung von Kohlensäure aus Kohlendioxid in Verbindung mit Regen- oder Grundwasser das im Gestein enthaltene Calciumcarbonat in Calciumhydrogencarbonat um, welches die Säurekapazität des Wassers erhöht. Im technischen Prozess liefert diese Reaktion ein Prozesswasser mit hoher Pufferwirkung. Die Methode wurde in Labor- und Technikumsversuchen erarbeitet und am Blockheizkraftwerk einer Kläranlage im Praxisversuch verifiziert. Anhand der ermittelten Daten wurde das Kalksteinmehl-CO₂-Waschverfahren abschließend einer Kosten-Nutzen-Abschätzung unterzogen und eine Kalkulation der möglichen Abscheideleistungen durch Optimierung der Verfahrenstechnik vorgenommen. Aufgrund der hohen Pufferkapazität des resultierenden Prozesswassers bietet sich eine weitere Nutzung für solche umwelt- und biotechnologische Anwendungen an, die in ihren Prozessen Wasser mit hoher Pufferkapazität benötigen. Es werden verschiedene Einsatzmöglichkeiten der Reaktionslösung der Kalksteinmehl-CO₂-Wäsche vorgestellt, die in dieser Kombination zu den Technologien des Carbon Capture and Usage (CCU) mit seiner angestrebten CO₂-Nutzung zu zählen sind. ◀

Limestone powder carbon dioxide scrubber as the technology for Carbon Capture and Usage

Kalksteinmehl-CO₂-Wäsche als Technologie für Carbon Capture and Usage

1 Introduction

Slowing down climate change is one of the most important tasks and challenges of current times. Reduction of CO₂ emissions is extremely important in this context. The introduction of emissions allowance trading in the EU created an incentive to reduce these emissions. Various technologies for removal of CO₂ from the flue gases from combustion processes have already been explored and tested in the past in experimental and pilot plants.

Common to all these processes is that as a rule the elimination involves the use of environmentally critical substances, they sometimes produce new emissions and, as part of the CCS (Carbon Capture and Storage) concept, they involve the problematical underground storage of the CO₂ that has been eliminated. This approach is not logical from the point of view of the intended aim of sustainability and closing the cycle of materials. An act approving the testing of underground CO₂ storage was in fact passed in June 2012 but, because of the lack of detailed knowledge about the feasibility and safety of geological storage of CO₂ over long storage times, the federal states involved have already announced that they want to prohibit the testing on their land. This means that the CCS concept must be regarded as effectively non-viable in Germany.

Within the framework of the Federal Ministry of Education and Research's funding guideline "Technologies for sustainability and climate protection – chemical processes and material utilization of CO₂" the federal government has also for some time been following up Carbon Capture and Usage (CCU) as an alternative to the CCS concept. The aim is to make use of the CO₂ instead of storing it. Depending on the specific applications the CCU technology is already being evaluated at the current stage of research as economically more favourable than CCS [1].

The limestone powder CO₂ scrubbing process was developed in the AiF research project No. 16548 "Returning anthropogenic CO₂ emissions to the natural carbon cycle using limestone products" as just such a method [2]. CO₂ from flue gas is converted into water-soluble calcium hydrogen carbonate ("carbonate hardness") by subjecting the exhaust gases that contain CO₂ to wet separation with a limestone powder suspension. A saturated calcium hydrogen carbonate solution is formed in a similar way to the natural weathering of limestone. Calcium hydrogen carbonate is a natural constituent of limnetic and marine water systems; among other things it holds CO₂ in aqueous solution in a stable equilibrium of limestone and carbonic acid. The resulting concentrated calcium hydrogen carbonate solution can then be used appropriately in various processes as an aqueous solution with a high acid capacity – and therefore good buffering potential – with the result that the CO₂ is introduced into the onward production cycle in accordance with the requirements of Carbon Capture and Usage (CCU).

1 Einleitung

Die Verlangsamung des Klimawandels ist eine der wichtigsten Aufgaben und Herausforderungen der heutigen Zeit. Dabei kommt der Reduzierung der CO₂-Emissionen eine außerordentliche Bedeutung zu. Durch die Einführung eines Emissionsrechtehandels in der EU wurde ein Anreiz zur Reduzierung dieser Emissionen geschaffen. In der Vergangenheit wurden bereits verschiedene Technologien zur Abtrennung von CO₂ aus dem Rauchgas von Verbrennungsprozessen in Versuchs- und Pilotanlagen erforscht und getestet.

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, dass sie in der Regel umweltschädliche Stoffe zur Abscheidung einsetzen, zum Teil neue Emissionen produzieren und als Bestandteil des CCS-Konzeptes (Carbon Capture and Storage) die problematische Lagerung des abgetrennten CO₂ in Unterspeichern verfolgen. Dieser Ansatz ist unter dem Gesichtspunkt der angestrebten Ziele der Nachhaltigkeit und der Schließung von Stoffkreisläufen nicht sinnvoll. Im Juni 2012 wurde zwar ein Gesetz zur Erprobung der CO₂-Speicherung im Untergrund gebilligt, da aber detaillierte Kenntnisse zur Machbarkeit und Sicherheit der geologischen Speicherung von CO₂ über lange Lagerzeiträume fehlen, haben die betroffenen Bundesländer bereits angekündigt, die Erprobung auf ihrem Landesgebiet verhindern zu wollen, weshalb das CCS-Konzept in Deutschland faktisch als nicht durchführbar angesehen werden muss.

Eine Alternative zum CCS-Konzept wird seit einiger Zeit u. a. auch von der Bundesregierung im Rahmen der BMBF-Förderrichtlinie „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“ mit dem Carbon Capture and Usage (CCU) verfolgt. Hierbei wird anstelle der Lagerung die Nutzung des CO₂ angestrebt. Abhängig von den jeweiligen Anwendungen wird die CCU Technologie im Vergleich zu CCS bereits im aktuellen Forschungsstadium als ökonomisch günstiger bewertet [1].

Mit dem AiF-Forschungsvorhaben Nr. 16548 „Rückführung von anthropogenen CO₂-Emissionen in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf mittels Kalkprodukten“ wurde das Kalksteinmehl-CO₂-Waschverfahren als ebensolche Methode entwickelt [2]. Dabei wird CO₂ aus dem Rauchgas in wasserlösliches Calciumhydrogencarbonat (so genannte Carbonathärte) umgesetzt, indem CO₂-haltige Abgase einer Nassabscheidung mittels Kalksteinmehlsuspension unterzogen werden. Analog zur natürlichen Verwitterung des Kalksteins bildet sich eine gesättigte Calciumhydrogencarbonat-Lösung. Calciumhydrogencarbonat ist natürlicher Bestandteil limnischer und mariner Gewässersysteme, es bindet u. a. CO₂ in wässriger Lösung in einem stabilen Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ein. Die entstehende konzentrierte Calciumhydrogencarbonatlösung kann anschließend als wässrige Lösung mit hoher Säurekapazität – und damit gutem Pufferpotenzial – im Rahmen verschiedener Prozesse sinnvoll

2 The limestone powder CO₂ scrubbing process as artificial carbonate weathering

A limestone powder scrubbing process for removing sulfur dioxide has been used successfully for decades in flue gas cleaning. The flue gas (raw gas) is treated with a suspension of limestone powder and water so that the sulfur dioxide reacts in the presence of oxygen to form sparingly soluble calcium sulfate. The limestone powder CO₂ scrubber does not need any SO₂ cleaning system beyond the existing system for preliminary cleaning of the flue gas. The principle of the process is based on the natural chemical weathering of carbonate rock ("dissolving weathering") (Fig. 1). Carbonate rock weathering is a component of the natural carbon cycle that consists of a flow of carbon between atmosphere, lithosphere and hydrosphere. The atmospheric carbon dioxide forms carbonic acid in conjunction with rainwater or ground water. This converts the calcium carbonate contained in the rock into calcium hydrogen carbonate that is eventually carried by rivers into the sea where, as a natural buffer, it counteracts acidification of the sea. A certain proportion of the calcium hydrogen carbonate can – in a reversal of the dissolving process – be consumed again by chemical or biological processes with the precipitation of carbonate (biogenic softening).

