Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung: Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung: Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

> Endbericht erstellt am 17/04/2020

Projekttitel:

Waste2Storage

Potenzial der Flugasche als thermochemischer Energie- & CO₂ Speicher

Projektnummer: 865100

Ausschreibung	4. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/07/2018
Projektende	31/10/2019
Gesamtprojektdauer	16 Monate
(in Monaten)	
ProjektnehmerIn	Technische Universität Wien
(Institution)	
AnsprechpartnerIn	Ao.Univ.Prof. Dr. Franz Winter
Postadresse	Getreidemarkt 9, 1060 Wien
Telefon	+43/1/58801-166000
Fax	+43/1/58801-16699
E-mail	franz.winter@tuwien.ac.at
Website	www.tuwien.ac.at

Waste2Storage

Potenzial der Flugasche als thermochemischer Energie- & CO₂ Speicher

AutorInnen:

Christian Jordan Saman Setoodeh Mudassar Azam Michael Harasek Franz Winter (ICEBE, TU Wien)

Hannes Vogtenhuber Felix Birkelbach Andreas Werner (IET, TU Wien)

1 Inhaltsverzeichnis

1		Inha	ltsve	rzeichnis	4
2		Einle	eitung	g	5
3		Inha	ltlich	e Darstellung	9
	3.	.1	Hint	ergrund und Thermochemische Energiespeicherung	9
	3.	.2	Bere	eitstellung/Beschaffung der Proben	14
	3.	.3	Unte	ersuchungsmethodik	15
	3.	.4	Erge	ebnisse der chemisch-physikalischen Analysen	18
	3.	.5	Syst	temintegration	27
		3.5.1		Auslegung einer Biomasseverbrennung mittels Prozesssimulation	27
		3.5.2	2	Modellierung der (De)carbonatisierungs Reaktion	29
		3.5.3	3	Prozessintegration verschiedener Reaktortypen und Konzepte	30
		3.5.4	ŀ	Eindüsung von Asche (CaO) in den Rauchgasstrom	31
		3.5.5	5	Wirbelschichtreaktor-Konzept	32
		3.5.6	6	Zusammenfassung und Diskussion der Systemanalyse	36
4		Erge	bnis	se und Schlussfolgerungen	38
5		Aust	olick	und Empfehlungen	41
6		Liter	aturv	/erzeichnis	42
7		Anha	ang .		44
	7.	.1	Kon	ferenzen	44
	7.	.2	Zeits	schriften	44
	7.	.3	Buc	hbeiträge	45
	7.	.4	Wiss	senschaftliche Arbeiten	45
		7.4.1		Dissertation	45
		7.4.2	2	Masterarbeiten	45
		7.4.3	3	Bachelorarbeiten	46
8		Kont	aktd	aten	47

2 Einleitung

CO₂-Abscheidung und Speicherung ist neben der Vermeidung seit Jahren erklärtes Ziel. Mit dem Ziel des Klimaschutzes in Nachfolge des Kyoto-Protokolls im Dezember 2015 haben sich 195 Länder erstmals auf ein allgemeines, rechtsverbindliches weltweites Übereinkommen geeinigt, um der globalen Erwärmung auf deutlich unter 2 °C zu halten. Um dieses Ziel zu erreichen, muss die Industrie ihre Prozesse optimieren und adaptieren. Eine Möglichkeit ist die Reduzierung des Verbrauchs von primärer Ressourcen was bei wachsender Bevölkerung sehr herausfordernd ist.

Jedes Jahr werden alleine in Österreich mehrere hunderttausend Tonnen Flugasche in verschiedenen Verbrennungsanlagen produziert. Die Flugaschen von Biomasseverbrennungsanlagen haben das Potenzial als Düngemittel oder als Zusatzstoffe in der Bauindustrie verwendet zu werden, die Flugaschen aus der Papierindustrie ebenfalls in der Bauindustrie als Zusatzstoff. Darüber hinaus fallen alleine in Wien jährlich etwa 45.000 t Flugasche in vier Abfallverbrennungsanlagen an. Diese Flugaschen werden aufgrund der Inhaltsstoffe zurzeit entweder exportiert und unter Tage deponiert oder auf einer inländischen Reststoffdeponie nach einer Stabilisierung mit Zement gelagert.

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Flugaschen und der anfallenden Menge ist es interessant, das Potenzial des Materials als Speicherstoff zu untersuchen, sowohl als thermochemischen Energiespeicher (TCES – thermochemical energy storage) als auch als CO₂-Speicher. Die grundlegende Speicherfähigkeit war aus Vorversuchen indiziert. Projektziel von **Waste2Storage** war es, eine breitere Datenbasis bereitzustellen für das mögliche Upgrading von Flugasche – als ein Nebenprodukt bzw. Abfallstoff der Verbrennungsprozesse – zu einem wertvollen Speicherstoff.

Diese neue Anwendung für Flugasche kann in der Industrie verwendet werden, einerseits um CO₂ zu speichern und anderseits um thermische Energie (z. B. aus derzeit nicht genützten Prozeßabwärmen) für eine lange Zeit ohne Verluste in chemische Form zu speichern und jederzeit bei Bedarf abrufen zu können. In Abbildung 1 ist eine mögliche Anwendung der Flugasche als thermochemischer Energiespeicher illustriert.

Jedoch sind die Einflüsse der teilweise im Überschuss vorliegenden anderen Komponenten auf Speicherdichte, Speichergleichgewicht, Lade- und Entladekinetik, sowie Reversibilität der Reaktion oder gar einer Zyklenstabilität bei einer Verwendung als TCES bei weitem noch nicht erforscht (dies gilt gleichermaßen für die Reaktionen von Calciumoxid mit Kohlendioxid bzw. mit Wasser). Auch bei der Verwendung der Aschen als Kohlendioxidspeicher gilt es zu

klären, wie viel Kohlendioxid mit welchem Aufwand in den Speicherstoff eingebracht werden kann.



Abbildung 1: Flugasche als thermochemischer Energiespeicher

Schwerpunkte des Projektes

Ergebnisse aus den Vorprojekten zeigen, dass Calciumoxid CaO als ein vielversprechender Kandidat für die thermochemische Energiespeicherung ist. Allerdings wurden bisher nur reine Komponenten oder gezielt dotierte Komponente als thermochemischer Energiespeicher untersucht, aber keine heterogen zusammengesetzten Neben- oder Abfallprodukte aus der Industrie. Die Flugaschen weisen von der chemischen Zusammensetzung her eine gute Basis aus, um zur CO₂-Speicherung mit gleichzeitiger Energiegewinnung einsetzbar zu sein.

Der Einsatz von Flugasche als CO₂- und Energiespeicher eröffnet neue Wege für die Nutzung der anfallenden Flugaschen: Je nach Bedarf können diese entweder als Energiespeicher oder CO₂-Speicher verwendet werden, oder sie können wie bisher in der Landwirtschaft oder Bauindustrie genutzt werden.

