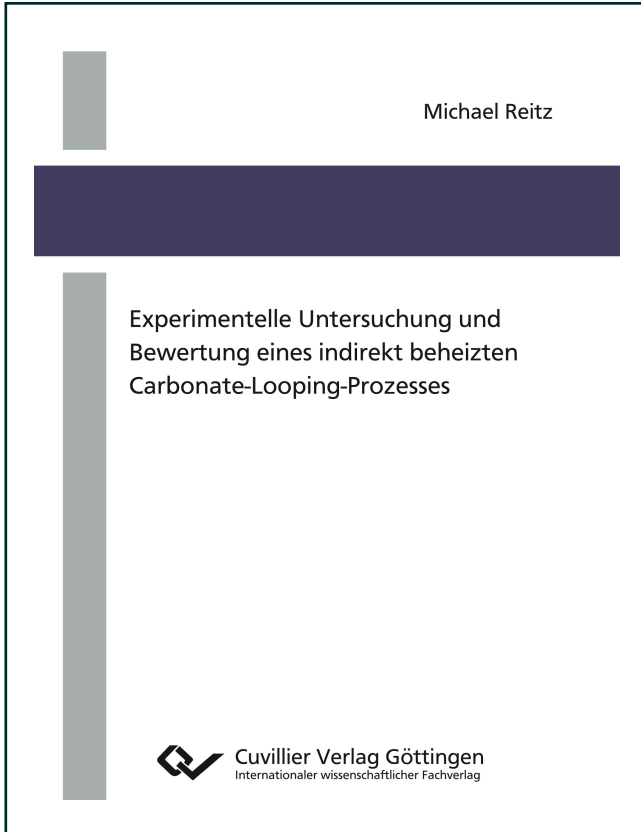




Michael Reitz (Autor)

## Experimentelle Untersuchung und Bewertung eines indirekt beheizten Carbonate-Looping-Prozesses



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7568>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

---

## 1 Einleitung und Motivation

---

Der menschliche Einfluss auf das Klimasystem ist offensichtlich und die gegenwärtigen anthropogenen Treibhausgasemissionen sind die höchsten seit Beginn der Aufzeichnungen. Die jüngsten Veränderungen des Weltklimas haben umfassende Auswirkungen auf Mensch und Natur. Eine drastische Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen ist erforderlich, um dem entgegenzuwirken [1].

Auf der UN-Klimakonferenz in Paris 2015 wurde ein Klimaabkommen beschlossen, das eine Begrenzung der globalen Erwärmung deutlich unter 2 °C, möglichst 1,5 °C im Vergleich zu dem vorindustriellen Temperaturniveau vorsieht. Ferner wurde festgestellt, dass auf Basis der tatsächlichen weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen, erheblich größere Bemühungen zur Emissionsminderung erforderlich sind, als derzeit auf nationaler Ebene festgelegt sind, um das beschlossene Abkommen zu erfüllen [2].

Gemäß des "Bridge Scenarios" der Internationalen Energieagentur (IEA) [3] sind kurzfristig Aktivitäten in unterschiedlichen Bereichen erforderlich, um die angestrebte Begrenzung der Treibhausgasemissionen und einer Temperaturerhöhung um maximal 2 °C zu erzielen: Erhöhung der Energieeffizienz im Industrie-, Transport- und Bausektor, Abschaltung der ineffizientesten Kohlekraftwerke, Erhöhung der Investitionen in Technologien zur Erzeugung erneuerbarer Energien, Abschaffung der Subventionen fossiler Energieträger sowie Reduzierung der Methanemissionen bei der Erdöl- und Erdgasgewinnung und -verarbeitung. Zum langfristigen Erreichen der Klimaziele nehmen darüber hinaus die kommerzielle Verfügbarkeit von Technologien im erforderlichen Maßstab zur Elektrifizierung des Transportsektors sowie der Einsatz von Verfahren zur Entkarbonisierung des Energie- und Industriesektors in den frühen 2020er Jahren eine Schlüsselrolle ein. Die Erforschung, Entwicklung und Implementierung dieser Technologien, z.B. Elektrofahrzeuge oder die CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung (CCS), ist daher von besonderer Bedeutung [3].

---

### 1.1 Das Potenzial der CCS/CCU-Technologien

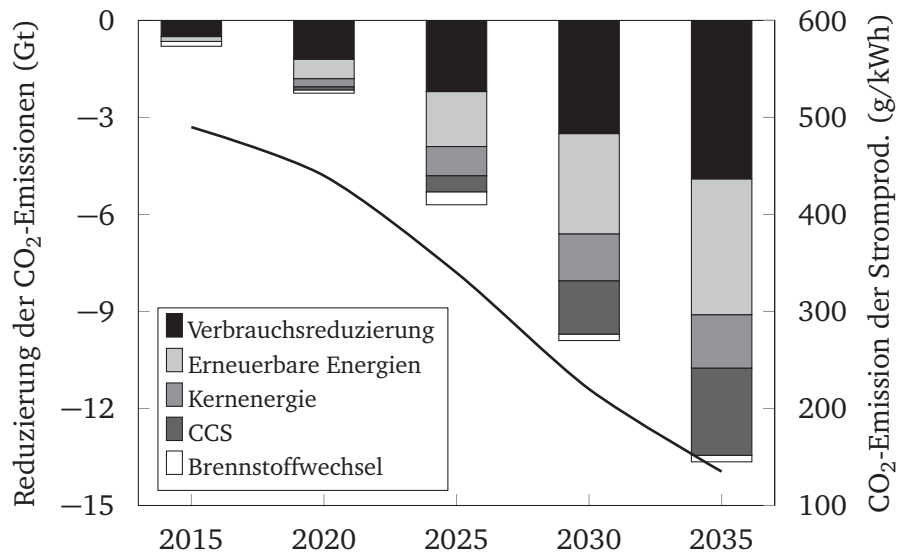
---

CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung (CCS - carbon capture and storage) bzw. CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Verwertung (CCU - carbon capture and utilization) beschreiben großtechnische Vorhaben mit dem Ziel der Reduzierung von CO<sub>2</sub>-Emissionen in die Atmosphäre. Dies geschieht durch technische Abtrennung des CO<sub>2</sub> am Entstehungsort, beispielsweise einem mittels fossilen Brennstoffen befeuerten Kraftwerk oder einer Industrieanlage und dauerhafter Einlagerung des CO<sub>2</sub> in unterirdischen Lagerstätten (CCS), respektive der Weiterverwendung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub> (CCU), z.B. in der chemischen Industrie.

Die anthropogenen Treibhausgasemissionen sind seit den 1970er Jahren kontinuierlich gestiegen, wodurch die Gesamtemission im Jahr 2010 bei 49 Gigatonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalent (Gt<sub>CO<sub>2</sub>eq</sub>) lag. Im Zeitraum von 2000 bis 2010 betrug der Zuwachs jährlich 2,2%, was einer Zunahme an Treibhausgasemissionen von 1,0 Gt<sub>CO<sub>2</sub>eq</sub> entspricht. Der Anteil von CO<sub>2</sub> an den Treibhausgasemissionen beträgt 76%. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen durch Verbrennung fossiler Energieträger belief sich im Jahr 2010 auf 32 Gigatonnen und verursachte somit 84% der gesamten CO<sub>2</sub>-Emissionen. Der Energieumwandlungssektor zur Strom-

produktion besitzt dabei mit 39 % der CO<sub>2</sub>-Emissionen den größten Anteil und somit auch das größte Potenzial zur Emissionsreduzierung [4].