The basis of this process is the equilibrium between limestone and carbonic acid that describes the equilibrium between the various carbon species, namely carbon dioxide (CO₂), hydrogen carbonate (HCO₃⁻) and calcium carbonate (CaCO₃), in relation to the pH value and determines the lime shedding or dissolving character of the water (Fig. 2). The pH of a natural body of water (ocean, lake, river, groundwater) is determined by the content of free carbonic acid (CO₂, H₂CO₃) in the water. CO₂ is dominant at pH values below 6.3. With rising pH it is converted into hydrogen carbonate and above a pH of 10.3 is replaced by carbonate as the predominant carbon compound. The buffering capacity of the water is a result of this equilibrium system [3]. Within the open systems of natural water the basic action of the alkaline earth ion Ca²⁺ ensures a stable pH environment (pH 6.3...8.3) around the neutral point through dissolving or precipitation. Surpluses of free carbonic acid are converted into Ca(HCO₃)₂ by limestone deposits.

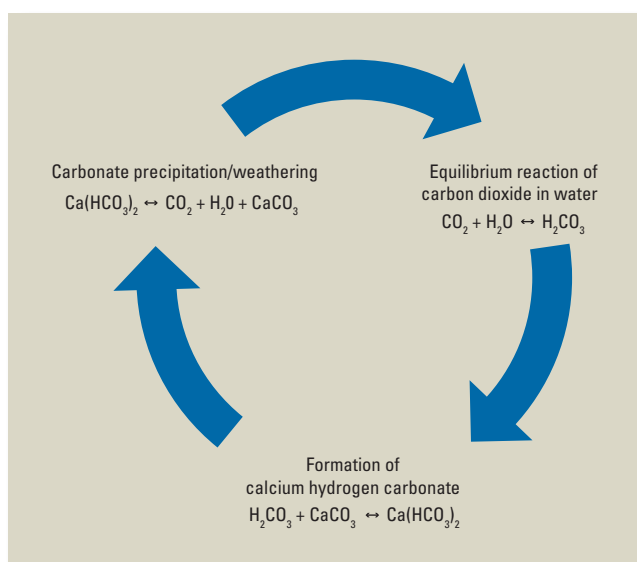


Figure 1: Chemical weathering of limestone

Bild 1: Chemische Verwitterung von Kalkstein

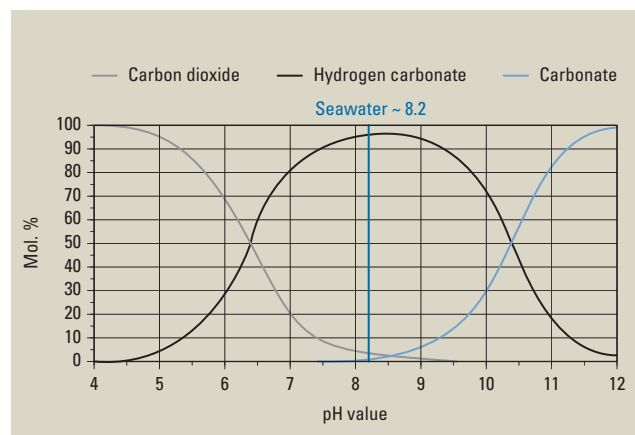


Figure 2: Limestone carbonic acid equilibrium

Bild 2: Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

eingesetzt und somit das CO₂ im Sinne des Carbon Capture and Usage (CCU) in den weiteren Produktionskreislauf eingebracht werden.

2 Das Kalksteinmehl-CO₂-Waschverfahren als künstliche Carbonatverwitterung

In der Rauchgasreinigung wird seit Jahrzehnten erfolgreich ein Kalksteinmehl-Waschverfahren zur Schwefeldioxidabscheidung eingesetzt, indem das Rauchgas (Rohgas) mit einer Suspension aus Kalksteinmehl und Wasser behandelt wird, wodurch Schwefeldioxid unter Anwesenheit von Sauerstoff zu schwerlöslichem Calciumsulfat reagiert. Für die Kalksteinmehl-CO₂-Wäsche ist eine über die vorhandene Abgasvorreinigung der Rauchgase hinausgehende SO₂-Abreinigung nicht notwendig. Das Verfahrensprinzip basiert auf der natürlichen chemischen Verwitterung von Carbonatgestein (so genannte Lösungsverwitterung) (Bild 1). Die Carbonatgesteinsverwitterung ist Bestandteil des natürlichen Kohlenstoffkreislaufs, der aus einem Kohlenstofffluss zwischen Atmosphäre, Lithosphäre und Hydrosphäre besteht. Dabei bildet das atmosphärische Kohlendioxid in Verbindung mit Regen- oder Grundwasser Kohlensäure. Dieses setzt das im Gestein enthaltene Calciumcarbonat in Calciumhydrogencarbonat um, das über Flüsse schließlich ins Meer transportiert und dort u. a. als natürlicher Puffer der Meeresversauerung entgegen wirkt. Ein gewisser Anteil des Calciumhydrogencarbonats kann – in einer Umkehrung des Lösungsprozesses – durch chemische oder biologische Prozesse wieder zur Carbonatfällung verbraucht werden (biogene Enthärtung).

Die Grundlage dieser Prozesse ist das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht, das das chemische Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Kohlenstoffspezies Kohlendioxid (CO₂), Hydrogencarbonat (HCO₃⁻) und Calciumcarbonat (CaCO₃) in Abhängigkeit vom pH-Wert beschreibt und den kalkabscheidenden oder -auflösenden Charakter des Wassers bedingt (Bild 2). Der pH-Wert eines natürlichen Gewässers (Ozean, See, Fluss, Grundwasser) wird über den Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure bestimmt (CO₂, H₂CO₃). Bei pH-Werten unterhalb von 6,3 dominiert CO₂, das mit steigendem pH-Wert in Hydrogencarbonat übergeht und ab pH 10,3 durch Carbonat als vorherrschende Kohlenstoffverbindung abgelöst wird. Aus diesem Gleichgewichtssystem resultiert die Pufferkapazität des Wassers [3]. Innerhalb der offenen Systeme natürlicher Wässer sorgt die basische Wirkung des Erdalkali-Ions Ca²⁺ durch Auflösung bzw. Ausfällung für ein

3 Process development

As part of the above-mentioned research project the boundary conditions relating to reaction kinetics and stability criteria of the concentrated calcium hydrogen carbonate solution were worked out first on a laboratory scale to determine the basic process principles of the limestone powder CO₂ scrubber. Water with different ionic strengths was treated with various samples of limestone, chalk and dolomite powder in a laboratory test plant. Based on the results an existing pilot plant was converted at the IUTA research centre to increase the scale and verify the performance parameters with respect to the rate of elimination of CO₂ and the rate of formation of HCO₃⁻. Like the laboratory trials, these trials were carried out using synthetically generated flue gases.

After the general suitability of the new scrubbing process had been demonstrated and the requisite process parameters had become known, practical trials were carried out with real flue gases to verify the results. The test scrubber was connected to the motor of a combined heat and power unit for generating electricity from the digester gas from a sewage plant. The data that had been obtained were then used to submit the limestone powder CO₂ scrubbing process to a cost-benefit assessment.

3.1 Laboratory investigations

The laboratory test plant was formed by two linked reactors connected to a sedimentation stage in a temperature-controlled water bath (▶ Fig. 3). Separate pipe systems permitted continuous controlled input of suspended lime products and synthetic gases to the two reactors. The scrubbing suspension was placed in the reactors and kept in suspension by bladed stirrers. When the synthetic gases were introduced the course and rate of the dissolving reaction were followed continuously using pH and conductivity measurements. After the end of the trial the acid capacity KS_{4,3} of the scrubbing suspension was determined and used for calculating the carbon dioxide combined as hydrogen carbonate in the water and therefore the rate of CO₂ elimination.