Aus rechtlichen und toxikologischen Gründen könnten die Flugaschen, die als gefährlich eingestuften werden, aus aktueller Sicht nur für eine Verwendungsart in Frage kommen, nämlich nur CO₂–Speicherung. Flugaschen, die nicht als gefährlich eingestuft sind, können für eine mehrfache Anwendung betrachtet werden, was den Markt für die Betreiber von Verbrennungsanlagen deutlich erweitert und neue Aspekte einbringt.

Sollte sich die Verwendbarkeit von Flugaschen aus der Industrie als thermochemischer Energiespeicher und/oder als Kohlendioxidspeicher bestätigen, kann dieses Konzept einer wirtschaftlichen Verwertung gemeinsam mit Industriepartnern zugeführt werden. Auf diese Art ließe sich möglicherweise ein Mehrfachnutzen der Nebenprodukte erreichen – da nach einer Nutzung als Energie- bzw. Kohlendioxidspeicher immer noch ein Einsatz in der Landwirtschaft oder in der Bauindustrie möglich wäre.

Einordnung in das Programm

Die Forschungsfrage in diesem Projekt stellt eine innovative Methode zur kombinierten Energie- und Kohlendioxidspeicherung vor. Bezogen auf den FFG-Leitfaden zur 4. Ausschreibung des Energieforschungsprogramms (2017) kann der Projektgegenstand in Themenfeld 5 (TF 5): Umwandlungs- und Speichertechnologien eingeordnet werden. Die Kohlendioxidspeicherung fällt auch unter TF 5/5.2 Chemische Speicher- und Umwandlungstechnologien, Hauptaugenmerk liegt aber auf TF 5/5.7 Thermische Speicher, mit den Fragestellungen zu Speichermaterialien (thermische, chemische, physikalische und kinetische Eigenschaften wie z. B. Leitfähigkeit bzw. Feuchteaufnahme, Speicherdichte, Prozesstauglichkeit, Festigkeit, Zyklenbeständigkeit und Alterung sowie Kostenreduktion) sowie zu Systemimplementierung (Einbindung von thermischen Speichern in thermische Prozesse (Industrie, KWKs, solarthermische Kraftwerke) und thermische Netze sowie Entwicklung von Betriebsstrategien; vor allem für Temperaturniveaus über 100 °C).

Verwendete Methoden

Gemäß der bearbeiten Themenfelder steht die chemische und physikalische Charakterisierung von möglichen thermochemischen Energiespeichermaterialien im Vordergrund, diese erfolgt mit analytischen Untersuchungsmethoden im Labor wie XRD (Röntgenbeugungsanalyse), XRF (Röntgenfluoreszenzanalyse) und ICP-OES (Atomemissionsspektrometrie) zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung, BET (Ermittlung der inneren Oberfläche und Sorptionseigenschaften), SEM (Scanning Elektron Microskopie) und Laserbeugungsanalyse zur Bestimmung der Korngrößenverteilung und Partikelstruktur und natürlich der STA (Simultane Thermische Analyse, TGA/DSC – Thermogravimetrie und Differenzkalorimetrie) zur Bestimmung des Reaktionsverhaltens für verschiedene Temperaturen und Gasatmosphären (inert, Kohlendioxid mit/ohne Wasserdampf).

Ein weiterer wesentlicher Aspekt des Projektes war die Untersuchung der Einbindung von Energiespeichersystemen in bestehende Verbrennungsanlagen. Diese Fragestellung wurde für ausgewählte Beispielsysteme mittels Prozeßsimulation mit ipsePRO untersucht – die erhaltenen Ergebnisse können entsprechend der realen Anlagengegebenheiten skaliert und übertragen werden.

Energieforschungsprogramm - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Aufbau der Arbeit

Die Tätigkeiten für das Sondierungsprojekt **Waste2Storage** wurden in sechs Arbeitspakete gegliedert (siehe Tabelle 1), die in einem Zeitraum von 16 Monaten in den Jahren 2018/2019 bearbeitet wurden.

AP Nr.	Arbeitspaket Bezeichnung		
1	Projektmanagement		
2	Probensammlung und Datenbeschaffung		
3	Messung und Charakterisierung		
4	Evaluierung der Daten		
5	Systemintegration		
6	Dissemination und Dokumentation		

Tabelle T. Arbeitspaketubersicht Projekt Wastezstorage

Die Arbeitspakete 2 bis 4 beschäftigen sich mit der Beschaffung von repräsentativen Proben für die Forschungsfrage (Flugaschen aus typischen Anlagen in Österreich), mit der Dokumentation der erforderlichen begleitenden Informationen zum Verbrennungsprozess (Brennstoff, Feuerungsart, Brennstoffleistung etc.) sowie mit der Durchführung der experimentellen Aufgaben im Projekt (Analytik, Charakterisierung der Aschen und Auswertung). In Arbeitspaket 5 wurde die Frage nach möglichen Einbindungen eines solchen innovativen Energie- und CO₂-Speichers in bestehende Anlagen untersucht.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Hintergrund und Thermochemische Energiespeicherung

Thermochemische Energiespeicherung (TCES) ist ein Konzept, das für die Energiewirtschaft interessante Möglichkeiten bietet: Die Methode zeichnet sich gegenüber anderen Speichermethoden unter anderem durch eine hohe theoretische Energiedichte (siehe Abbildung 2) und die Möglichkeit der langfristigen, verlustfreien Lagerung der gespeicherten Energie aus (Felderhoff, 2013). Darüber hinaus bietet sich die Möglichkeit, die gespeicherte Energie mit dem Speicherstoff transportieren zu können.



Abbildung 2: Vergleich verschiedener Energiespeicherprinzipien

Gemäß den aus vorherigen Projekten an der TU Wien wie SolidHeat¹, SolidHeat Basic², SolidHeat Kinetics³, SolidHeat Pressure⁴ gewonnenen Erkenntnissen wird Calciumoxid (CaO) als ein vielversprechender Kandidat für die thermochemische Energiespeicherung angesehen (siehe auch <u>solidheat.project.tuwien.ac.at</u>). Eine hervorstechende Besonderheit von CaO ist, daß gleich zwei Reaktionswege möglich sind, mit denen thermochemische

¹ SolidHeat - erster Überblick über TCES: Materialien, Reaktoren, Wirtschaftlichkeit, Prozessintegration – FFG# 834611

² SolidHeat Basic - Systematische Materialforschung f
ür thermochemischer Energiespeicher – FFG# 841150 - 2015-2017

³ SolidHeat Kinetics - Untersuchung der Reaktionskinetik von thermochemischen Energiespeichermaterialien – FFG# 848876 - 2017-2019

⁴ SolidHeat Pressure - Thermochemische Energiespeicherung in Feststoffen bei erhöhtem Druck – FFG# 85359 - 2018-2020