Die Internationale Energieagentur bewertete die CCS-Technologien als wichtigen Bestandteil zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen in dem "450 Szenario" des Welt-Energie-Ausblicks 2010 [5]. Dieses Szenario zielt auf eine drastische Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen bis zum Jahr 2040 ab, um eine Begrenzung der globalen Erwärmung auf 2 °C (entspricht einer CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre von 450 ppm) zu erreichen. Gemäß "450 Szenario" sollen CCS-Technologien genutzt werden, um den Energie- und Industriesektor zu entkarbonisieren. Abbildung 1.1 zeigt die Änderung der weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen der Stromproduktion im "450 Szenario" im Vergleich zum Referenzszenario und die daraus resultierende Entwicklung der CO<sub>2</sub>-Emissionen der Energiebereitstellung.



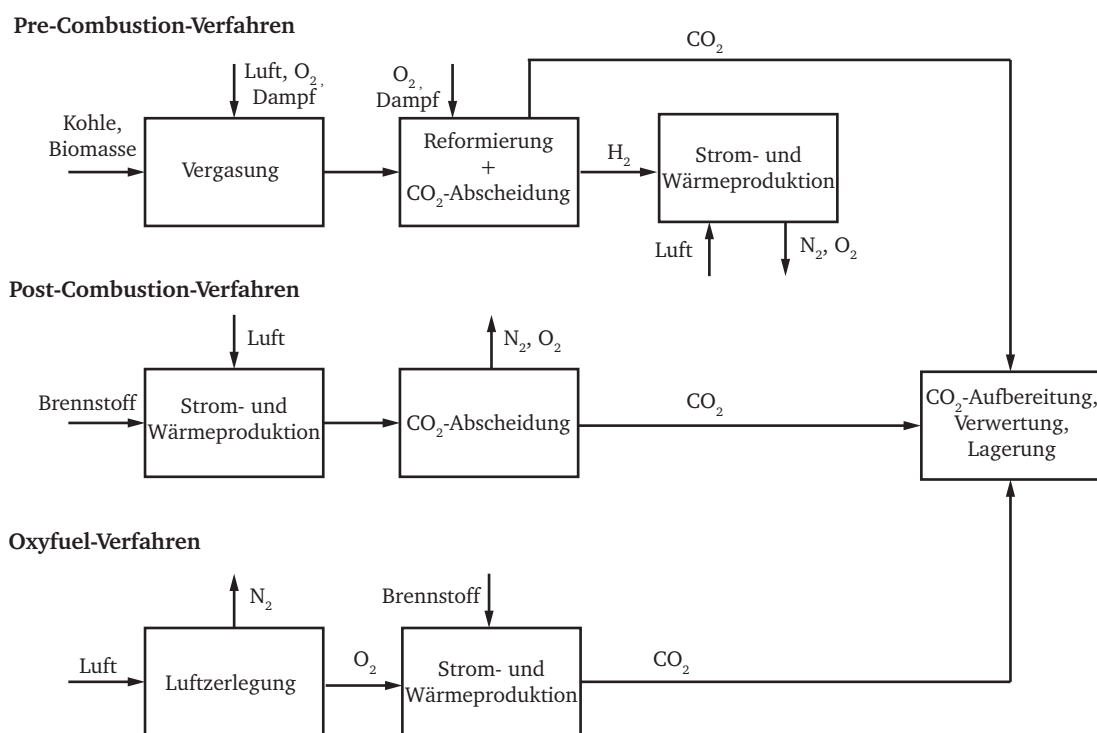
**Abbildung 1.1:** Änderung der weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen der Stromproduktion im "450 Szenario" im Vergleich zum Szenario der bestehenden energiepolitischen Rahmenbedingungen [5]

Im Vergleich zu dem "Szenario der bestehenden energiepolitischen Rahmenbedingungen" geht das "450 Szenario" von Emissionseinsparungen bei der Energieumwandlung zur Stromproduktion von fast 14 Gt im Jahr 2035 aus, von denen ungefähr 20 % durch CCS-Verfahren erzielt werden sollen. Weiterhin basiert das Szenario auf der Annahme, dass CCS-Technologien ab dem Jahr 2020 kommerziell verfügbar und großtechnisch einsetzbar sind, was nach Einschätzung der IEA nur gelingen kann, wenn die Anwendung der CCS-Verfahren auf nationaler Ebene durch entsprechende Gesetzgebung ermöglicht und gefördert wird [3].

Die CCS/CCU-Prozesskette besteht aus den drei Schritten Abscheidung, Transport und Lagerung respektive Verwertung, die nachfolgend näher erläutert werden.

## 1.2 Übersicht der Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung

Für den Verfahrensschritt der CO<sub>2</sub>-Abscheidung können die drei übergeordneten Verfahrenszweige Pre-Combustion-Verfahren, Post-Combustion-Verfahren und Oxyfuel-Verfahren identifiziert werden. Die Verfahren unterscheiden sich durch den Zeitpunkt der CO<sub>2</sub>-Abscheidung vor, nach oder während der Verbrennung. Vereinfachte Verfahrensschemata der drei Verfahrenszweige sind in Abbildung 1.2 aufgezeigt.



**Abbildung 1.2:** Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung [6]

Bei Pre-Combustion-Verfahren erfolgt die Abscheidung des CO<sub>2</sub> bereits vor der eigentlichen Verbrennung. Dazu wird in einem integrierten Vergasungs- und Reformierungsprozess ein Produktgas, das im Wesentlichen aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> besteht, auf Basis kohlenstoffhaltiger Brennstoffe erzeugt. Das CO<sub>2</sub> kann aus dem Prozessgas, beispielsweise mittels physikalischer Absorption (Selexol-, Rectisol-Verfahren), abgetrennt und der Weiterverwertung oder Lagerung zugeführt werden. Das nahezu reine H<sub>2</sub> wird zur Strom- und Wärmeproduktion in einer Gasturbine verbrannt. Das IGCC-Verfahren (Kombi-Prozess mit integrierter Vergasung) mit integrierter CO<sub>2</sub>-Abtrennung kann dieser Verfahrenskategorie zugeordnet werden [7].

Post-Combustion-Verfahren zeichnen sich durch ihre Nachrüstbarkeit an bestehenden Kraftwerks-, Produktions- oder Chemieanlagen aus. In Abbildung 1.2 ist die CO<sub>2</sub>-Abtrennung eines Kraftwerkabgases beispielhaft dargestellt. Das CO<sub>2</sub>-haltige Abgas eines konventionellen Kraftwerksprozesses, entstanden durch den Umsatz kohlenstoffhaltiger Brennstoffe mit Luft, wird in einem nachgeschalteten Post-Combustion-Verfahren aufbereitet, sodass ein entkarbonisiertes, d.h. CO<sub>2</sub>-armes, Abgas an die Umgebung abgeführt und ein nahezu reiner CO<sub>2</sub>-Strom der Aufbereitung, Verwertung oder Lagerung

zugeführt werden kann. Chemische Absorptionswäschen (z.B. Chilled Ammonia [8] oder Aminwäschen [9]) und kalksteinbasierte Absorptionsverfahren (Carbonate-Looping [10]) sind Beispiele für Post-Combustion-Verfahren.

Bei Oxyfuel-Verfahren erfolgt die Umsetzung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe mit reinem Sauerstoff, dessen Bereitstellung durch Zerlegung von Luft erfolgt. Das Abgas bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff besteht hauptsächlich aus  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf. Durch Kondensation des enthaltenen Wasserdampfes entsteht ein Abgasstrom mit  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen größer 90 % [11]. Die Oxyfuel-Verbrennung weist somit eine inhärente  $\text{CO}_2$ -Abscheidung auf. Die Oxyfuel-Verfahren unterscheiden sich in der Regel durch das Verfahren der Sauerstoffbereitstellung. Bei der "klassischen" Oxyfuel-Verbrennung erfolgt die Bereitstellung des Sauerstoffs mittels kryogener Luftzerlegungsanlagen. In der Entwicklung befinden sich derzeit Membran-Verfahren [12] und das Chemical-Looping-Combustion-Verfahren [13]. Bei letzterem erfolgt die Luftzerlegung mittels Oxidation und Reduktion eines partikelförmigen Sauerstoffträgers in einem Hochtemperaturverfahren.