Determination of the optimum process conditions included the use of various limestone products in different concentrations and also scrubbing water of varying ionic strength. The limestone products were chosen so as to cover the full range of sample parameters that were expected to be relevant for the process. The ionic strength of the scrubbing water was varied by the addition of specific quantities of salt. The tem-

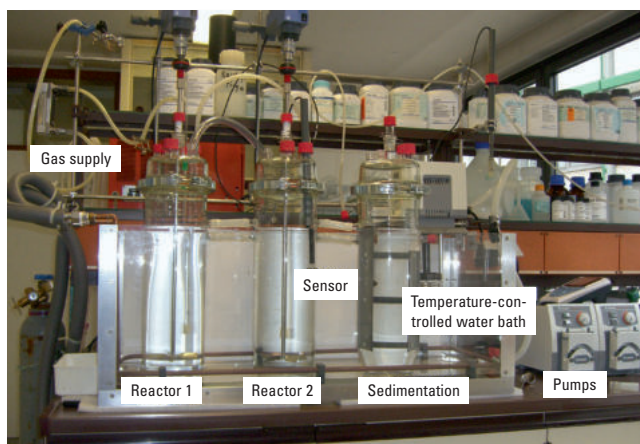


Figure 3: Laboratory test plant

Bild 3: Laborversuchsanlage

stabilen pH-Milieu (pH 6,3...8,3) um den Neutralpunkt. Überschüsse an freier Kohlensäure werden von Kalksteinablagerungen zu Ca(HCO₃)₂ umgesetzt.

3 Verfahrensentwicklung

Im Rahmen des genannten Forschungsvorhabens wurden zur Ermittlung der Verfahrensgrundlagen der Kalksteinmehl-CO₂-Wäsche zunächst im Labormaßstab die Randbedingungen in Bezug auf Reaktionskinetik und Stabilitätskriterien der konzentrierten Calciumhydrogencarbonatlösung erarbeitet. In einer Laborversuchsanlage wurden Wässer unterschiedlicher Ionenstärke mit verschiedenen Proben Kalkstein-, Kreide- und Dolomitsteinmehl beaufschlagt. Auf den Ergebnissen aufbauend, erfolgten im Technikum des IUTA der Umbau einer vorhandenen Technikumsanlage zum Upscaling und zur Verifizierung der Leistungsparameter im Hinblick auf die Abscheiderate des CO₂ bzw. die Bildungsgeschwindigkeit von HCO₃⁻. Diese Versuche erfolgten wie die Laborversuche unter Verwendung von synthetisch erzeugten Rauchgasen.

Nachdem die generelle Eignung des neuen Waschverfahrens nachgewiesen werden konnte und die erforderlichen Verfahrensparameter bekannt waren, wurden zur Verifizierung der Ergebnisse Praxisversuche mit realen Rauchgasen durchgeführt. Hierzu wurde der Versuchswäscher an den Blockheizkraftwerksmotor zur Faulgasverstromung in einem Klärwerk gekoppelt. Anhand der ermittelten Daten wurde das Kalksteinmehl-CO₂-Waschverfahren abschließend einer Kosten-Nutzen-Abschätzung unterzogen.

3.1 Laboruntersuchungen

Zwei gekoppelte Reaktoren mit angeschlossener Sedimentationsstufe in einem temperierbaren Wasserbecken bildeten die Laborversuchsanlage (▶ Bild 3). Getrennte Leitungssysteme ermöglichten eine kontinuierliche gezielte Zugabe suspendierter Kalkprodukte und technischer Gase in beide Reaktoren. Die Waschsuspension wurde in den Reaktoren vorgelegt und mittels Flügelrührer in Suspension gehalten. Mit Einleitung der technischen Gase wurden Lösereaktionsverlauf und -geschwindigkeit mittels pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessung kontinuierlich verfolgt. Nach Versuchsende wurde die Säurekapazität KS_{4,3} der Waschsuspension bestimmt und zur Kalkulation des als Hydrogencarbonat im Wasser gebundenen Kohlendioxids und damit der CO₂-Abscheideleistung herangezogen.

Die Ermittlung optimaler Verfahrensbedingungen umfasste sowohl den Einsatz verschiedener Kalkprodukte in unterschiedlicher Konzentration als auch Waschwässer mit variierenden Ionenstärken. Die Auswahl der Kalkprodukte erfolgte nach der Maßgabe, die Bandbreite der für das Verfahren voraussichtlich relevanten Probenparameter zu erfassen. Die Variation der Ionenstärke des Waschwassers wurde durch definierte Salzzugaben realisiert. Als zusätzliche Randbedingungen wurden die Temperatur und die CO₂-Konzentration im Gaseingang variiert.

Die Laboruntersuchungen ergaben eine deutlich positive Korrelation für die CO₂-Konzentration (20 bis 100 %) und für die Ionenstärke im Waschwasser (Deionat bis Meerwasser) mit der Abscheideleistung des Verfahrens. Dagegen führte eine Steigerung der Temperatur zwar zur bekannten Abnahme der Löslichkeit im Kalk-Kohlensäure-System und den damit einhergehenden reduzierten Abscheideleistungen, diese fie-

perature and CO₂ concentration at the gas inlet were varied as additional boundary conditions.

The laboratory investigations showed a significantly positive correlation for the CO₂ concentration (20 to 100 %) and for the ionic strength of the scrubbing water (deionized to sea water) with the elimination efficiency. A rise in temperature did actually lead to the known decrease in solubility in the limestone carbonic acid system and the accompanying reduced elimination efficiency but this decrease was significantly less in relative terms than the opposing influence of the increase in elimination efficiency caused by the increased ionic strength of the scrubbing water.

As far as the type of limestone powder used was concerned neither the particle size distribution nor the specific surface area of the material used was found to affect the elimination efficiency. A sufficiently large supply of CaCO₃ seemed to be the only requirement for effective use of the limestone powders.

The limestone powder addition level was varied from 10 to 50 g/l and did not have any significant influence on the elimination efficiency. At these concentrations the samples were always present in excess and the limestone powder was not fully dissolved. A check was therefore made on possible recycling of the limestone powder residue after the end of the test by repeating the trials twice with the slurry residues from the previous trial without addition of fresh sample material. Neither the elimination efficiency nor the rate of reaction was adversely affected by recycling the used limestone powder, so recycled, unconsumed, material can be used without loss of efficiency.

The stability of the resulting hydrogen carbonate solution during transport or onward use of the scrubbing water is a basic requirement for use of the process as CCU technology. Scrubbing solutions were therefore stored for several days after the end of the trial and their acid capacities were determined before and after storage. The slight decrease in CO₂ concentration of less than 0.05 g/l over the storage period confirmed the limestone-acid system that is established and therefore the stability of the hydrogen carbonate in the solution.

3.2 Pilot plant trials

An existing mobile absorption and desorption plant with three absorption units connected in series was converted and modified for the practical pilot plant trials. The limestone powder and, when necessary, other additives were held in a feed container with integral stirrer. The limestone suspension that had been produced was sprayed over the packing contained in the individual absorber stages by means of impact plates positioned below the outlet openings in the nozzle pipe, while the gas was passed through in counter-current flow. The absorber was also provided with additional stirring devices in the absorber sumps to keep the limestone powder in suspension during the entire process. The packing in the containers enlarged the exchange surfaces between suspension and gas flow and in this way also increased the liquid residence time and therefore the contact between suspension and flue gas in the container.

The pilot plant trials were carried out at room temperature with 30 g/l limestone powder using synthetic flue gas. The CO₂ concentration of the gas to be cleaned lay between

len aber im Verhältnis deutlich geringer aus als der ihr entgegengesetzte Einfluss der Steigerung der Abscheideleistung durch eine erhöhte Ionenstärke des Waschwassers.

In Bezug auf die Art der eingesetzten Kalksteinmehle war weder für die Korngrößenverteilung noch für die spezifische Oberfläche des verwendeten Materials eine Beeinflussung der Abscheideleistung zu beobachten. Lediglich ein ausreichend hohes Angebot an CaCO₃ scheint die Voraussetzung für den effektiven Einsatz der Kalksteinmehle darzustellen.