Energiespeichersysteme (TCES-Systeme) mit relativ hoher energetischer Speicherdichte aufgebaut werden können: einerseits mit Wasserdampf H_2O zu Calciumhydroxid – Reaktion 1, und andererseits mit Kohlendioxid CO_2 zu Calciumcarbonat – Reaktion 2. Darüber hinaus kann durch die Reaktion (2) CO_2 gespeichert werden, wobei gleichzeitig Energie gewonnen wird:

$CaO + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + \Delta H_R$	$\Delta H_{\rm R}$ = 109 kJ/mol	(1)
$CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + \Delta H_R$	$\Delta H_{\rm R}$ = 178 kJ/mol	(2)

Die thermochemische Energiespeicherung beruht im allgemeinen grundsätzlich auf einem System aus einer endothermen und einer exothermen Reaktion, die reversibel sind, um Energie zu speichern und bei Bedarf wieder freizusetzen (Abbildung 3). Typischerweise ist die endotherme Reaktion ("Laden" des Energiespeichers) eine Zersetzung eines Feststoffes in eine feste Speicherstoff-Form unter Freisetzung eines Gases, welches leicht abgetrennt und gelagert werden kann. Die exotherme Energiefreisetzung zum Entladen des Energiespeichers erfolgt dann mit einem Reaktivgas. Falls man Systeme mit leicht verfügbaren, ungefährlichen Gasen wie Sauerstoff, Wasserdampf oder Kohlendioxid betrachtet, wäre man auch nicht darauf angewiesen, das Reaktivgas in einem Zwischenspeicher zu lagern.



Abbildung 3: Prinzip der thermochemischen Energiespeicherung (Deutsch, 2016)

Beide Reaktionen (1) und (2) sind natürlich mit einem Energieumsatz verbunden - die theoretische Energiespeicherdichte von CaCO₃ beträgt umgerechnet 1,66 MJ/kg, und die Speicherdichte von einem System basierend auf Ca(OH)₂ liegt mit 1,35 MJ/kg in einer ähnlichen Größenordnung. Beide Reaktionen sind bei chemisch reinen Ausgangssubstanzen auch grundsätzlich reversibel, weisen Reaktionsraten auf, die für eine technische Anwendung sinnvoll sind und können über mehrere Zyklen wiederholt abgefahren werden. Der Reinstoff CaO ist mit seiner hohen Energiedichte, der weltweiten Verfügbarkeit und der Wirtschaftlichkeit ein guter Kandidat für thermochemische Energiespeicher. In Tabelle 2 werden exemplarisch die Zusammensetzungen verschiedener Flugaschen aus Feuerungsanlagen dargestellt, besonders hervorzuheben ist für dieses Projekt der relativ hohe Gehalt an Calciumoxid, der die Idee für die Durchführung dieses Projektes initiiert hat, siehe auch (Lanzerstorfer, 2015; Giron, 2012, Fellner, 2015, Setoodeh, 2019). Es bietet sich an, die sehr interessanten und technisch attraktiven Eigenschaften von CaO zu nutzen und eine neue Verwendung der Flugaschen als thermochemischer Energiespeicher und/oder als CO₂-Speicher in Betracht zu ziehen und zu erforschen.

Element	Anlage 1	Anlage 2	Anlage 3
Na ₂ O	12,7	11,2	6,3
MgO	0,6	0,7	1,7
AI_2O_3	6,5	6,4	9,1
SiO ₂	12,4	11,8	20,2
P ₂ O ₅	0,5	0,5	0,6
SO₃	8,6	8,8	8,7
CI	15,1	14,9	9,2
K ₂ O	7,7	7,5	4,9
CaO	26,2	26,6	28,6
TiO ₂	1,2	1,3	1,6
Cr_2O_3	0,1	0,1	0,1
MnO	0,1	0,1	< 0,1
Fe ₂ O ₃	1,7	1,7	3,7
NiO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
CuO	0,1	0,1	0,2
ZnO	2,4	2,1	1,6
MoO₃	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SnO	0,2	0,2	0,1
Sb ₂ O ₃	0,2	0,2	0,2
BaO	0,2	0,2	0,3
PbO	0,5	0,5	0,5
oTS	2,8	4,9	1,8
Summe	99,7	99,7	99,5

Tabelle 2: Zusammensetzung für exemplarisch ausgewählte Flugaschen (Massenprozent, normiert) -RFA Analyse/Institut Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft (TU Wien)

Т

Der Bedarf und Nutzen für diese Untersuchungen werden klar, wenn man sich die Aschemengen vor Augen führt, die alleine in industriellen Großanlagen und Kraftwerken regelmäßig als Abfallstrom ausgeschleust werden müssen. In Österreich fallen jährlich insgesamt mehr als 400.000 t/a Flugaschen in verschiedenen Verbrennungsanlagen (Abfallanlagen, Papierindustrie, Biomasse) an (Bundes-Abfallwirtschaftsplan, 2017). In einer typischen Wirbelschichtanlage aus dem Bereich der Papier- und Zellstoffindustrie entstehen jährlich etwa 30.000 Tonnen Flugasche. Bei einer mittleren Biomasseverbrennungsanlage werden etwa 150.000 Tonnen Brennstoff pro Jahr verbrannt, was bei einem möglichen Aschegehalt von 5 – 10 %(w/w) etwa 7.500 – 15.000 Tonnen Asche pro Jahr und Anlage entspricht.

Flugaschen von Biomasseverbrennungsanlagen sind regulär nicht als gefährlicher Abfall eingestuft und werden je nach Zusammensetzung als Düngemittel (Steenari, 1997), Baustoff oder als Zusatzstoff in der Bauindustrie verwendet.

Die Flugaschen der Papierindustrie werden ebenfalls nicht als gefährlich eingestuft und können daher auch in der Bauindustrie zum Beispiel für die mechanische Stabilisierung des Bodens (Rajamma, 2009; Cinerit, 2018) oder als Zusatzstoff in gebrannten Ton-Ziegeln verwendet werden.

In Wien werden von den vier Müllverbrennungsanlagen etwa 45.000 Tonnen/Jahr Flugaschen produziert (Schimek, 2016), welche jedoch als gefährlicher Abfall/Sonderabfall eingestuft sind und zur Zeit exportiert und unter Tage deponiert werden oder auf einer inländischen Reststoffdeponie nach einer Stabilisierung mit Zement gelagert werden – weitere Verfahren werden z.B. bei Chandler, 1997 oder van der Sloot, 2001 beschrieben.