---

### 1.2.1 Technologischer Entwicklungsstand

---

Der technologische Entwicklungsstand oder Reifegrad (TRL, eng. Technology readiness level) gibt Aufschluß über den Entwicklungsstatus einer Technologie. Er wurde in den 1990er Jahren von der nationalen Aeronautik- und Raumfahrtbehörde (NASA) entwickelt und in Abhängigkeit des Anwendungsfalles der entsprechenden Industrie oder Technologie adaptiert. Zum Erzielen einer besseren Übereinstimmung mit dem jeweiligen Entwicklungsstand wurden die Level-Definitionen entsprechend angepasst. Für die CCS-Verfahren findet eine Definition gemäß [14] Anwendung, die in Tabelle 1.1 aufgeführt ist.

**Tabelle 1.1:** Stufen des technologischen Reifegrades

Entwicklungsphase	Entwicklungsstufe	Beschreibung
Demonstration	9	Kommerzieller Betrieb
	8	Demonstration im kommerziellen Maßstab
	7	Prototyp im Einsatz
Entwicklung	6	Prototyp in Einsatzumgebung
	5	Versuchsaufbau in Einsatzumgebung
	4	Versuchsaufbau im Labor
Forschung	3	Nachweis der Funktionstüchtigkeit einer Technologie
	2	Beschreibung der Anwendung einer Technologie
	1	Beobachtung und Beschreibung des Funktionsprinzips

Einen sehr umfangreichen Überblick zu aktuellen Entwicklungsständen von CCS-Verfahren wird in [15] gegeben. Nachfolgend wird daher lediglich kurz auf die sehr weit entwickelten Verfahren der ersten Generation sowie aktueller Entwicklungen bei den wirbelschichtbasierten Verfahren der zweiten Generation eingegangen.

Im Bereich der Pre-Combustion-Verfahren nimmt die Kemper County Energy Facility der Mississippi Power Company eine Vorreiterrolle ein [16]. Zur Stromproduktion aus Braunkohle wird in dem 562 MW<sub>el</sub> Kraftwerk ein IGCC-Prozess mit einer neuartigen Vergasertechnologie (TRIG) eingesetzt. Die CO<sub>2</sub>-Abscheidung erfolgt mittels physikalischer Absorption (Selexol-Verfahren) und soll mindesten 65 Vol.-% des CO<sub>2</sub> aus dem Synthesegas abtrennen. Jährlich sollen bis zu 3 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub> abgeschieden und zur Ausbeutesteigerung der Erdölgewinnung (EOR) mittels Pipeline zu einem 98 km entfernten Ölfeld transportiert werden. Der kommerzielle Betrieb der Anlage ist für 2017 geplant und geht mit der Demonstration des Verfahrens in TRL 9 einher.

Das Boundary Dam Carbon Capture Project des kanadischen Energieversorgungsunternehmens SaskPower ist die erste großtechnische Umsetzung eines Post-Combustion CCS-Verfahrens [17]. Durch chemische Absorption werden aus dem Abgas eines kohlegefeuerten Kraftwerkes mit einer Leistung von 115 MW<sub>el</sub> über 80 % des CO<sub>2</sub> abgeschieden. Die somit erzeugten 1 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub> werden überwiegend zur Erhöhung der Ausbeute (EOR) eines nahe gelegenen Erdölfeldes sowie zur Erforschung der geologischen Speicherung von flüssigem CO<sub>2</sub> eingesetzt. Seit dem Start des kommerziellen Betriebs im Oktober 2014 wurden über 1 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub> abgeschieden und somit ein technologischer Reifegrad des Verfahrens von TRL 9 bestätigt.

Die Oxyfuel-Technologie wurde in der deutschen Pilotanlage Schwarze Pumpe des Energieversorgungsunternehmens Vattenfall im Jahr 2011 erstmals unter Einsatz der vollständigen Prozesskette in TRL 7 demonstriert. Über 90 % des CO<sub>2</sub> eines oxy-gefeuerten Braunkohlekessel mit einer Leistung von 30 MW<sub>th</sub> konnten abgeschieden werden [18]. Die Anlage war als Forschungsanlage konzipiert und ging nie in den kommerziellen Betrieb. Während des Versuchszeitraums wurden 1500 Tonnen CO<sub>2</sub> in der Speicherstätte Kezin eingelagert, womit es sich um die erste Einlagerung von CO<sub>2</sub>, das aus einem Kraftwerksabgas abgeschieden wurde, weltweit handelte [19]. Der Technologische Reifegrad TRL 7 konnte in dem "Calide Oxyfuel Project" in über 10.000 Betriebsstunden einer 30 MW<sub>el</sub> Oxyfuel-Feuerung unter Einsatz der vollständigen CCS-Kette im Jahre 2014 bestätigt werden [20, 21].

Die CCS-Verfahren der ersten Generation weisen demnach einen hohen technologischen Entwicklungsstand auf und werden bereits großtechnisch eingesetzt. Nachteil dieser Verfahren ist, dass sie sehr energieintensiv sind und daher zur Reduzierung des elektrischen Wirkungsgrades der Stromerzeugung des vorgeschalteten Kraftwerkes bzw. der Gesamtanlage führen. Hierdurch entsteht in der Regel ein erhöhter Brennstoffverbrauch, der ökologische Nachteile mit sich bringt und zusammen mit dem erhöhten Energieaufwand zu gesteigerten CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten führt.

Im Vergleich dazu bieten CCS-Verfahren der zweiten Generation, wie beispielsweise Chemical-Looping-Combustion (CLC) und Carbonate-Looping (CaL), große ökonomische und ökologische Vorteile durch eine bessere energetische Effizienz und eines reduzierten Wirkungsgradverlustes der Stromerzeugung. Die genannten Vorteile führen zu einer deutlichen Verminderung der CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten (vgl. Kapitel 1.2.2). Diese Verfahren befinden sich derzeit noch in der Entwicklung und haben die Marktreife, beziehungsweise die Einsetzbarkeit im großtechnischen Maßstab, noch nicht erreicht. Die technologischen

Entwicklungsstände der zu den Hochtemperaturfeststoffkreisläufen zählenden Verfahrensvarianten sind in Tabelle 1.2 zusammengefasst.