Die Kalksteinmehlzugabe variierte von 10 bis 50 g/l und führte zu keinen signifikanten Einflüssen auf die Abscheideleistung. Die Proben lagen in dieser Konzentration stets im Überschuss vor, eine vollständige Auflösung des Kalksteinmehls erfolgte nicht. Daraus folgte die Überprüfung einer möglichen Rezyklierung des Kalksteinmehlrückstandes nach Versuchsende, indem die Versuche zweifach mit den Schlammrückständen des jeweils vorherigen Versuchs ohne Zugabe neuen Probenmaterials wiederholt wurden. Weder die Abscheideleistung noch die Reaktionsgeschwindigkeit werden durch eine Rückführung verwendeten Kalksteinmehls beeinträchtigt, so dass die Verwendung des rückgeführten, unverbrauchten Materials ohne Effizienzverluste möglich ist.

Die Anwendung des Verfahrens als CCU Technologie setzt die Stabilität der resultierenden Hydrogencarbonatlösung beim Transport oder der weiteren Nutzung des Waschwassers voraus. Daher wurden Waschlösungen nach Versuchsende über mehrere Tage gelagert und ihre Säurekapazität vor und nach der Lagerung bestimmt. Die geringe Abnahme der CO₂-Konzentration von unter 0,05 g/l über die Lagerungsdauer bestätigte das sich einstellende Kalk-Säure-System und damit die Stabilität des Hydrogencarbonats in der Lösung.

3.2 Technikumsversuche

Für die praxisnahen Technikumsversuche wurde eine vorhandene mobile Ab- und Desorptionsanlage mit drei in Reihe geschalteten Absorptionseinheiten umgebaut und modifiziert. Ein Aufgabebehälter mit integriertem Rührwerk ermöglichte die Vorlage von Kalksteinmehl sowie ggf. weiterer Additive. Die erzeugte Kalksuspension wurde mittels Prallplatten, die unterhalb der Austrittsöffnungen im Düsenstock angebracht wurden, über den in die einzelnen Absorberstufen eingebrachten Füllkörpern versprüht, während die Gasführung im Gegenstrom erfolgte. Die Absorber waren ebenfalls zusätzlich mit Rührvorrichtungen im Absorbersumpf versehen, um das verwendete Kalksteinmehl während des gesamten Prozesses in Suspension zu halten. Die Füllkörper in den Behältern vergrößerten die Austauschfläche zwischen Suspension und Gasstrom und erhöhten damit gleichzeitig die Flüssigkeitsverweilzeit und somit die Kontaktzeit zwischen Suspension und Rauchgas im Behälter.

Die Technikumsversuche wurden unter Verwendung von synthetischem Rauchgas mit 30 g/l des Kalksteinmehls bei Raumtemperatur durchgeführt. Die CO₂-Konzentration des zu reinigenden Gases betrug zwischen 15 und 90 Vol.-% CO₂, während die zu reinigende Gasmenge konstant bei 30 m³/h gehalten wurde.

Durch einfache Umbauten an der Anlage konnten sowohl Gas als auch Waschmittel in offener oder geschlossener

15 and 90 vol. % CO₂, while the quantity of gas to be cleaned was kept constant at 30 m³/h.

Simple modifications to the plant allowed both the gas and the scrubbing agent to be passed through the system in open- or closed-circuit routing so that different scenarios could be handled (► Fig. 4). Among other things, the maximum quantity of carbon dioxide that can be taken up by the limestone powder suspension was determined by extending the contact time between scrubbing agent and "flue gas" by operating both systems in closed-circuit (closed-circuit routing of gas and scrubbing agent). The conductivities achieved were of the same order as in the laboratory investigations but tended – like the reaction velocities – to be somewhat higher because of the greater contact area and the more intensive mixing.

Another test series was used to determine the maximum quantity of CO₂ absorbed during a single counter-current pass. This test set-up was actually achieved by recycling the flue gas while the limestone powder suspension was discharged after it had passed through the third absorption container (closed-circuit gas and open-circuit scrubbing agent routing). Approximately 470 to 480 mg CO₂ per litre of scrubbing solution were dissolved (depending on the limestone powder used) during the scrubbing of synthetic flue gas containing 30 vol. % CO₂ and approximately 260 to 300 mg/l were dissolved with flue gas containing 15 vol. % CO₂.

The last trial simulated a real limestone scrubber with open-circuit routing of the gas and scrubbing agent. The set-up corresponded very closely to the practical trials carried out at the combined heat and power unit of a sewage plant. This confirmed the previous observations that the majority of the CO₂ absorption in the scrubbing agent takes place in the first absorber and that only a relatively small amount of further cleaning of the flue gas takes place in the subsequent scrubbers.

3.3 Practical trials

The practical trials were carried out in the sewage plant of the town of Bad Orb ("Bad Orb owner-operated municipal enterprise") that produces methane gas through anaerobic sewage sludge digestion. This is used to generate electricity in a combined heat and power unit with an annual operating time of about 4 300 h/a. The exhaust gas has a measured CO₂ concentration of 12 vol. %, so approximately 40 000 kg CO₂ are emitted annually.

The practical trials were carried out on a partial flow taken from the stream of the exhaust gas with open-circuit routing of the gas and scrubbing agent using the same limestone powders that had been used previously for the scrubbing agent in the pilot plant trials (► Fig. 5). The sample concentrations were 3 or 1.5 mass %. For some of the trials 3.5 mass % NaCl were added to the suspension before the start of the trial to evaluate direct use of sea water.

The highest cleaning rates measured under ecologically and economically

Führung durch das System geleitet werden, so dass unterschiedliche Fragestellungen bearbeitet werden konnten (► Bild 4). Unter anderem wurde die maximale Menge an Kohlenstoffdioxid ermittelt, die von der Kalksteinmehlsuspension aufgenommen werden kann, indem die Kontaktzeit zwischen Waschmittel und „Rauchgas“ durch eine Kreislaufführung beider Systeme (geschlossene Gas- und Waschmittelführung) verlängert wurde. Die erzielten Leitfähigkeiten lagen in der gleichen Größenordnung wie in den Laboruntersuchungen, waren aber tendenziell – ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeiten – aufgrund der größeren Kontaktoberfläche und der intensiveren Durchmischung etwas höher.

Eine weitere Versuchsreihe diente dazu, die maximale CO₂-Aufnahmemenge während eines einfachen Durchlaufes im Gegenstrom zu ermitteln. Diese Versuchskonstellation wurde technisch realisiert, indem das Rauchgas im Kreislauf geführt wurde, während die Kalksteinmehlsuspension nach dem Durchfluss durch den dritten Absorptionsbehälter abgeleitet wurde (geschlossene Gas- und offene Waschmittelführung). Demnach lösen sich, in Abhängigkeit vom verwendeten Kalksteinmehl, bei der Wäsche von synthetischen Rauchgasen mit 30 Vol.-% CO₂ ca. 470 bis 480 mg CO₂ pro Liter Waschlösung und bei einem CO₂-Gehalt von 15 Vol.-% 260 bis 300 mg/l.

Als letzte Versuchskonstellation wurde mit offener Gas- und Waschmittelführung eine real ausgeführte Kalksteinwäsche simuliert. Der Aufbau entsprach weitestgehend den am BHKW eines Klärwerks durchgeführten Praxisversuchen. Hierbei bestätigten sich die bisherigen Beobachtungen, dass der größte Teil der CO₂-Aufnahme im Waschmittel bereits im ersten Absorber erfolgt und in den nachfolgenden Wäschern nur noch eine verhältnismäßig geringe weitere Abreinigung des Rauchgases stattfindet.