Im Laufe dieses Projekts wurden die Flugaschen von den folgenden Industrien untersucht, wobei sowohl Rost- als auch Wirbelschichtfeuerung zur Anwendung kommen:

- Abfallverbrennung
- Klärschlammverbrennung
- Papier- und Zellstoffindustrie
- Energiebereitstellung mittels Biomasse

Im Projekt sollen die gesammelten Flugaschen charakterisiert werden, dabei werden wichtige physikalische (Partikelgröße...) und chemische (Zusammensetzung) Parameter im Labor untersucht, welche auf die Speicherfähigkeit, -kapazität und -kinetik Einfluß haben können. Ein übliches und bewährtes Laboranalysenverfahren (Shanchao, 2015; Paya, 1998) zur Ermittlung der Energiespeicherfähigkeit einer Festsubstanz ist die simultane thermische Analyse (STA), welche eine thermogravimetrische Messung (TGA) und eine Differenzkalorimetrische Untersuchung (DSC) umfaßt – eine kurze Beschreibung des Verfahrens erfolgt in Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**. Durch die thermogravimetrische Analyse wird die Massenänderung aufgrund von Zersetzung, Verdampfung oder chemischen Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur, Zeit und Gasatmosphäre gemessen. Durch gleichzeitige Messung der Temperatur zwischen Probe und Referenz wird die Wärmetönung, die durch die exotherme bzw. endotherme Reaktionen oder Umwandlungen entsteht, ermittelt.

Wesentliche Fragen im Zusammenhang mit der Forschungsfrage in diesem Projekt sind unter anderem:

- Wie verhalten sich die Flugaschen aus verschiedenen Quellen (Industriefeuerungen, Abfallentsorgung...) bei der Reaktion mit Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf und Mischungen von H₂O und CO₂?
- Wieviel CO₂ kann von der Flugasche aufgenommen werden?
- Kann das Energiespeicherpotential abgerufen werden?
- Sind die Reversibilität und darüber hinaus auch noch Zyklenstabilität der Flugaschen für thermochemische Energiespeicherung vorhanden?
- Wie kann eine Systemintegration erfolgen?
- Wie weit sind Flugaschen für diese Anwendung verfügbar (Mengen und Frequenz des Anfalls) steht diese Idee mit anderen, bisher schon bestehenden Anwendungen in Konkurrenz oder lassen sich Synergien (z. B. kaskadische Nutzungsszenarien) finden?

Einige dieser Fragen können beispielsweise mit Hilfe der erwähnten thermogravimetrischen Analysen beantwortet werden, ein exemplarisches Bild einer Messung ist in Abbildung 4 zu sehen.

Energieforschungsprogramm - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 4: Reaktion einer Flugasche mit CO₂ bei der Abkühlphase, rote Kurve - Temperaturverlauf, weiß – Massenänderung der Probe (TG), blau – Energieumsatz der Probe (DSC)

Im Analysenergebnis ist einerseits die thermische Zersetzung bis 1150 °C unter inerter Stickstoffatmosphäre durch eine gemessene Massenabnahme (weiße Kurve, erster Teil) erkennbar, des weiteren ist auch eine CO₂-Aufnahme durch diese Flugasche über die mit einer roten Ellipse gekennzeichnete Massenzunahme ersichtlich.

3.2 Bereitstellung/Beschaffung der Proben

Für das Projekt wurden Betreiber von industriellen Feuerungsanlagen und Kraftwerken im gesamten österreichischen Bundesgebiet kontaktiert. Insgesamt haben sich Betreiber von 18 Anlagen bereiterklärt, Untersuchungsmaterial für das Projekt zu unterstützen und haben Material zur Verfügung zu stellen. Gesamt wurden 27 Ascheproben für die Analyse im Projekt **Waste2Storage** bereitgestellt – eine Übersicht der 19 analysierten Proben ist in Tabelle 3 zu finden. Sofern von Anlagenbetreibern mehrere Proben bereitgestellt wurden (z. B. getrennte Sammlung von Flugaschen an mehreren Positionen der Feuerungsanlage wie Filterasche, Leerzug, Zyklon...), wurde aus Ressourcen-Gründen (Analysenzeit und -kosten) je eine Probe ausgewählt, die weiteren Proben stehen für allfällige Zusatzuntersuchungen weiterhin zur Verfügung.

Die meisten der zugesagten Asche-Proben konnten im Rahmen von Anlagen- bzw. Betriebsbesichtigungen persönlich abgeholt werden, was es dem Projektteam auch ermöglicht hat, einen Teil der erforderlichen anlagenspezifische Betriebsdaten direkt zu erheben.

2.00101				
Technologie	Bereich/Brennstoff	Probenanzahl		
Drehrohr	Sonderabfall	1		
Rostfeuerung	Biomasse	1		
Rostfeuerung	Abfall, Siedlungsabfall	4		
Wirbelschicht	Abfall	2		
Wirbelschicht	Biomasse	2		
Wirbelschicht	Biomasse, Waldrestholz	1		
Wirbelschicht	Papier & Zellstoff	6		
Wirbelschicht	Klärschlamm kommunal	1		
Wirbelschicht	Abfall Siedlungsabfall - sortiert/Klärschlamm	1		

Tabelle 3: Übersicht der 19 analysierten Ascheproben gegliedert nach Feuerungstechnologie und Brennstoff

3.3 Untersuchungsmethodik

BET

Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgt über Physisorption (ASAP 2020, Micromeritics GmbH) unter Verwendung von N₂ (Bad-Temperatur während der Analyse -195 °C). Um adsorbierte Gase und Feuchtigkeit zu entfernen, wurden die Proben über Nacht bei 120 °C unter Vakuum behandelt. Die Probeneinwaagen betrugen 0,2–0,8 g.

PSD

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels einem Laser-Beugungsanalysator (Mastersizer 2000, Malvern PANalytical) mit einer He-Ne-Lichtquelle bei 633 nm und 466 nm durchgeführt, mit 50 Größenklassen im Bereich von 0,02 – 2,000 µm. Die Probenmassen zwischen 2 und 10 g wurden mit einer Vibrationsrinne eingebracht und mit einem Trockendispergator mit Luft (2 bar) verteilt. Für jede Probe wurden mindestens sechs Wiederholungsmessungen durchgeführt und gemittelt.

pH/Leitfähigkeit

Die Bestimmung von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit erfolgte nach Norm EN 13037 mit einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:5 (Ultrapure water).

ICP-OES/Eluat

Die Flugascheproben wurden nach EN 13657 (2002) in Königswasser aufgelöst und entsprechend EN 11885 (2009) auf einem ICP-OES (Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES, mit SC-2 DX FAST Probenvorbereitungssystem). Zur Kalibration wurden entsprechende Einzelelementstandards (Merck, Roth) herangezogen. Eluatproben wurden mit einem Flüssig-Fest-Verhältnis von 10 L/kg nach EN 12457-4 (2002) hergestellt und ebenfalls analysiert.

SEM

Alle SEM-Aufnahmen wurden auf einem FEI Quanta 250 FEGSEM Mikroskop (FEI, USA) aufgenommen (Beschleunigungsspannung 5 kV, Hochvakuum 6 \times 10⁻⁶ mbar, Vergrößerung je nach Probe von 1000x – 5000x).