**Tabelle 1.2:** Technologische Entwicklungsstände von Verfahrensvarianten des CLC- und CaL-Verfahrens

Verfahren	Variante	TRL	Beschreibung
CLC	Feste Brennstoffe	5-6	Demonstration in einer 1 MW <sub>th</sub> -Versuchsanlage mit Steinkohle als Brennstoff und Ilmenite sowie Eisenerz als Sauerstoffträger; keine Langzeitversuche; unzureichender Umsatz des Brennstoffs; Eintrag von Kohlepartikeln in den Luftreaktor; autothermer Betrieb nur mit Kohlenstoffübertrag aus Brennstoffreaktor. [22, 23]
	Gasförmige Brennstoffe	5	Demonstration in mehreren Versuchsanlagen (10-120 kW <sub>th</sub> ) mit unterschiedlichen Sauerstoffträgern, Prozessparametern und hohen Brennstoffkonversionsraten; keine großskalige Anlagentechnik; keine Langzeitversuche. [24, 25]
CaL	Oxy-gefeuert	6	Demonstration in mehreren Versuchsanlagen (10 kW <sub>th</sub> -1,9 MW <sub>th</sub> ). Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Brennstoffe und Durchführung von Langzeitversuchen im 1 MW <sub>th</sub> -Maßstab mit CO <sub>2</sub> -Abscheideeffizienzen von 65-90 %. [26, 27, 28]
	Indirekte Beheizung mittels Wärmeübertrager	5-6	Demonstration in einer 300 kW <sub>th</sub> -Versuchsanlage mit Langzeitversuchen (> 250 h) und CO <sub>2</sub> -Abscheideeffizienzen von 60-90 %; Fluidisierung des Kalzinators mit Luft; Feuerung der Heizwirbelschicht mit Propan; Verwendung großskaliger Anlagentechnik. [29, 30]
	Indirekte Beheizung mittels Wärmeträger	2	Theoretische Betrachtung und Bilanzierung; Thermodynamische Evaluierung für unterschiedliche Anwendungsfälle; Keine experimentelle Untersuchung. [31, 32]
	Biomasseverbrennung im Karbonator	5-6	Demonstration in einer 300 kW <sub>th</sub> -Versuchsanlage mit Langzeitversuchen (> 360 h) und CO <sub>2</sub> -Abscheideeffizienzen von 60-86 %; Luft-Verbrennung im Kalzinator; teilweise Verwendung großskaliger Anlagentechnik. [33]

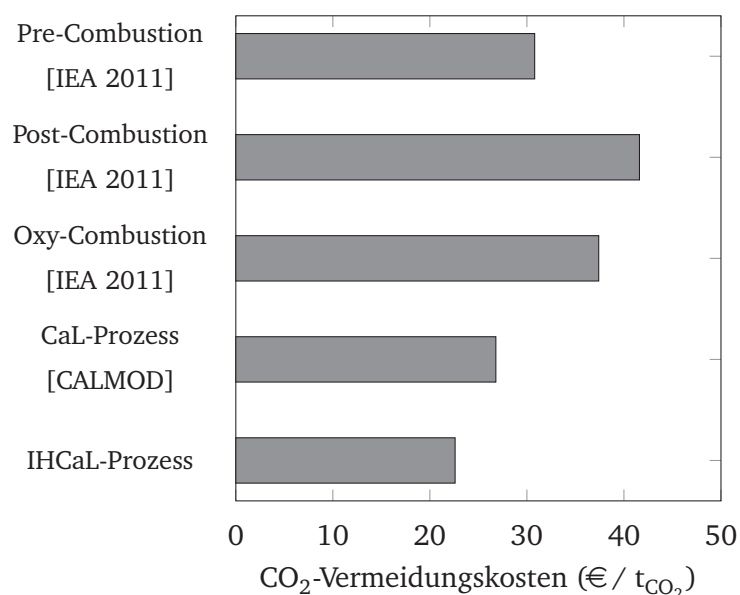
Viele der in Tabelle 1.2 aufgeführten Verfahrensvarianten wurden erst in den letzten Jahren auf den angegebenen Entwicklungsstand gebracht. Im Fall des indirekt beheizten CaL-Prozesses dauerte die Entwicklung, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird, von TRL 2 hin zu TRL 5-6 weniger als 5 Jahre, was zeigt wie rasant diese Entwicklungen voranschreiten können. Derzeit stagniert die Entwicklung des Reifegrades der meisten Verfahrensvarianten, da aufgrund der politisch unklaren Bedingungen und dem Umbruch der Energiewirtschaft hin zu erneuerbaren Energien keine Finanzierung für den Bau von Pilotanlagen in der Größenordnung von 10-30 MW<sub>th</sub> (TRL 7) zur Verfügung steht. Mit steigenden CO<sub>2</sub>-Zertifikatepreisen könnte sich dieser Sachverhalt jedoch kurzfristig wandeln und eine hohe Nachfrage nach CCS-Verfahren der zweiten Generation zur Folge haben.



## 1.2.2 CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten

Die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten sind wichtige Indikatoren für die Wirtschaftlichkeit und die Einsatzwahrscheinlichkeit einer CCS-Technologie. Die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten der unterschiedlichen Prozesse werden mittels technisch-wirtschaftlichen Betrachtungen ermittelt. Da diese Studien in der Regel abweichende Randbedingungen zugrunde legen, ist eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse meist mit großen Unsicherheiten behaftet. Die ermittelten Vermeidungskosten der Studien sind daher nicht als belastbare Ergebnisse, sondern vielmehr als Trend zu interpretieren. Die tatsächlichen CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten der Technologien offenbaren sich demnach erst durch den Bau von großskaligen Pilotanlagen und deren Betrieb unter Einbeziehung der vollständigen CCS-Prozesskette.

In Abbildung 1.3 sind die CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten der unterschiedlichen Verfahrenszweige für CCS-Verfahren der ersten Generation aus einer Studie des IEA aus dem Jahr 2011 [34] sowie Daten des oxy-gefeuerten CaL-Prozesses aus der CALMOD-Studie [35] und die Kosten des indirekt beheizten CaL-Prozesses [29] gegenübergestellt. Die dargestellten Vermeidungskosten beziehen sich ausschließlich auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidung, Aufbereitung und Verdichtung. Der Transport und die Lagerung des CO<sub>2</sub> wurden in den Studien nicht berücksichtigt, da diese erheblich von dem jeweiligen Anlagenstandort und den damit verbundenen Randbedingungen abhängen.



**Abbildung 1.3:** CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-Abscheideverfahren [29]

Die im Diagramm dargestellten CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten basieren auf nahezu gleichen Annahmen, was einen Vergleich der Technologien untereinander zulässt. Die Vermeidungskosten der Abscheideverfahren der ersten Generation liegen somit über denen der Verfahrensvarianten des Carbonate-Looping-Prozesses, was hauptsächlich durch den erheblich größeren Wirkungsgradverlust bei der Stromerzeugung der Verfahren der ersten Generation bedingt ist. Im Vergleich zum oxy-gefeuerten CaL-Prozess



liegen die Vermeidungskosten für den indirekt beheizten CaL-Prozess um ungefähr 15-20 % niedriger. Das Berechnungsmodell der Vermeidungskosten wurde in [36] mit den Daten aus der CALMOD-Studie validiert, wodurch die ermittelten Werte auf Basis vergleichbarer Randbedingungen durchgeführt wurden.

Die geringeren Vermeidungskosten des indirekt beheizten CaL-Prozesses sind auf den Wegfall der Luftzerlegungsanlage und deren hohen Eigenbedarf sowie durch einen höheren Gesamtwirkungsgrad des Verfahrens zurückzuführen. Dieser Vorteil besteht trotz der höheren Investitionskosten, die durch den Wärmerohrwärmeübertrager entstehen [36].

---

### 1.3 Aufbereitung, Transport, Lagerung und Verwertung von CO<sub>2</sub>

---

Die CCS- bzw. CCU-Prozessketten bestehen neben der Abscheidung auch aus der Aufbereitung, dem Transport und der Lagerung respektive Verwertung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>. Der Vollständigkeit halber wird auf die weiterführenden Prozessschritte kurz eingegangen.

Die Aufbereitung des abgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Stromes umfasst primär die Gaswäsche zum Entfernen von Verunreinigungen, beispielsweise H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, SO<sub>x</sub> oder NO<sub>x</sub>, aus dem Produktgas, die zu Komplikationen beim Transport, wie etwa Korrosion der Pipelines, oder der Lagerung führen können sowie die Verdichtung des Gases für den Transport und erfolgt direkt am Standort der Abscheidung [37]. Der technische Aufwand der Gaswäsche und die damit verbundenen Aufbereitungskosten hängen dabei maßgeblich von dem eingesetzten CO<sub>2</sub>-Abschideverfahren ab. Die Verdichtung bzw. Verflüssigung des CO<sub>2</sub>-Stromes erfolgt anschließend mittels Kolben- oder Turbokompressoren mit Nachkühlern, um die gewünschten Eigenschaften für den Transport zu erreichen.