3.3 Praxisversuche

Die Praxisversuche wurden im Klärwerk der Stadt Bad Orb („Eigenbetrieb Kommunale Dienste Bad Orb“) durchgeführt, das durch anaerobe Klärschlammfäulung Methanogas erzeugt, welches in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) mit einer jährlichen Betriebsdauer von ca. 4 300 h/a ver-

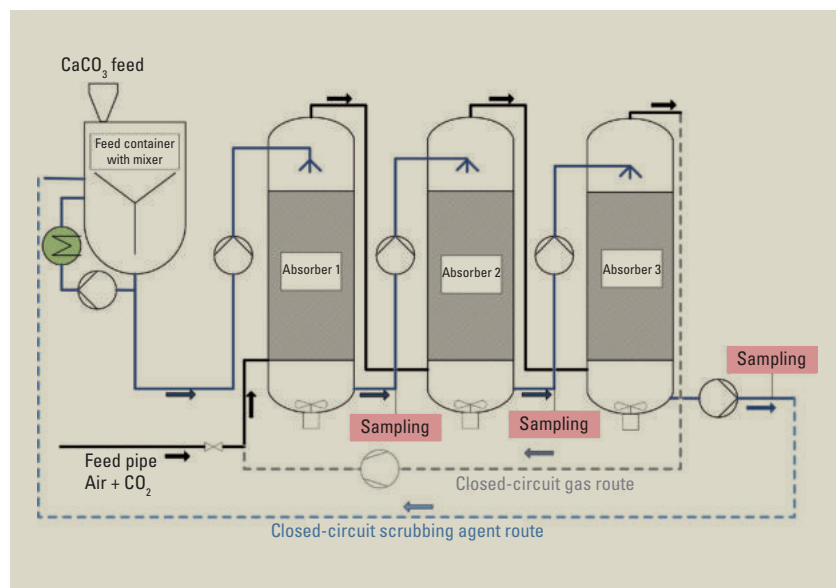


Figure 4: Test set-up for the pilot plant

Bild 4: Versuchsaufbau Technikumsanlage

appropriate conditions came to 17.4 % of the original CO₂ input using scrubbing water treated with salt. The dependence of the elimination efficiency on the CO₂ concentration of the flue gas and the salt addition determined in the laboratory and pilot plant trials was confirmed in a comparable order of magnitude in the practical trials and is shown in **Figure 6**.

The CO₂ elimination from flue gases by limestone scrubbers depends mainly on the ionic strength and volume flow of the scrubbing liquid. Whether the added material was being used for the first time for the trial or whether the remaining quantity from a previous trial was being used as the basis for producing the suspension proved irrelevant. In contrast to the laboratory trials, a CO₂ reduction comparable with that achieved with higher suspension concentrations was also achieved with a substantially smaller quantity of limestone (1.5 mass %), which is presumably due to the large exchange area between flue gas and scrubber liquid provided in the test scrubber and to the better mixing of the suspension.

4 Cost-benefit assessment

The results were used to draw up a preliminary draft process for a CO₂ flue gas scrubber with a limestone powder suspension as the scrubbing medium that included approximate dimensioning of the absorption columns and the most important auxiliary units as well as an initial cost assessment. The capital costs were estimated on the basis of empirical values and contained typical costs for the engineering components such as absorbers, desorbers, heat exchangers, open- and closed-loop controls, etc. Not included were the costs that would arise for seawater pipes for plant locations remote from the coast. For a plant for 1 000 m³/h exhaust gas and 8 000 operating hours per year the calculation showed total costs of 2.79 euro cents per m³ flue gas, which is significantly lower than the costs for a comparable amine scrubber of the type that would be used for CCS (Carbon Capture and Storage) technology.

It can be assumed that the degree of elimination achieved by the limestone scrubber, and therefore the efficiency of the plant, can be raised significantly by optimizing the process technology. The calculation carried out above is based on the quantity of CO₂ absorbed in the practical trials. The



Figure 5: Carrying out tests at Bad Orb

Bild 5: Versuchsdurchführung am Standort Bad Orb

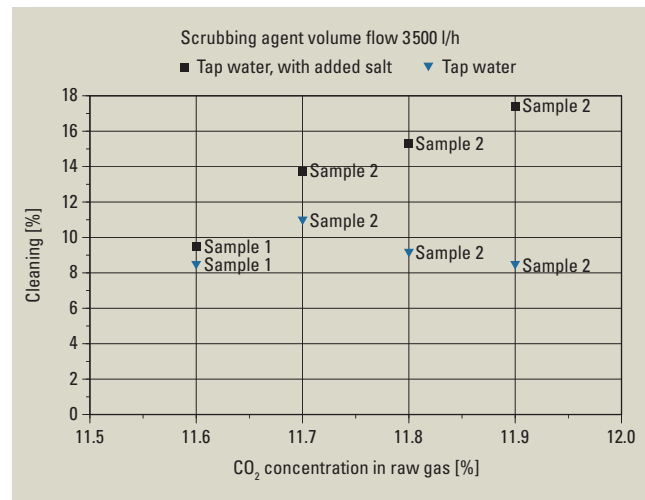


Figure 6: Cleaning rates in the practical test with tap water, with and without the addition of salt

Bild 6: Abreinigungsraten der Praxistests mit Leitungswasser mit und ohne Salzdotation

stromt wird. Die gemittelte CO₂-Konzentration des Abgases beträgt 12 Vol.-%, so dass jährlich ca. 40 000 kg CO₂ emittiert werden.

Die Praxisversuche erfolgten mit offener Gas- und Waschmittelführung an einem Teilstrom des Abgasstromes mit den gleichen Kalksteinmehlen, die zuvor bei den Technikumsversuchen als Waschzusätze eingesetzt wurden (**Bild 5**). Die Probenkonzentration betrug 3 bzw. 1,5 M.-%. Der hergestellte Suspension einiger Versuche wurde zur Bewertung eines direkten Meerwassereinsatzes vor Versuchsbeginn 3,5 M.-% NaCl zugegeben.

Die höchsten ermittelten Abreinigungsraten im Rahmen ökologisch und ökonomisch sinnvoller Randbedingungen betragen bis zu 17,4 % der ursprünglichen CO₂-Fracht mit salzdotierten Waschwässern. Die in Labor- und Technikumsversuchen festgestellte Abhängigkeit der Abscheideleistung von der CO₂ Konzentration des Rauchgases und Salzdotation bestätigte sich auch in vergleichbarer Größenordnung in den Praxisversuchen und ist in **Bild 6** dargestellt.

Die CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen mittels Kalksteinwäsche ist vornehmlich von der Ionenstärke und dem Volumenstrom der Waschflüssigkeit abhängig. Unerheblich war, ob der Zuschlagsstoff erstmalig für den Versuch eingesetzt wurde oder ob die verbliebene Menge aus einem vorherigen Versuch als Basis für die Herstellung der Suspension herangezogen wurde. Anders als bei den Laborversuchen ergab sich auch mit einer erheblich geringeren Kalkmenge (1,5 M.-%) eine mit höheren Suspensionskonzentrationen vergleichbare CO₂-Minderung, was mutmaßlich auf die im Versuchswäscher bereitgestellte hohe Austauschfläche zwischen Rauchgas und Waschflüssigkeit sowie die bessere Durchmischung der Suspension zurückzuführen ist.

4 Kosten-Nutzen-Abschätzung

Aufbauend auf den Ergebnissen wurde ein Verfahrensvorentwurf für eine CO₂-Rauchgaswäsche mit dem Waschmedium Kalksteinmehlsuspension erarbeitet, der die ungefähre Dimensionierung der Absorptionskolonnen und der wichtigsten peripheren Hilfsaggregate sowie eine erste Kostenabschätzung umfasste. Die Abschätzung der Inves-

Table 1: Calculation of the CO₂ cleaning rate and the scrubbing agent consumption when carrying out the process in several scrubbing stages connected in series with full hydrogen carbonate solubility