XRD

Pulver-XRD-Messungen wurden auf einem PANalytical X'pert-Pro Diffractometer durchgeführt (CuKα, 45 kV, 40 mA, continuous scan, Soller slits 0,04 rad, Bragg–Brentano HD Spiegel, X'Celerator Detektor, 2Θ-Bereich 5° – 70°, 200 s/step Meßzeit). Repräsentative Proben wurden 5 – 10 min in einer Achatreibschale manuell verrieben und auf einem Zero-Background-Probenhalter aufgebracht. Auswertung und Phasenidentifikation wurden mittels "search and match"-Routine der PANalytical HighScore Plus Program Suite (Degen, 2014) mit der ICDD-Datenbank (ICDD, 2017) durchgeführt, mit anschließendem Rietveld refinement mittels der Software TOPAS (Bruker-AXS, 2009; CIF-Dateien aus ICSD-Datenbank – Beslky, 2002).

XRF

Proben wurden auf eine Korngröße < 250 µm vermahlen und mit einem NITON XL3t Air XRF-Spektrometer untersucht bzw. mit 6 g Li-Tetraborat und 0,5 g Flugascheprobe in einem Philips Model Perl X3 aufbereitet und mit einem SIEMENS SRS 3000-Spektrometer mit Rh-Target-Röhre gemessen.

STA (TGA/DSC)

In der Thermogravimetrie (TGA) wird die Masse einer Probe mittels einer Mikrowaage bei einer definierten thermischen Behandlung in einer festgelegten Gasatmosphäre beobachtet. DSC steht für "differential scanning calorimetry" - die Messung der Probentemperatur und somit des Energieumsatzes im Vergleich zu einem bekannten Referenzmaterial über einen bestimmten Temperaturverlauf. Mit einem kombinierten TGA/DSC-System (STA – Simultane Thermische Analyse) können über den Verlauf der Massen- und Temperaturänderungen an der Probe daher reaktionskinetische Aussagen zu z. B. Pyrolyse, Vergasung getroffen werden, es können Adsorptions- und Desorptionsprozesse beobachtet werden, oder aber es können die Enthalpien von internen Umwandlungen von Kristallen gemessen werden. Am Institut für Verfahrenstechnik an der TU Wien steht dafür ein System von Netzsch (STA 449 C/4/G/CO Jupiter) mit einer maximalen Einsatztemperatur von 1650 °C zur Verfügung, siehe . Mittels Zusatzausrüstung können auch Proben unter Vakuum, Wasserdampf und unter korrosiven Gasen untersucht werden. Die maximale Probenmenge beträgt bis zu 5 g mit einer Meßauflösung von 0,1 µg. Die typische eingesetzte Probenmenge für STA liegt im 1 - 25 mg-Bereich, was eine repräsentative Probennahme und eine gute Homogenisierung

und Partikelgrößenreduktion für die Probe voraussetzt. Je nach Aufgabenstellung wird die Probe in Platin- oder Keramiktiegeln (Aluminiumoxid) auf den Probenhalter aufgebracht und im Vergleich zu einem Referenztiegel vermessen.

Die Steuerung der Messungen, Analyse und Auswertung erfolgt beispielsweise mit der Software Netzsch Proteus, welche die erforderlichen mathematischen Methoden (Ableitungen, Integrale, Temperatur-, Massen- und Energiekalibration) bereitstellt.



Abbildung 5: TGA-DSC System mit Wasserdampfgenerator

Es wurden explorative Messungen aller Proben nach entsprechender Vorbereitung mittels Wasserdampf-STA unter verschiedenen Atmosphären (N₂, CO₂, H₂O, H₂O und CO₂, O₂, synthetische Luft) bei verschiedenen Aufheizraten und Temperaturen durchgeführt. Bei den Untersuchungsmethoden für die Flugascheproben wurden im Standardfall folgende Parameter eingesetzt: Temperaturbereich RT+15 °C bis 880 °C (Zyklenversuche) bzw. 1150 °C (Basisversuche), Heizrate 30 K/min, Abkühlung 10 K/min, Gasdurchfluß 100 ml/min, mit N₂, N₂/O₂ (Luft), CO₂, H₂O und CO₂/H₂O-Atmosphären (optionale Wasserdampfanreicherung 1 g/h).

3.4 Ergebnisse der chemisch-physikalischen Analysen

Stellvertretend für die durchgeführten Analysen an den vielen für das Projekt **Waste2Storage** gesammelten Ascheproben werden die Ergebnisse an einer repräsentativen Flugascheprobe im Anschluß ausführlich dargestellt. Die detaillierten Resultate für die anderen gesammelten Probenmaterialen werden entsprechend der für das Projekt getroffenen Geheimhaltungsvereinbarungen den jeweiligen Anlagenbetreibern zur Verfügung gestellt.

Für alle ausgewählten Ascheproben wurden zuerst TGA/STA-Messungen unter inerter Stickstoff-Atmosphäre mit einem vordefinierten Temperaturprogramm durchgeführt. Diese Versuchsvariante entspricht grundsätzlich dem "Aufladen" des Energiespeichers, einer Zersetzung unter erhöhter Temperatur. Je nach Auswerteergebnissen wurden bedarfsweise weitere TGA/STA-Messdurchläufe ausgeführt, jeweils mit CO₂ und/oder CO₂/H₂O-Atmosphäre, um die Rückreaktion ("Zersetzung" des Speichermaterials, Thermisches Entladen bzw. Energieausspeicherung – unter CO₂-Aufnahme, dh. CO₂-Fixierung) zu untersuchen.

Neben den STA-Messungen wurden die Proben auch chemisch untersucht, XRF und ICP-OES für die Ermittlung der Elementarzusammensetzung, XRD zur Bestimmung der kristallinen Phasen, Eluat zur Messung der auslaugbaren Substanzen aus den Aschen.

Die erhaltenen Daten wurden mit Hilfe von geeigneten Tools wie NETZSCH Proteus evaluiert, qualitativ und quantitativ ausgewertet, um den Umsatz in Abhängigkeit der verwendeten Gasatmosphäre und Temperatur zu ermitteln. Diese Datensätze wurden für die Konzeption der Systemintegrations-Modellfälle herangezogen (Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Bezeichnung der Probe: Flugasche F ("Kessel") Brennstoff: Abfall/Siedlungsabfall Feuerungstyp: Rostfeuerung Anzahl der Proben: 1

Durchgeführte Analysen:

XRF, XRD, ICP-OES, STA, PSD, BET, SEM, Eluat

Ergebnisse im Einzelnen und Interpretationen der Ergebnisse

XRF:

Die XRF-Analyse in Tabelle 4 zeigt, dass diese Flugasche 30% CaO enthält. Aluminiumoxid (Al₂O₃) und Siliziumoxid (SiO₂) sind die weiteren Hauptbestandteile dieser Flugascheprobe. n.n. steht für nicht nachweisbar.