Der Transport des CO<sub>2</sub> zur Lager- oder Verwertungsstätte kann prinzipiell mittels LKW, Schienenverkehr, Schiffen oder Pipelines erfolgen. Aufgrund der erheblichen Mengen an CO<sub>2</sub> bei der großtechnischen Nutzung von CO<sub>2</sub>-Abschideverfahren stellt der Transport auf dem Landweg nach derzeitigem Kenntnisstand keine wirtschaftliche Alternative dar. Generell hängt die Auswahl eines geeigneten Transportmediums von der Transportkapazität und der Entfernung zwischen CO<sub>2</sub>-Quelle und CO<sub>2</sub>-Senke, respektive Standort der Weiterverwertung ab. Der Transport in Pipelines bei Drücken zwischen 100 und 200 bar kann on- und offshore erfolgen und wird seit einigen Jahrzehnten zur Ausbeutesteigerung erschöpfter Erdöllagerstätten (EOR) eingesetzt. Der Transport in Schiffen erfolgt bei Drücken zwischen 7-9 bar und Temperaturen von -50 °C in Tankschiffen, die den derzeit eingesetzten Flüssiggastankern sehr ähnlich sind. Der Transport per Schiff erfordert eine wesentlich größere Infrastruktur als der Transport in Pipelines und ist aufgrund der erforderlichen Verflüssigung des CO<sub>2</sub> wesentlich energieintensiver. Beim Transport über Entfernungen von 1000-1500 km kann der Einsatz von Tankschiffen im Vergleich zu Pipelines wirtschaftlich von Vorteil sein [38].

Die Lagerung des CO<sub>2</sub> kann in geeigneten geologischen Formationen, beispielsweise tiefliegende, mit Salzwasser getränkte Sandsteinschichten, sogenannte saline Aquifere, erschöpften Erdgas- bzw. Erdöllagerstätten sowie Kohleflözen erfolgen. Die Speicherkapazität der salinen Aquiferen liegt dabei zirka

eine Größenordnung über denen der verfügbaren Erdgas- bzw. Erdöllagerstätten [39]. Die Speicherung des CO<sub>2</sub> geht im Gegensatz zur Verwertung nicht mit einer Wertschöpfung einher, sondern verursacht zusätzliche Kosten. Sie bringt jedoch den Vorteil einer dauerhaften Entfernung des Treibhausgases aus der Atmosphäre mit sich [6].

Die Verwertung des CO<sub>2</sub> umfasst sämtliche Möglichkeiten der physikalischen oder chemischen Nutzung des Stoffes. In Abhängigkeit des Einsatzzweckes ist dabei eine unterschiedliche Reinheit des CO<sub>2</sub> erforderlich. Zur Nutzung in der Lebensmittelindustrie ist eine Reinheit von 99,9 Vol.-% erforderlich, zur Anwendung der Ausbeutesteigerung von Erdöl- und Erdgaslagerstätten (EOR und EGR) bzw. zum Transport und der Speicherung ist eine Reinheit von 95 Vol.-% hingegen ausreichend [40, 41, 42]. Bei der Anwendung zur Ausbeutesteigerung besteht ferner der Vorteil, dass ein Großteil des eingepressten CO<sub>2</sub> in der Lagerstätte verbleibt und somit der Atmosphäre langfristig entzogen wird. EOR und EGR-Anwendungen mit CO<sub>2</sub> sind langjährig erprobt und Stand der Technik. Eine weitere Verwertungsmöglichkeit stellt die Methanisierung dar. Hierbei wird das CO<sub>2</sub> mit Wasserstoff zu Methan umgesetzt, das prinzipiell in den Erdgasnetzen gespeichert werden kann [43]. Die Bereitstellung des Wasserstoffes durch Elektrolyse, mittels regenerativ erzeugten Stroms, bietet auf diese Weise eine Möglichkeit den Produktionsüberschuss der erneuerbaren Energien zu speichern.

---

#### 1.4 Ableitung der Aufgabenstellung

---

Die Nutzung von CCS-Verfahren zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen im Energie- und Industriesektor mit dem Ziel der Begrenzung der Erderwärmung auf weniger als 2°C wird ab Mitte des 21. Jahrhundert unumgänglich sein. Die derzeit verfügbaren Verfahren sind mit hohen Wirkungsgradeinbußen bei der Stromerzeugung und hohen CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten verbunden und führen somit zu einer geringen oder verspäteten Nutzung der überaus wichtigen Technologien zur Emissionsreduzierung. Selbst die CCS-Verfahren der zweiten Generation weisen ein erhebliches Optimierungspotenzial aus verfahrenstechnischer, energetischer und wirtschaftlicher Sicht auf. Die Weiterentwicklung dieser Verfahren ist somit von eminenter Bedeutung für die Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen und das Erreichen der vereinbarten Klimaziele.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Demonstration eines optimierten Post-Combustion-Verfahrens der zweiten Generation, des indirekt beheizten CaL-Prozesses, in Langzeitversuchen in einem semi-industriellen Maßstab unter Verwendung industrieller Anlagentechnik. Nach der Auslegung des optimierten Verfahrens soll daher eine Versuchsanlage in geeignetem Maßstab konstruiert, hergestellt und in Betrieb genommen werden. In einer Reihe umfassender Versuchskampagnen soll anschließend die Machbarkeit des Verfahrens demonstriert werden und Daten zur Bewertung des Verfahrens besonders im Vergleich zum oxy-gefeuerten CaL-Prozess gewonnen werden.

---

## 1.5 Übersicht und Gliederung der Arbeit

---

Die vorliegende Arbeit "Experimentell Untersuchung und Bewertung eines indirekt beheizten Carbonate-Looping-Prozesses" ist folgendermaßen strukturiert:

Kapitel 2 widmet sich den Grundlagen des Carbonate-Looping-Verfahrens. Neben den verfahrenstechnischen Grundlagen, die hauptsächlich die chemischen und mechanischen Eigenschaften des Sorbens umfassen werden auch die Grundlagen der für das Verfahren eingesetzten Wirbelschichttechnologie sowie der verwendeten Wärmerohre näher beschrieben. Ferner werden die unterschiedlichen Möglichkeiten zum Wärmeeintrag in den Kalzinator näher erläutert und diskutiert sowie eine Übersicht der weltweit verfügbaren CaL-Versuchsanlagen gegeben und relevante Forschungsergebnisse angeführt.

Kapitel 3 beschreibt die 300 kW<sub>th</sub>-Versuchsanlage, die am Institut für Energiesysteme und Energietechnik (EST) der Technischen Universität Darmstadt errichtet und betrieben wurde. Ausgehend von den Anforderungen, wird die Auslegung und Konstruktion der Versuchsanlage näher erläutert. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Verifizierung des Anlagenkonzeptes mittels Kaltmodellversuchen und den daraus abgeleiteten Optimierungspotenzialen aufgezeigt. Neben einem Überblick der eingesetzten Prozessmesstechnik werden die kalte und warme Inbetriebnahme der Versuchsanlage sowie die daraus resultierenden Anpassungsarbeiten dargelegt.