Tabelle 1: Berechnung der CO₂-Abreinigung und des Waschmittelverbrauchs bei Verfahrensführung in mehreren hintereinandergeschalteten Waschstufen bei vollständiger Hydrogencarbonatlöslichkeit

| Stage | CO ₂ minimum content | CO ₂ residual content | CO ₂ cumulative minimum content | Mass of residual CO ₂ | Total water consumption | Limestone solubility per stage*) | Limestone consumption per stage | Cumulative limestone consumption |
|---------|---------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| | % | Vol.-% | % | kg | m ³ /h | mmol/kg | kg/h | kg |
| Raw gas | 0 | 15.0 | 0 | 297.0 | 0.0 | | | |
| 1 | 35 | 9.8 | 35 | 193.1 | 52.3 | 4.5 | 23.56 | 23.56 |
| 2 | 34.5 | 6.4 | 57.4 | 126.4 | 104.6 | 3.9 | 20.42 | 46.97 |
| 3 | 34.0 | 4.2 | 71.9 | 83.5 | 156.9 | 3.4 | 17.80 | 61.77 |
| 4 | 33.5 | 2.8 | 81.3 | 55.5 | 209.2 | 2.9 | 15.18 | 76.95 |
| 5 | 33.0 | 1.9 | 87.5 | 37.2 | 261.5 | 2.6 | 13.61 | 90.56 |
| 6 | 32.5 | 1.3 | 91.5 | 25.1 | 313.8 | 2.2 | 11.52 | 102.08 |
| 7 | 32.0 | 0.9 | 94.3 | 17.1 | 366.1 | 1.8 | 9.42 | 111.50 |
| 8 | 31.5 | 0.6 | 96.1 | 11.7 | 418.4 | 1.4 | 7.33 | 118.83 |
| 9 | 31.0 | 0.4 | 97.3 | 8.1 | 470.7 | 0.9 | 4.71 | 123.54 |
| 10 | 30.5 | 0.3 | 98.1 | 5.6 | 523.0 | 0.5 | 2.62 | 126.16 |
| 11 | 30.0 | 0.2 | 98.7 | 3.9 | 575.3 | 0.5 | 2.62 | 128.77 |
| 12 | 29.5 | 0.1 | 99.1 | 2.8 | 627.6 | 0.5 | 2.62 | 131.39 |

*) Calculated in relation to the CO₂ partial pressure [5]

differential loading was 774 mg/l scrubber liquid. In the practical trials the hydrogen carbonate concentration of the scrubber liquid samples that were analyzed was 854 mg/l. The maximum possible hydrogen carbonate concentration of seawater (salinity: 3.5 %, temperature 20 °C) is given in the literature as approximately 1.7 g/l [4] and was confirmed by the laboratory trials carried out during the project. This corresponds fairly accurately to double the hydrogen carbonate concentration of the scrubber liquid samples from the practical tests. The values for CO₂ reduction listed in Table 1 are based on the assumption that this hydrogen carbonate concentration can be achieved by process engineering optimization of the plant.

According to this a 60 percent reduction in CO₂ could be achieved with a two-stage absorption plant and an 80 percent reduction with a four-stage plant. Without taking this calculation any further this assessment indicates the potential for cost minimization that lies in process optimization tailored specifically to the CO₂ limestone scrubber process.

5 Possible uses of the limestone powder CO₂ scrubber in Carbon Capture and Usage

The reaction product of the limestone powder CO₂ scrubber process is water with a large acid capacity, and therefore high buffering potential, in which calcium hydrogen carbonate forms the buffer substance. The process can therefore serve as the basis for environmental and biological technology applications in the field of recycling and material utilization of carbon in the form of hydrogen carbonate and dissolved CO₂.

The highly concentrated water containing calcium hydrogen carbonate can be used, among other things, for buffering and remediation of acidified lakes such as occur with open-cast lignite mines [6]. This problem is particularly striking during the flooding of so-called excavation pit lakes after the excavation has finished. Because of the accompanying minerals in the lignite that contain sulfur (pyrites, marcasite) the

titionskosten erfolgte aufgrund von Erfahrungswerten und beinhaltete die typischen Kosten für die technischen Komponenten wie Absorber, Desorber, Wärmetauscher, Steuerung und Regelung etc., nicht berücksichtigt wurden die Kosten, die bei küstenfernen Anlagestandorten für Meerwasserpipelines anfallen würden. Die Kalkulation ergab für eine Anlage für 1000 m³/h Abgas und 8000 Betriebsstunden pro Jahr Gesamtkosten von 2,79 Eurocent/m³ Rauchgas und lag damit deutlich unter den Kosten einer vergleichbaren Aminwäsche, wie sie für die CCS-Technologie (Carbon Capture and Storage) angewandt werden würde.

Es ist davon auszugehen, dass durch Optimierung der Verfahrenstechnik der Abscheidegrad der Kalksteinwäsche noch deutlich erhöht und somit der Wirkungsgrad der Anlage gesteigert werden kann. Die Grundlage der oben durchgeführten Kalkulation bildet die in dem Praxisversuch aufgenommene CO₂-Menge. Die Differenzbelastung betrug 774 mg/l

Waschflüssigkeit. Die Hydrogencarbonatkonzentration der analysierten Waschflüssigkeitsprobe betrug bei den Praxistests 854 mg/l. Die maximal mögliche Hydrogencarbonatkonzentration von Meerwasser (Salinität: 3,5 %, Temperatur: 20 °C) wird in der Literatur mit ca. 1,7 g/l angegeben [4] und durch die im Rahmen des Projekts durchgeführten Laborversuche bestätigt. Dies entspricht ziemlich genau der doppelten Hydrogencarbonatkonzentration der Waschflüssigkeitsprobe aus den Praxistests. Unter der Annahme, dass sich diese Hydrogencarbonatkonzentration durch verfahrenstechnische Optimierung der Anlage erreichen ließe, ergäben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Werte für die CO₂-Minderung.

Hiernach wären eine ca. 60-prozentige CO₂-Minderung bereits mit einer zweistufigen und eine 80-prozentige Minderung mit einer vierstufigen Absorptionsanlage erreichbar. Ohne diese Kalkulation weiter auszuführen, lässt sich anhand dieser Abschätzung das Potenzial erahnen, dass eine speziell auf das Verfahren der CO₂-Kalksteinwäsche zugeschnittene Verfahrensoptimierung in Bezug auf die Kostenminimierung noch birgt.

5 Einsatzmöglichkeiten der Kalksteinmehl-CO₂-Wäsche im Carbon Capture and Usage

Das Reaktionsprodukt des Kalksteinmehl-CO₂-Waschverfahrens ist ein Wasser mit hoher Säurekapazität und damit hohem Pufferpotenzial, in dem Calciumhydrogencarbonat die Puffersubstanz bildet. Damit kann das Verfahren als Grundlage für umwelt- und biotechnologische Anwendungen im Bereich der Kreislaufführung bzw. der stofflichen Nutzung von Kohlenstoff in Form von Hydrogencarbonat und gelöstem CO₂ dienen.

Die hochkonzentrierten Calciumhydrogencarbonat-haltigen Wässer können unter anderem zur Pufferung und Sanierung von versauerten Seen, wie sie im Bereich von Braunkohletagebauen vorkommen [6], eingesetzt werden. Bei

static water becomes acidified and the pH can fall to values in the range of 4 to 2 [7]. These extremely low pH values, combined with the naturally occurring heavy metal content of the stockpiled country rock from the excavation, can lead to re-dissolving of certain heavy metals in ranges that are toxic for water organisms. Carefully controlled introduction of the strongly buffered reaction water from limestone powder CO₂ scrubbers can be used for remediation of these excavation pit lakes. Other weakly-buffered bodies of water affected by acidification, such as occur in the region of low-lime silicate uplands [8], could also profit from such measures.

There are also possible uses in the field of biological wastewater purification in municipal and industrial sewage plants. The strongly buffered water obtained from the downstream CO₂ scrubber for the exhaust gas from the combined heat and power unit of the sewage plant can be used for supporting the acid capacity, and therefore for energy optimization of the nitrification process.

The fiords of the Scandinavian countries are also falling increasingly into the category of sensitive natural sections of water with decreasing buffer capacities due to the increasing number of open aquacultures. The special geomorphology of these bodies of water – with great depths of water in the middle and often with shallows at the outlet to the sea – severely restricts the interchange of water with the open sea. The large stocks of fish in the open aquacultures lead not only to an increase in eutrophication phenomena but also to a significant drop in the pH of the water due to the introduction of untreated waste products that contain CNPs. The additional introduction of inadequately purified municipal wastewater can aggravate the problem still further.

The biological productivity of a body of water rises with increasing buffer capacity so that not only the buffering but also the increase in production can be positively influenced in the field of closed aquacultures and lakes. This also gives rise to areas of use for the concentrated scrubbing water in the field of biomass production in single- and multi-cell cultures (bioreactors) as well as the production of energy crop plants in the form of macrophyte cultures and other useful crops. The Leibniz Institute for Water Ecology and Freshwater Fisheries, for example, is operating a combined fish and tomato cultivation system in a closed conservatory [9].