Tabelle 4: Übersicht XRF-Analysenergebnisse			
Elemente	Massen- prozent [%]		
SnO	0,10		
MoO ₃	n.n.		
Nb_2O_5	0,01		
ZrO ₂	0,05		
SrO	0,12		
PbO	0,04		
As_2O_3	0,01		
ZnO	0,50		
CuO	0,16		
NiO	0,03		
Co_3O_4	0,01		
Fe ₂ O ₃	3,20		
MnO	0,15		
Cr_2O_3	0,09		
V_2O_5	n.n.		
TiO ₂	2,23		
CaO	30,30		
K ₂ O	1,03		
Cl	1,03		
SO ₃	1,84		
P_2O_5	1,34		
SiO ₂	30,21		

Energieforschungsprogramm - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

AI_2O_3	21,99
MgO	2,79
Na ₂ O	2,79

XRD:

Die erhaltenen XRD-Ergebnisse (Abbildung 6) zeigen eine komplexe

Phasenzusammensetzung. Die Peaksuchroutinen waren nur für 4-6 Hauptverbindungen hilfreich, Rietveld-Verfeinerungen ergaben jedoch, dass verschiedene zusätzliche Phasen vorhanden sind.

Die Probe beinhaltet Quarz, Anhydrite, Calcite. Gehlenite als Aluminiumsilikat und Belite als Kalziumsilikat sind ebenfalls identifizierbar in dieser Probe. Portlandite (Ca(OH)₂) ist mit einem Anteil von 6,8 % in dieser Flugasche vertretem. Diese Menge ist im Vergleich zu anderen Flugascheproben aus Müllverbrennungsanlagen (typisch mit 1-2 %) deutlich größer. Der durch XRF-Analyse identifizierte Calciumoxid-Gehalt (30.3 %) liegt in verschiedene Phasen verteilt (Calcite, Portlandite, Silikate, Aluminate, Sulfate) vor.



Abbildung 6: XRD-Analysenergebnisse und Phasenzuordnung

ICP-OES:

Das Ergebnis der ICP-OES zeigt die Zusammensetzung der Flugasche aus den Elementen. Zn, Pb, Cu, Mn, Ba sind Schwermetalle, die in relativ hohen Konzentrationen (> 1000 ppm) vorkommen.

Tabelle 5: Üb	ersicht der IC	P-OES-Analys	energebnisse
	Elemente	Kessel	
		(mg/kg)	
	Sb	302	_
	As	13	
	Ba	1745	
	Pb	1100	
	Cd	38	
	Cr	276	
	Co	38	
	Cu	1009	
	Mn	1050	
	Мо	22	
	Ni	152	
	Hg	0.34	
	Ag	14	
	Zn	5684	
	Sn	177	_

STA (TGA/DSC)

Diese Flugasche wurde unter fünf Atmosphären (N₂, O₂, CO₂, H₂O, CO₂/H₂O – Abbildungen 7 bis 10) bis 1150 °C und 880 °C untersucht. Der einspeicherbare Energiegehalt wurde basierend auf den generierten Peaks aus dem DSC Signal berechnet (unter N₂ Atmosphäre). Für die Massenabnahme bei der Zersetzung bis 1150 °C unter N₂-Atmosphäre waren hauptsächlich vier Stufen identifizierbar (Tabelle 6).

Tabelle 6: TG-Ergebnisse bei Zersetzung unter Inertgas (N ₂)					
Stufe	Temperaturbereich [°C]	Massenprozent [%]	Ursache		
1.	45-315	0,4	Chemische und physikalische Desorption vom Wasser		
2.	315-550	1,1	Verflüchtigung organische Bestandteile und Zersetzung von Mg(OH)2		
3.	550-810	6,3	Zersetzung der Metallhydroxide wie Ca(OH) ₂		
4.	810-1150	5,2	Zersetzung von Karbonate, Sulfate, Chloride		

Gemessener Energiegehalt aus der Zersetzungsreaktion unter Inertgas: 394 kJ/kg

Energieforschungsprogramm - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG









Abbildung 8: Vergleich der TG-Kurven bei verschiedenen Gasatmosphären (O₂, H₂O, CO₂, N₂)

Erfolgreicher Nachweis der (begrenzten) Reversibilität eines Speicherprozesses für die Probe F: Speicherung der Energie (Laden, Massenabnahme durch Zersetzung) und Freisetzung der Energie (Entladen, Massenzunahme) sind in Abbildung 9 dargestellt.



Abbildung 9: STA (TGA/DSC) für Thermochemisches Laden (unter N₂) und Entladen (CO₂/H₂O) bis 880°C.

Zyklenstabilität (Tabelle 7 und Abbildung 10): Jeweils ein Lade- und Entladevorgang wurden erfolgreich für drei Zyklen durchgeführt, das Laden erfolgte unter N₂ Atmosphäre bis 880 °C, Entladen unter einer kombinierten CO₂/H₂O Atmosphäre von 880 bis 350 °C.



Abbildung 10: Massensignal (TG) für einen Zyklentest (3x Laden und Entladen)

Tabelle 7: Vergleich des Energieumsatzes beim Zyklentest				
Energiegehalt kJ/kg	1. Cycle	2. Cycle	3. Cycle	
Laden (Heizen bis zu 880°C, N₂ atmosphere)	290	99	105	
Entladen (Kühlen von 880°C bis 350°C, CO₂ and H₂O atmosphere)	73	101	100	

Eluattest:

Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse eines typischen Eluattests, wobei die erhaltenen Messwerte mit den Grenzwerten verglichen werden. In der Regel liegen diese gut unter den Grenzwerten.

Tabelle 8: Übersicht Eluatmessungen					
Flement /	Grenzwerte	Probe F-			
Verbindung	Verbindung mg/kg				
verbindung	шу/ку	mg/kg			
Al		1,61			
Sb	0,7 (2,1)	0,05			
As	2	0,05			
Ba	100 (300)	4,8			
Pb	10 (30)	16,7			
Cd	1	0,18			
Cr	10 (20)	6,5			
Co	5	0,18			
Fe		0,55			
Cu	50	0,17			
Mn		0,17			
Ni	10	4,8			
Hg	0,1	0,18			
Ag	1	0,01			
Zn	50 (100)	0,05			
Sn	20	0,18			
NH ₄	300	0,18			
Cr(VI)		5,05			
F	150	5,05			
NO ₂ –N	15	1			
PO ₄	50	18,3			
SO ₄		1			
PH		11,1			
Leitfähigkeit (mS/cm)		37,4			

BET:

Die gemessene spezifische Oberfläche der Flugasche F (Ausgangszustand, Originalprobe) ist mit nur 1,6 m²/g als sehr gering einzustufen.