Kapitel 4 fasst die experimentelle Untersuchung des indirekt beheizten Carbonate-Looping-Prozesses zusammen. Hierzu werden die Rahmenbedingungen der Versuchskampagnen näher beleuchtet und eine Übersicht über die unterschiedlichen Kampagnen gegeben. Neben einer Darlegung der während des Anlagenbetriebes gewonnenen Betriebserfahrung werden Versuchsergebnisse präsentiert, die direkt aus den Messwerten abgeleitet werden können. Hierzu zählen hauptsächlich der Betriebsbereich sowie Druck- und Temperaturprofile der Versuchsanlage.

Kapitel 5 widmet sich der Bewertung des indirekt beheizten Carbonate-Looping-Prozesses. Hierzu wird die Massen- und Energiebilanzierung des Prozesses, die zur Ermittlung von spezifischen verfahrenstechnischen Parametern unerlässlich ist, näher erläutert und die ausgewerteten Betriebspunkte diskutiert. Darauf aufbauend erfolgen Untersuchungen der Einflüsse auf die CO<sub>2</sub>-Abscheideeffizienz des Karbonators, der Effizienz des Kalzinators und dem Wärmebedarf des Prozesses. Ferner erfolgt eine Bewertung der Einflüsse der indirekten Beheizung auf die Eigenschaften des Sorbens, besonders im Vergleich zu Ergebnissen der direkten Beheizung mittels Oxy-Verbrennung. Die Abriebeigenschaften des Sorbens und die daraus abgeleiteten Partikellebenszeiten werden auf unterschiedliche Weisen ermittelt und diskutiert. Des Weiteren erfolgt eine Bewertung der Leistungsfähigkeit des Wärmerohrwärmeübertragers und des Wärmeübergangs in den Wirbelschichtreaktoren, wobei auch auf die Leistungsgrenzen eingegangen wird. Abschließend werden die aus der Bewertung abgeleiteten Optimierungspotenziale des Prozesses erörtert sowie ein Einblick in die Möglichkeiten der Skalierung der Technologie gegeben.

Kapitel 6 gibt einen zusammenfassenden Überblick der Arbeit sowie einen Ausblick über mögliche Anwendungsgebiete der Technologie und zu möglichen Folgearbeiten.

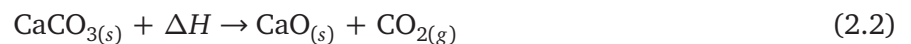
## 2 Entwicklungsstand des Carbonate-Looping-Prozesses

Der Carbonate-Looping-Prozess, der auch als Calcium-Looping-Prozess bezeichnet wird, gehört zu den Post-Combustion-Verfahren der zweiten Generation und nutzt die reversible Karbonisierung-Kalzinierungs-Reaktion unter dem Prinzip der trockenen Sorption zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksabgasen. Als Absorbens wird bei dem Verfahren Kalkstein (CaCO<sub>3</sub>) verwendet, der kostengünstig im Tagebau gewonnen werden kann und in der Natur in großen Mengen vorhanden ist.

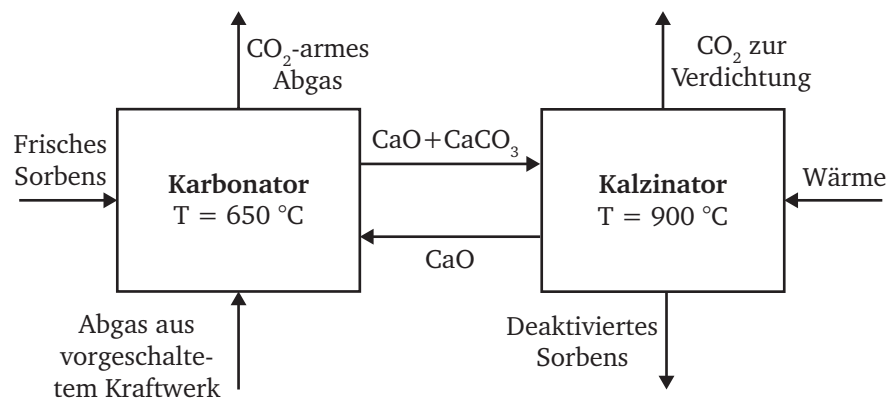
Die Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus einem Kraftwerksabgas erfolgt in zwei gekoppelten Reaktoren mittels Hochtemperaturreaktionen. Im Karbonator wird das CO<sub>2</sub> durch reversible, exotherme Absorption mit Kalziumoxid (CaO) vom Abgasstrom getrennt. Die Karbonisierungs-Reaktion läuft optimalerweise bei einer Temperatur von 650 °C ab [44].



Das bei der Reaktion entstehende Kalziumkarbonat (CaCO<sub>3</sub>) wird in den zweiten Reaktor überführt und das nahezu CO<sub>2</sub>-freie Abgas an die Umwelt abgegeben. Im Kalzinator findet die endotherme Kalzinierung des Sorbens, also die Auftrennung in CaO und CO<sub>2</sub>, statt. Die Kalzinierungs-Reaktion läuft bei ca. 900 °C ab. Die Reaktionsenthalpie von Karbonisierung und Kalzinierung beträgt  $\Delta H = 182,1 \text{ kJ/mol}_{\text{CO}_2}$  [45].



Das im Kalzinator freigesetzte CO<sub>2</sub> wird der Aufbereitung, Kompression und weiteren Nutzung oder Lagerung zugeführt und das entstandene CaO wieder in den Karbonator überführt. Auf diese Weise entsteht ein geschlossener Feststoffkreislauf. Abbildung 2.1 zeigt das Prinzip des Carbonate-Looping-Prozesses.



**Abbildung 2.1:** Verfahrensschema Carbonate-Looping-Prozess

Um die mittlere Reaktivität des Sorbens konstant zu halten, ist eine kontinuierliche Entnahme von deaktiviertem Sorbens und somit auch eine kontinuierliche Zufuhr von frischem Sorbens, das auch als Make-up bezeichnet wird, erforderlich.

Der Einsatz des oxy-gefeuerten CaL-Verfahrens zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksabgasen wurde von Shimizu et al. [46] im Jahr 1999 vorgeschlagen. Erste detaillierte Untersuchungen zur Reaktionskinetik des Sorbens [47] sowie weitere Varianten zur Beheizung des Kalzinators [31], darunter auch die indirekte Beheizung, wurden von Abanades et al. im Jahr 2003, respektive 2005 publiziert.

---

## 2.1 Verfahrenstechnische Grundlagen

---

Die verfahrenstechnischen Grundlagen, die in den nachfolgenden Unterkapiteln dargelegt werden, sind für das Verständnis des Carbonate-Looping-Prozesses sowie die experimentelle Bewertung erforderlich. Im Hinblick auf das Verhalten des Sorbens werden das chemische Gleichgewicht im System CaO-CaCO<sub>3</sub>, Einflussfaktoren auf die Karbonisierung und Kalzinierung, Deaktivierung des Sorbens und das Abriebverhalten näher erläutert. Das chemische Verhalten des Sorbens wurde in der letzten Dekade intensiv mittels zyklischer Karbonisierung und Kalzinierung einer Partikelprobe in thermogravimetrischen Analysen (TGA) untersucht. Das Abriebverhalten, als Maß für die mechanische Stabilität, des Sorbens wurde aus Experimenten im Labor- und Pilotmaßstab abgeleitet.