Another promising application lies in the area of hydroponic cultures for optimizing the culture of algae for producing biofuels as renewable energy sources. The Klein Flottbeck Biocentre at Hamburg University is currently investigating the production of algae biomass for energy utilization as biomass raw material in biogas plants with a linked thermal household supply. This is similar to a solar thermal plant [10] in which the surplus solar energy is released to the building services via heat exchangers (► Fig. 7).

Other focal points of the research into the utilization of algae involve the production of hydrogen (bio-H₂) for fuel cells [11] and the production of plastics [12] that, in combination with the use of the reaction water from the limestone powder CO₂ scrubber, would be particularly useful as CCU technology.

These innovative environmental and biological technology processes need water with a high buffer capacity and appropriate sources of C. The water from the limestone powder CO₂ scrubber can provide both, with the result that this pro-

einer Flutung der so genannten Restlochseen nach Beendigung des Abbaus ist diese Problematik eklatant. Aufgrund der schwefelhaltigen Begleitminerale der Braunkohle (Pyrit, Markasit) kommt es zu einer Versauerung des Stillgewässers, wobei die pH-Werte in den Bereich von pH 4 bis 2 abfallen können [7]. Diese extrem niedrigen pH-Werte, in Kombination mit den geogen bedingten Schwermetallgehalten der deponierten Nebengesteine des Abbaus, können zur Rücklösung bestimmter Schwermetalle in für Wasserorganismen toxische Bereiche führen. Die gezielte Einleitung des pufferstarken Reaktionswassers aus der Kalksteinmehl-CO₂-Wäsche kann zur Sanierung solcher Restseen eingesetzt werden. Auch andere pufferschwache, von der Versauerung betroffene Gewässer, wie sie zum Beispiel im Bereich kalkarmer, silikatischer Mittelgebirge vorkommen [8], könnten von einer solchen Maßnahme profitieren.

Einsatzmöglichkeiten bestehen ebenso im Bereich der biologischen Abwasserreinigung auf kommunalen und industriellen Kläranlagen. Die anfallenden stark pufferhaltigen Wässer aus der nachgeschalteten CO₂-Wäsche des BHKW-Abgasstroms der Kläranlage, können zur Säurekapazitäts-Stützung und damit zur energetischen Optimierung des Nitrifikationsprozesses eingesetzt werden.

In den Bereich abnehmender Pufferkapazitäten sensibler natürlicher Gewässerabschnitte fallen über die zunehmende Anzahl offener Aquakulturen vermehrt auch Fjorde skandinavischer Länder. Die spezielle Geomorphologie dieser Gewässer – mit großen Wassertiefen in der Gewässermitte und einer häufig vorhandenen Untiefe an der Mündung zum Meer – bedingt eine starke Limitierung des Wasseraustausches mit dem offenen Meer. Der hohe Fischbesatz in den offenen Aquakulturen führt nicht nur zur Zunahme der Eutrophierungserscheinungen, sondern gleichzeitig über die Einleitung der ungeklärten CNP-haltigen Abfallprodukte zur deutlichen pH-Absenkung der Gewässer. Die zusätzliche Einleitung unzureichend geklärter kommunaler Abwässer kann zu einer weiteren Verschärfung der Probleme beitragen.

Mit zunehmender Pufferkapazität eines Gewässers steigt dessen biologische Produktivität, so dass neben der Pufferung auch die Produktionssteigerung im Bereich geschlossener Aquakulturen und Seen positiv beeinflusst werden kann. Daraus ergeben sich auch Einsatzbereiche des konzentrierten Waschwassers im Bereich der Erzeugung von Biomasse über Ein- und Mehrzellerkulturen (Bioreaktoren) als auch die Produktion von Energiepflanzen in Form von Makrophytenkulturen und anderen Nutzpflanzen. Am Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei (IGB) wird beispielsweise eine kombinierte Fisch- und Tomatenzucht in einem geschlossenen Gewächshaus betrieben [9].

Eine weitere, zukunftssträchtige Anwendung besteht im Rahmen so genannter Hydroponikkulturen zur Optimierung der Algenzucht zur Erzeugung von Biokraftstoffen als erneuerbare Energieträger. Das Biozentrum Klein Flottbeck der Universität Hamburg erforscht zurzeit die Produktion von Algenbiomasse zur energetischen Nutzung als Biomasserohstoff in Biogasanlagen mit einer gekoppelten thermischen Haushaltsversorgung ähnlich einer solarthermischen Anlage [10], in der auftretende überschüssige Sonnenenergie über Wärmetauscher an die Haustechnik abgegeben wird (► Bild 7).



Figure 7: Prototype for the use of algae for domestic supply of power and heat in the Wilhelmsburg district of Hamburg (source: Martin Kerner/SCC)

Bild 7: Prototyp der Algennutzung zur energetischen und thermischen Haushaltsversorgung im Hamburger Stadtteil Wilhelmsburg (Quelle: Martin Kerner/SCC)

cess can make an important step towards closing the carbon cycle by re-using anthropogenic CO₂ emissions.

6 Conclusion and outlook

The general physical, chemical and also economic potential of a limestone powder CO₂ scrubber was verified using a pilot plant scrubber in the AiF research project described above for checking the feasibility of industrial simulation of the limestone weathering cycle. When using 1.5 mass % limestone powder and synthetic seawater the practical trial gave a maximum CO₂ cleaning rate from the flue gas from a combined heat and power unit of 17.4 %. These trials were carried out with an existing mobile scrubbing plant that was just modified for the trials and could not be adapted for the particular requirements of the scrubbing agent, so there is a need for further research. In particular, bearing in mind the special reaction kinetics between CO₂ and limestone powder suspension, optimization offers considerable potential with respect to process operation and elimination efficiency.

Andere Forschungsschwerpunkte der Algennutzung betreffen die Wasserstoffproduktion (Bio-H₂) für Brennstoffzellen [11] oder die Herstellung von Kunststoff [12], die in Kombination mit dem Einsatz des Reaktionswassers der Kalksteinmehl-CO₂-Wäsche als CCU-Technologien besonders effektiv nutzbar wären.

Diese innovativen umwelt- und biotechnologischen Verfahren benötigen Wasser mit hoher Pufferkapazität und entsprechender C-Quelle. Das Wasser der Kalksteinmehl-CO₂-Wäsche kann beides liefern, so dass über dieses Verfahren ein wichtiger Schritt zur Schließung des Kohlenstoffkreislaufes unter Wiederverwertung der anthropogen bedingt anfallenden CO₂-Emissionen erfolgen kann.

6 Fazit und Ausblick

Im vorgestellten AiF Forschungsvorhaben zur Prüfung der Realisierbarkeit einer technischen Nachbildung des Kalkstein-Verwitterungskreislaufs wurde mittels eines Technikumswäschers die generelle physikalisch-chemische und auch ökonomische Möglichkeit einer Kalksteinmehl-CO₂-Wäsche belegt. Die Praxisversuche ergaben bei einem Einsatz von 1,5 M.-% Kalksteinmehl und synthetischem Meerwasser eine maximale CO₂-Abreinigung aus dem Rauchgas eines BHKW von 17,4 %. Da diese Versuche mit einer bereits existierenden, lediglich für die Versuche adaptierten mobilen Wäscheranlage durchgeführt wurden, die nicht auf die besonderen Anforderungen des Waschmittels angepasst werden konnte, besteht weiterer Forschungsbedarf. Besonders die Berücksichtigung der speziellen Reaktionskinetik zwischen CO₂ und Kalksteinmehlsuspension bietet Optimierungspotenzial in Hinblick auf Verfahrensführung und Abscheideleistung. Es ist geplant, eine mobile Demonstrationsanlage mit fünf Absorbern in Kaskadenbauweise zu konstruieren, die gezielt auf die Anforderungen des Verfahrens angepasst und getestet (Bild 8) werden soll. Eine erste Vorberechnung zeigt, dass mit einer