PSD:

Die meßtechnisch ermittelte Partikelgrößenverteilung der Probe F ist in Abbildung 11 dargestellt.



Abbildung 11: Partikelgrößenverteilung der Probe F (Originalzustand)

SEM:

Vergleichende Darstellung (Abbildung 12) - links vor der STA Messung, rechts nach der thermischen Behandlung der Probe in der STA. Sinterungen/Agglomeration an der Partikeloberfläche sind zu sehen, aber weniger ausgeprägt im Vergleich zu Proben aus anderen Müllverbrennungsanlagen.



Abbildung 12: SEM-Aufnahme (1000-fache Vergrößerung) vor und nach thermischer Behandlung in der STA

Ergänzend wurden auch Arbeiten ausgeführt, um den Einfluss der Carbonatisierung (CO₂-Behandlung) auf das chemische Verhalten, konkret die Eluat-Kennwerte, zu untersuchen. Die thermische Behandlung unter CO₂-Durchströmung erfolgte in umgebauten Reaktoren der "makroTGA" (Eigenentwicklung TU Wien für das FFG-Projekt "SolidHeat Pressure", 2019, siehe Abbildung 13).





Abbildung 13: Adaptierter Makro-TGA-Aufbau für Carbonatisierung von Ascheproben

Diese Reaktoren fassen ein Volumen von bis zu 250 ml, um die Probenmengen für eine normgerechete Eluatbestimmung (> 100 g benötigt, die STA liefert hingegen nur mg-Proben) bereitstellen zu können. Die Proben wurden bei 850 °C zersetzt und für 8 Stunden bei 400 °C carbonatisiert, alternativ mit trockenem und einmal mit feuchtem (Sättigung mit Wasserdampf bei Raumtemperatur) Gasstrom.

Obwohl die elektrische Gesamtleitfähigkeit nach der Carbonatisierung bei allen untersuchten Proben abgenommen hat, gibt es signifikant höhere Eluatwerte für einzelne Metalle wie Aluminium, Barium und Molybdän – eine weitere, eingehende Auswertung bzw. Optimierung des Temperaturprogramms und des Carbonatisierungsvorganges kann Gegenstand eines neuen, weiteren Projektes sein.

3.5 Systemintegration

Voraussetzung für eine erfolgreiche Prozessintegration ist die Wahl des geeigneten Reaktortyps (Festbettreaktor, Wirbelschichtreaktor stationär oder zirkulierend, Flugstromreaktor). In einem weiteren Schritt müssen die Randbedingungen der Reaktion festgestellt und dafür die Reaktorparameter (Strömungsgeschwindigkeit, Verweilzeit, Reaktorgröße) ermittelt werden.

Für die Prozessintegration müssen die Bedingungen an den Standorten, wo Flugasche anfällt bewertet werden und unter Berücksichtigung der benötigten Leistung (Wärmefreisetzung, CO₂-Abscheidung) ein passendes Anwendungskonzept entwickelt werden.

Um das Potenzial dieser Technologieidee bei der Implementierung in praktische Anlagen abzuschätzen, wurden verschiedene Anwendungskonzepte mittels Prozessimulation abgebildet und analysiert. Alle Simulationsrechnungen in diesem Projekt wurden mit dem gleichungsorientierten Prozeßsimulations-Softwarepaket IPSEpro durchgeführt. Der Modellierung für die Simulationsstudie wurde eine repräsentative Biomasseverbrennung zugrunde gelegt und die chemische Reaktion wurde basierend auf Literaturdaten modelliert. So wurden die folgenden Reaktor-/Anwendungskonzepte analysiert:

- Abkühlung des Rauchgases für Teillastanwendungen mittels Decarbonatisierung
- Eindüsung von Asche (CaO) in den Rauchgasstrom (Wärmerückgewinnung)
- Wirbelschichtreaktor-Konzept
 - o mit Wärmetauscher
 - o ohne Wärmetauscher

Diese Konzepte sollen dabei helfen die CO₂-Reduzierung des Rauchgases bzw. die Speicherung aufzeigen. Durch diese Prozesssimulationen lassen sich prozessrelevante Randbedingungen (Temperaturniveau, Massenströme, Energiebilanzen) ableiten und systemrelevante Bilanzierungen basierend auf diesen Daten vornehmen. Die wichtigsten Kenndaten sind in den jeweiligen Abschnitten in einer Tabelle zusammengefasst.

3.5.1 Auslegung einer Biomasseverbrennung mittels Prozesssimulation

Die Biomasseverbrennung kennzeichnet sich durch die Eigenschaften der thermochemischen Umwandlungsprozesse, sowie der Schadstoffbildung im Abgas. Ebenso spielt die Asche Charakterisierung von biogenen Rohstoffen eine wichtige Rolle.

Für eine erfolgreiche Prozessintegration sowie eine nachfolgende Evaluierung (energetische sowie reaktionskinetische Betrachtung) von geeigneten Reaktortypen (Wirbelschichtreaktor,

oder direkt Eindüsung von Asche in den Rauchgasstrom), muss zuerst ein Biomasseverbrennungsprozess mit Hilfe einer Prozesssimulationsumgebung (IPSEpro) modelliert und abgebildet werden.

Die thermische Leistung der modellierten und abgebildeten Anlage beträgt 21 MW mit einer Dampfbereitstellung von 17,5 t/h und 450 °C/63 bar. Der Brennstoff wird hier mit Holz (einschließlich Rinde) angegeben und durch den Vorschubrost (Rostfeuerung) in die Verbrennungskammer eingebracht. Die Anlage hat Jahresbetriebsstunden von ca. 8300 Bh. Für die Bereitstellung der genannten Dampfmasse, müssen 7,2 t/h biogenen Brennstoffes der Anlage zugeführt werden. Diese Art von Beschickung ermöglicht ebenfalls einen Einsatz von Brennstoffen mit einem erhöhten Wassergehalt (<60 %; Kaltschmitt, 2009) Für eine überstöchiometrische Verbrennung (Holzfeuerung ab einer Luftzahl von 1,5) wird mittels eines Verdichters Luft (Primärluft) in die Brennkammer eingeblasen. Das Basis Prozessfließbild der Anlage ist in **Abbildung 14** ersichtlich.