---

### 2.1.1 Chemisches Gleichgewicht im System CaO-CaCO<sub>3</sub>

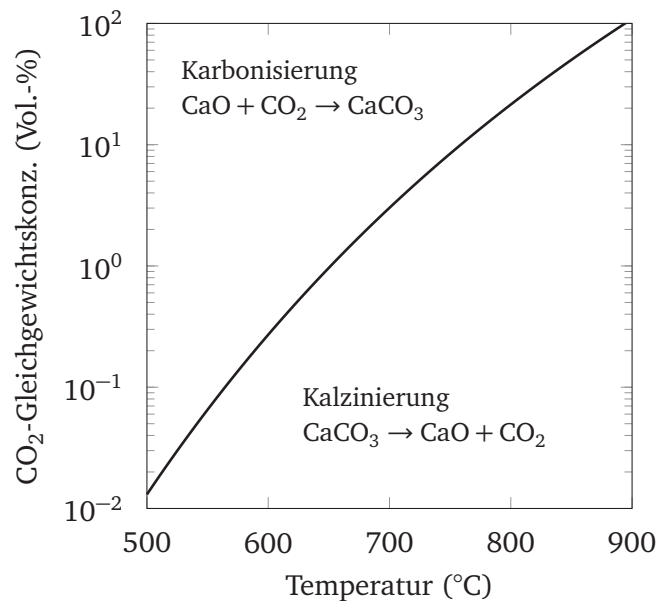
---

Bei der Karbonisierungs-Kalzinierungsreaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Das chemische Gleichgewicht ist dabei im besonderen Maße von der Temperatur und dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck abhängig. Eine Abschätzung der chemischen Gleichgewichtskonzentration unter atmosphärischem Druck erfolgt mit Gleichung 2.3 [48].

$$c_{CO_2,ggw} = p_{CO_2,ggw} = 4,137 \cdot 10^7 e^{\left(\frac{-20474}{T}\right)} \quad (2.3)$$

Gleichung 2.3 ist in Abbildung 2.2 für den technisch nutzbaren Temperaturbereich zwischen 500 und 900 °C angegeben. Temperaturen unter 500 °C sind zu gering, um die kinetikkontrollierte Reaktion aufrecht zu erhalten [49]. Bei einer Temperatur von 900 °C liegt die Gleichgewichtskonzentration bei atmosphärischem Druck bei 100 %.

Die CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtskonzentration steigt mit zunehmender Temperatur. Im Bereich oberhalb der Gleichgewichtskurve findet die Karbonisierung statt, im Bereich unterhalb der Kurve liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Kalzinierung. Die erforderliche Kalzinierungstemperatur hängt damit von den Prozessbedingungen ab, wobei ein Temperaturbereich von 800 bis 900 °C praktikabel ist. Bei Temperaturen unterhalb von 900 °C kann eine vollständige Kalzinierung nur dann erfolgen, wenn die Reaktionsatmosphäre, beispielsweise mit Wasserdampf, verdünnt wird.



**Abbildung 2.2:** CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit der Temperatur bei atmosphärischem Druck

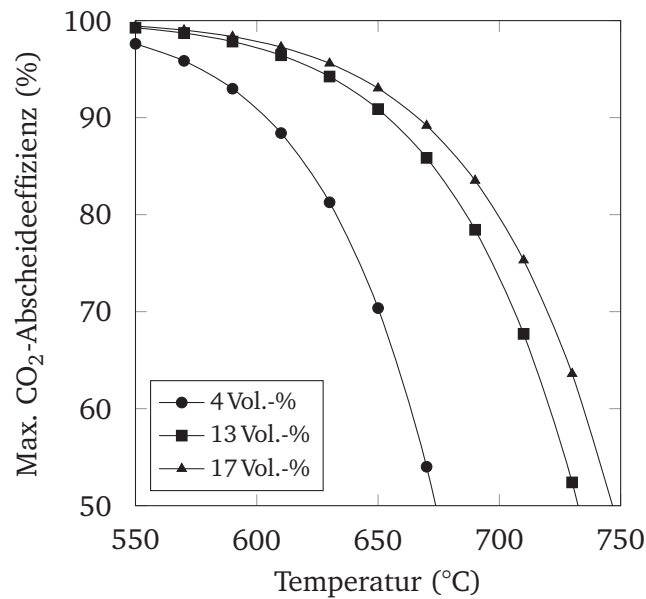
Die maximale CO<sub>2</sub>-Abscheideeffizienz bei der Karbonisierung hängt von der Prozess Temperatur, die über das chemische Gleichgewicht die minimale CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration festlegt sowie der CO<sub>2</sub>-Eintrittskonzentration ab. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 2.4 wiedergegeben.

$$E_{Karb,max} = 1 - \frac{c_{CO_2,ggw}}{c_{CO_2,ein}} \quad (2.4)$$

Die maximale CO<sub>2</sub>-Abscheideeffizienz in Abhängigkeit der Temperatur ist für unterschiedliche CO<sub>2</sub>-Eintrittskonzentrationen in Abbildung 2.3 aufgezeigt.

Eine CO<sub>2</sub>-Konzentration von 4 Vol.-% entspricht dabei der Austrittskonzentration im Abgasstrom eines Gas- und Dampfturbinen-Kraftwerkes (GuD-Kraftwerk), Konzentrationen von 13 Vol.-% denen eines Braunkohle- bzw. Steinkohlekraftwerkes und 17 Vol.-% denen eines Zementwerkes.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, legt die CO<sub>2</sub>-Eintrittskonzentration damit den nutzbaren Temperaturbereich für die Abscheidung fest. Um eine CO<sub>2</sub>-Abscheiderate von 80 % zu erreichen kann bei Braun- und Steinkohlekraftwerken eine Temperaturbereich zwischen 550 und 700 °C genutzt werden, bei GuD-Kraftwerken ist dieser Bereich aufgrund der niedrigen Eintrittskonzentrationen auf Temperaturen von maximal 630 °C begrenzt. Im unteren Temperaturbereich sind zwar bedingt durch das chemischen Gleichgewichtes theoretisch höhere Abscheideraten möglich, hinsichtlich der Reaktionskinetik, die von der Reaktionstemperatur abhängt, haben niedrigere Temperaturen jedoch negative Auswirkungen.



**Abbildung 2.3:** Maximale CO<sub>2</sub>-Einbinderate in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Eingangskonzentration

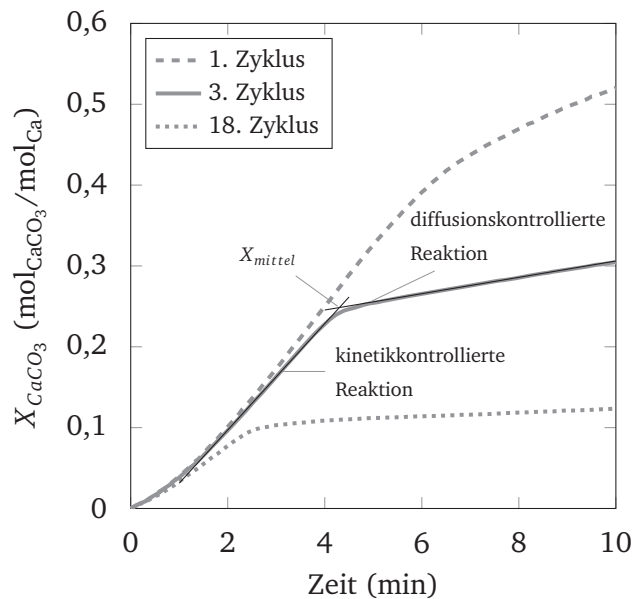
### 2.1.2 Reaktionsbereiche der Karbonisierungsreaktion

Die Karbonisierungsreaktion ist im Vergleich zur Kalzinierungsreaktion deutlich komplexer und nimmt im wesentlichen Maße Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Abscheideeffizienz des CaL-Prozesses. Die Reaktion läuft in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionsbereichen, dem kinetikkontrollierten und dem diffusionskontrollierten Bereich ab. Grasa et al. [50] hat in Experimenten mit bis zu 500 Zyklen gezeigt, dass die beiden Reaktionsbereiche unabhängig von der Anzahl der durchlaufenen Karbonisierungs-Kalzinierungs-Zyklen auftreten, wenngleich die Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Zyklenzahl abnehmen.