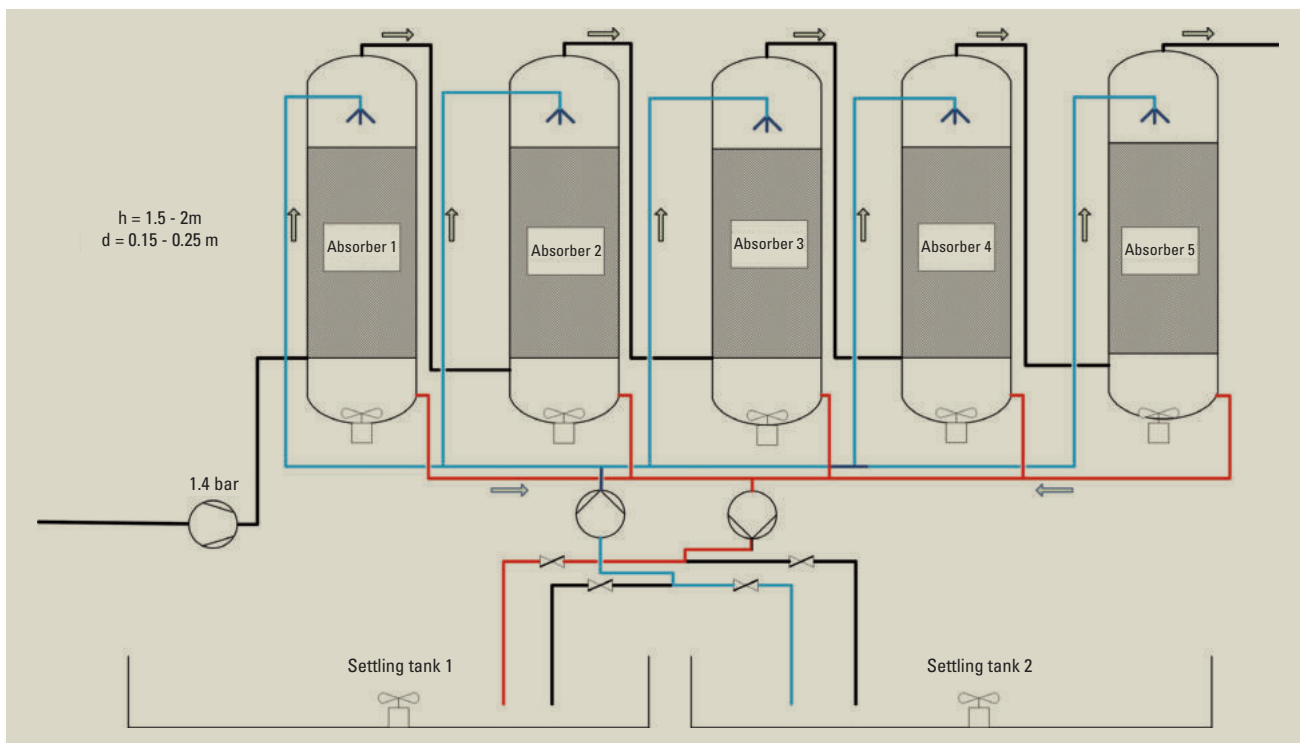


Figure 8: Diagrammatic representation of the planned demonstration plant; height of absorbers 1.5 to 2 m, diameters 0.15 to 0.25 m

Bild 8: Schematische Darstellung der geplanten Demonstrationsanlage; Höhe der Absorber 1,5 bis 2 m, Durchmesser 0,15 bis 0,25 m

There are plans to construct a mobile demonstration plant with five absorbers arranged in cascade that is to be adjusted specifically to suit the requirements of the process and then tested (■ Fig. 8). Initial calculations show that a CO₂ elimination rate of over 80 % can be expected from such a plant.

The process that has been described simulates natural limestone weathering in an artificial environment under accelerated conditions and not only scrubs CO₂ out of the flue gas but also produces concentrated calcium hydrogen carbonate solution as the reaction product. The high acid capacity of this product means that it can be re-used appropriately and practically for the purposes of Carbon Capture and Usage. Potential applications arise in all water-based processes that are reliant on a large buffer capacity and can make appropriate use of the carbon that is provided. These include not only various hydroponic and aquaponic cultures but also the fields of water remediation and biological wastewater purification. Other production and application processes requiring high buffer capacity and supplies of carbon are also going to be checked for possible adaptation with the limestone powder CO₂ scrubbing process.

Funding note

The IGF project No. 16548 N entitled "Returning anthropogenic CO₂ emissions to the natural carbon cycle using limestone products" of the Lime and Mortar Research Associations and the Institute for Energy and Environmental Engineering was funded through the AiF as part of the Federal Ministry for Economic Affairs and Energy's programme for promoting Joint Industrial Research (IGF) based on a decision by the German Federal Parliament. ◀

solchen Anlage eine CO₂-Abscheiderate von über 80 % zu erwarten sein wird.

Das beschriebene Verfahren bildet die natürliche Kalksteinverwitterung in einem künstlichen Milieu unter beschleunigten Bedingungen nach und wäscht nicht nur CO₂ aus dem Rauchgas aus, sondern liefert als Reaktionsprodukt auch eine konzentrierte Calciumhydrogencarbonatlösung, deren hohe Säurekapazität eine sinnvolle und praxisrelevante Weiterverwendung im Sinne des Carbon Capture und Usage ermöglicht. Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich in allen wasserbasierten Prozessen, die auf eine hohe Pufferkapazität angewiesen sind und den gelieferten Kohlenstoff sinnvoll nutzen können. Hierzu zählen sowohl verschiedene Hydro- und Aquaponikkulturen als auch die Bereiche der Gewässer-sanierung und biologischen Abwasserreinigung. Aber auch andere Produktions- und Anwendungsprozesse mit Bedarf an hoher Pufferkapazität und Kohlenstofflieferanten sollen zukünftig auf eine mögliche Adaption mit dem Kalksteinmehl-CO₂-Waschverfahren geprüft werden.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. 16548 N „Rückführung von anthropogenen CO₂-Emissionen in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf mittels Kalkprodukten“ der Forschungsvereinigungen Kalk und Mörtel e. V. und des Instituts für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. ◀

LITERATURE / LITERATUR

- [1] Styring P., de Coninck H., Armstrong K.: Carbon Capture and Utilisation in the green economy, ed., p. 68, Centre for Low Carbon Futures, York 2011.
- [2] Haas S., Berry A., Erich E., Weber N.: Rückführung von anthropogenem CO₂ in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf mittels Kalkprodukten, ed., p.122, Köln 2013.
- [3] Hütter L. A.: Wasser und Wasseruntersuchung, 5. ed., p. 516, Salle + Sauerländer, Frankfurt/Main 1992.
- [4] Joos F.: Einführung in den Kohlenstoffkreislauf, ed., Joos, Fortunat, Bern 2006.
- [5] Loos D.: Modellierung der Löslichkeit von Kalkstein und Gips in wässrigen Systemen bei höheren Ionenstärken, ed., Universität Duisburg-Essen, Duisburg-Essen 2003.
- [6] Miersch U.: Entwicklung von Gewässertechnologien zur Sanierung von Talsperren und Seen: BMBF-Forschungsverbundvorhaben „Stehende Gewässer“ 1993–1998; Abschlußbericht 1998 des vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft und Technologie geförderten Forschungsverbundvorhabens „Maßnahmen zur Beseitigung nutzungseinschränkender Qualitätseigenschaften stehender Gewässer“, ed., BMBF (Projektträger Wassertechnologie und Schlammbehandlung), 1998.
- [7] Röckmann C.: Forum Geoökologie 12 12, 7–10 (2001).
- [8] Lenhart B., Steinberg C.: Limnochemische und limnobiologische Auswirkungen der Versauerung von kalkarmen Oberflächengewässern, ed., p. 210, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München 1984.
- [9] <http://www.tomatenfisch.igb-berlin.de/> (10. 04. 2014), Tockne K.: Was ist ein Tomatenfisch?, Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei (IGB) im Forschungsverbund Berlin e.V., Berlin.
- [10] www.plan-e-magazin.de/gruene-waende (19. 03. 2013), Schultes S.: Grüne Wände, Hamburg.
- [11] Rögner M., Happe T.: HZwei 12, 24–25 (2010).
- [12] Herrmann L.: VDI-Nachrichten, Ausgabe 37, (2013).