Abbildung 2.4 zeigt die, durch TGA-Versuche ermittelte molare Konversion des Sorbens ( $X_{CaCO_3}$ ) während der Karbonisierung in Abhängigkeit der Zeit, für den 1., 3. und 18. Zyklus einer Kalksteinprobe. Die molare Konversion beschreibt das, auf die Molmasse bezogene Verhältnis des in der Probe gebildeten Kalziumkarbonats zum gesamt vorhandenen Kalzium.

In Abbildung 2.4 sind die beiden Reaktionsbereiche sowie die Abnahme der Reaktivität mit steigender Zyklenzahl, die mit einer Abnahme der Steigung einhergeht, deutlich zu erkennen. Der anfängliche Reaktionsbereich weist eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf, was auf den Reaktionsmechanismus zurückzuführen ist. Zu Beginn der Karbonisierung läuft eine heterogene Oberflächenreaktion ab, die durch den Stofftransport zu den Poren der Partikel begrenzt ist. Im Laufe der Karbonisierung entsteht dadurch eine Kalziumkarbonatschicht an der Porenoberfläche, welche die feinporige Struktur des Kalziumoxid überlagert bzw. einschließt [51] und somit zu einer Reduktion der aktiven Oberfläche führt. Sobald eine kritische Schichtdicke auf der Oberfläche erreicht ist bricht die Oberflächenreaktion schlagartig ab und der diffusionskontrollierte Reaktionsbereich beginnt. Alvarez et al. [52] hat die kritische Dicke für eine Vielzahl von Kalksteinen und unterschiedlichen Prozessbedingungen experimentell





**Abbildung 2.4:** Reaktionsbereiche der Karbonisierungsreaktion in Abhängigkeit der Zyklenzahl

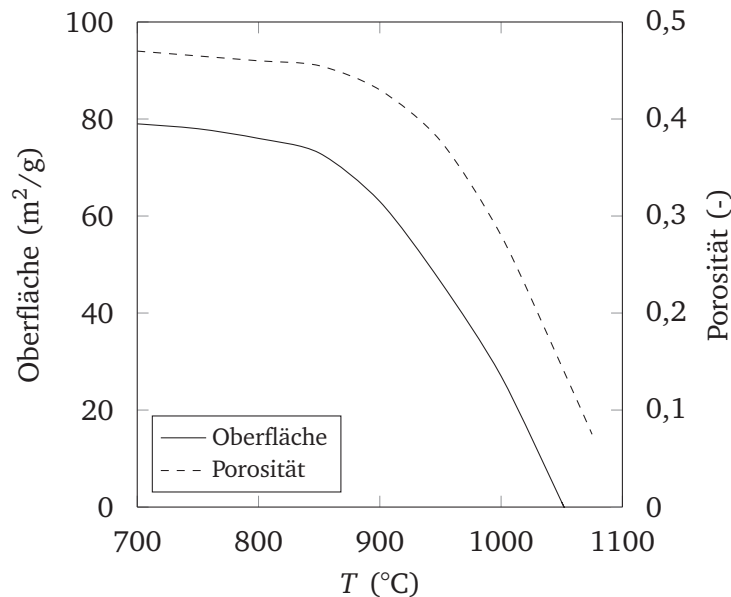
ermittelt. Demnach tritt der Wechsel der Reaktionsbereiche bei Schichtdicken um 50 nm auf. Der ausgeprägte Rückgang der Reaktionskinetik im zweiten Bereich ist nach Bhatia et al. [53] auf die niedrige Diffusivität der Produktschicht zurückzuführen.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Bereiche, gehen einige Autoren davon aus, dass nur der kinetikkontrollierte Bereich in der technischen Applikation genutzt werden kann. Neuere Untersuchungen der Karbonisierungsreaktion unter Wasserdampf-atmosphäre mittels thermogravimetrischer Analysen haben jedoch gezeigt, dass auch der diffusionskontrollierte Bereich einen erheblichen Anteil an der CO<sub>2</sub>-Einbindung aufweist [54].

### 2.1.3 Deaktivierung des Sorbens

Unter Deaktivierung des Sorbens wird die Verminderung der CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit bzw. der CO<sub>2</sub>-Transportkapazität des Kalksteins in Abhängigkeit der Zyklenzahl verstanden. Das Verhalten des Sorbens beim Durchlaufen vieler Karbonisierungs-Kalzinierungs-Zyklen wurde von zahlreichen Forschergruppen untersucht und beschrieben. Durchweg wurden gleiche qualitative Beobachtungen gemacht und die Abnahme der Reaktivität auf die Prozessbedingungen sowie die Eigenschaften des Kalksteins zurückgeführt. Die Abnahme der Aktivität mit zunehmender Zyklenzahl ist auf das Versintern der internen Porenstruktur der Partikel zurückzuführen. Während der Kalzinierung findet eine morphologische Veränderung des Sorbens statt. Es kommt zu einer Verminderung der Mikroporen und zu einer Vergrößerung der Makroporen, wodurch die spezifische Partikeloberfläche, die zur Aufnahme des CO<sub>2</sub> erforderlich ist, abnimmt. Haupteinflussparameter auf den Grad der Versinterung sind die Temperatur sowie die Verweilzeit bei der Kalzinierung. Neben diesen Parametern hat auch die das Partikel umgebende Atmosphäre einen Einfluss. Blamey et al. [55] zeigte, dass die Versinterung in Kohlenstoffdioxid und/oder Wasserdampf-

Atmosphäre schneller abläuft als in einer Stickstoffatmosphäre. Abbildung 2.5 zeigt die Abnahme von spezifischer Partikeloberfläche und Porosität in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur und einem Expositionszeitraum von 15 min.



**Abbildung 2.5:** Einfluss der Temperatur auf die Oberfläche und Porosität von Kalkstein [56]

Temperaturen bis 850°C haben in diesem Zeitraum lediglich einen marginalen Einfluss auf die spezifische Oberfläche. Eine Erhöhung der Temperatur um weitere 100 K führt jedoch bereits zu einer Halbierung der spezifischen Oberfläche. Besonders bei der oxy-gefeuerten Kalzinierung können diese Temperaturen erreicht und lokal sogar überschritten werden, was mit einer starken Versinterung der Partikeloberfläche einhergeht.

Da die Aktivität des Kalksteins von fundamentaler Bedeutung für den CaL-Prozess ist, wurde eine Vielzahl von Modellen entwickelt, um das Verhalten des Kalksteins in Abhängigkeit der Zyklenzahl zu beschreiben. Grasa et al. [50] entwickelten auf Basis einer Vielzahl von Kalksteinen, die sie bis zu einer Zyklenzahl von 500 untersuchten, ein Modell für die Abnahme der Aktivität, das in Gleichung 2.5 wiedergegeben ist.

$$X_N = \frac{1}{\frac{1}{1-X_r} + kN} + X_r \quad (2.5)$$

In obiger Gleichung entspricht  $X_N$  dem Grad der Umwandlung nach  $N$  Zyklen,  $k$  einer Konstante für die Abnahme der Aktivität und  $X_r$  der Restaktivität nach einer unendlichen Anzahl an Umwandlungszyklen. Die Abnahme der Reaktivität verschiedener Kalksteinarten ist qualitativ gleich, quantitativ ergeben sich jedoch Unterschiede in der Geschwindigkeit der Reaktivitätsabnahme sowie der Restaktivität. In Abbildung 2.6 ist Gl. 2.5 mit den Parametern  $k=0,65$  und  $X_r=0,075$  sowie durch thermogravimetrische Analyse (TGA) ermittelte Werte, für den in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Kalkstein, aufgetragen.