Abbildung 14: Prozessfließbild einer Biomasseverbrennung mit Rostfeuerung und einer Leistung von 21 MW, sowie einer Heißdampf Bereitstellung von 17,5 t/h und 450 °C/63 bar

Das Brennkammermodell der Prozesssimulation berechnet Abgastemperatur, Rauchgasmenge, sowie Rauchgaszusammensetzung mit begleitetem Aschegehalt. Die entstehende Aschemenge kann ebenfalls über dieses Modell berechnet werden. Die Aufteilung der Asche erfolgt zu 50 % in Rost- Kesselasche und 50 % in Flugasche, welche mit dem Rauchgas über den Rauchzug mittransportiert wird. Eine Wärmesenke bildet den Strahlungsverlust in der Brennkammer dar. Das Rauchgas durchströmt zuerst den Verdampfer, gefolgt von dem Überhitzer und zuletzt den Economiser. Unterhalb des Economisers ist ein Abscheidezyklon angebracht für die Abscheidung der Feststoffe das mit Staub und Partikel beladenen Abgases. Die Abscheideleistung ist mit 50 % angegeben. Nachgeschaltet ist eine Filtereinheit (Gewebe- oder Elektrofilter) mit einer Abscheideleistung von 99,5 %. Das Abgas tritt mit einer Temperatur von 150 °C in die Umgebung aus. Die abgeschiedene Asche wird in einem Bunker gesammelt.

Die nachstehende Tabelle 9 zeigt die Emissionswerte der Anlage über ein Betriebsjahr:

Tabelle 9: Emissionswerte von CO ₂ , Asche und CaO über ein Betriebsjahr			
Emissionswerte	Menge	Einheit	
CO ₂	65643	t/a	
Flugasche vor Filtereinheit	1164	t/a	
davon CaO	512	t/a	
Flugasche nach Filtereinheit	0,6	t/a	

Bei 6 % angenommenem Ascheanteil am biogenen Brennstoff (7,2 t/h) ergibt sich eine abgeschiedene Aschemenge von 280 kg/h. Die Asche hat eine mittlere Zusammensetzung wie in etwa die Grobasche von Holz, welche mit rund 42 % CaO, 6 % K₂O, 6 % MgO, 3 % P_2O_5 und 1 % Na₂O, sowie Anderen angegeben wird (Kaltschmitt, 2009).

3.5.2 Modellierung der (De)carbonatisierungs Reaktion

Für die Prozesssimulation wird eine Modell für die chemische Reaktion benötigt, mit dem die Reaktionsgeschwindigkeit unter verschiedenen Prozessbedingungen abgeschätzt werden kann.

Eine charakteristische Eigenschaft von Gas-Feststoffreaktionen ist das

Reaktionsgleichgewicht. Es bestimmt unter welchen Prozessbedingungen die Carbonatisierungsreaktion und unter welchen die Decarbonatisierungsreaktion abläuft. Für das Reaktionssystem

 $CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3 + \Delta^R H$

ist die Gleichgewichtsbedingung durch

$$RT_{eq} \ln \frac{p_{eq}}{p_0} = \Delta^R H - \Delta^R ST_{eq}$$

gegeben. Bei Temperaturen unterhalb der Gleichgewichtstemperatur überwiegt die Carbonatisierungsreaktion, bei Temperaturen oberhalb der Gleichgewichtstemperatur die Zersetzungsreaktion.

Die wichtigsten Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind Reaktionsumsatz, Temperatur und die Konzentration von CO₂. Um alle diese Effekte abzubilden, wurde für Modellierung der Raktionsgeschwindigkeit wurde die General Kinetic Equation (Vyazovkin, 2011) in folgender Form verwendet:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) A e^{\frac{-E}{RT}} \left(1 - \left(\frac{p}{\rho_{eq}}\right)^{\nu}\right)^{n}.$$

Hier ist α der Reaktionsumsatz, *A* der vor-exponenzielle Faktor, *E* die Aktivierungsenergie, *R* die Gaskonstante, *p* der Partialdruck von CO₂, v der stöchiometrische Koeffizent von CO₂ (also 1 für die Decarbonatisierungsreaktion und -1 für die Carbonatisierungsreaktion) und *n* ein empirischer Parameter.

Für die Parametrisierung für die Carbonatisierungsreaktion (Rouchon, 2013) und für die Decarbonatisierungsreaktion (Criado, 1995) wurden Daten aus der Literatur verwendet. Diese kinetischen Modelle basieren damit auf Daten, die mit reinem CO₂ und CaO/CaCO₃ experimentell ermittelt wurden. Die Reaktionsrate von Asche wird durch den inerten Anteil, Unreinheiten im Rauchgas und ähnliche Effekte beeinflusst sein. Für die Abschätzung in dieser Sondierungsstudie sind diese Modelle nichtsdestotrotz hinreichend genau und bilden die relevantesten Einflüsse auf die Reaktionsrate ab.

3.5.3 Prozessintegration verschiedener Reaktortypen und Konzepte

Entwickelt wurden unter anderem mehrere mögliche Konzepte für eine Carbonisierung oder Decarbonatisierung der Asche. Zwei Reaktortypen werden vorgestellt, welche die Asche direkt in den Rauchgasstrom eindüsen oder ein Wirbelschichtreaktor, welchen das Rauchgas für eine Fluidisierung der Asche durchströmt.

Abkühlung des Rauchgases für Teillastanwendungen mittels Decarbonatisierung

Ein mögliches Konzept ist die Eindüsung der Asche, welche zum Teil aus CaCO₃ besteht, in den Brennraum/Feuerraum für eine Decarbonatisierung des CaCO₃ zu CaO. Durch diese endotherme Reaktion kann Wärme dem Rauchgas entzogen werden und es kommt zu einer Minderung der Rauchgastemperatur. Dieser Temperaturgradient kann für Teillastanwendung der Anlage genutzt werden, um die thermische Belastung der Verdampferrohre zu reduzieren. Die nachstehende **Abbildung 15** zeigt dieses Konzept der Asche Eindüsung vor der Verdampfereinheit (In der Abbildung als Wärmeübertrager dargestellt) im Prozessfließbild der Biomasseverbrennungsanlage. Die CaCO₃-Asche kann während des Normalbetriebes abgezogen und in einem entsprechendem Aschebunker aufbewahrt werden. Dieser Abzug bzw. Carbonisierung wird in dem nächsten Abschnitt vorgestellt. Die Prozesssimulation ergab eine Temperaturminderung von ca. 35 °C bei einer Einbringung von 1 t/h Asche mit einem Massenanteil von 60 % CaCO₃. Wird der Anteil an CaCO₃ in der Asche oder die einbringende Menge erhöht, kann die Temperaturabsenkung gesteigert werden.

Energieforschungsprogramm - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 15: Prozessfließbild einer Biomasseverbrennung mit Rostfeuerung und CaCO₃-Zugabe in der Brennkammer für eine Rauchgaskühlung für einen möglichen Teillastbetrieb

3.5.4 Eindüsung von Asche (CaO) in den Rauchgasstrom

Für die Carbonatisierung der Asche (zu CaCO₃) wurde ein Konzept entwickelt welches die Bett- Kesselasche und in einer Filtersektion die Flugasche sammelt und über einen Sichter aufbereitet. Im Prozessfließbild werden 40 % Grob- und durchreagierte Asche angenommen, welche durch die Sichtereinheit und Mengenaufteilung aussortiert werden. Die Feinasche wird in den Bereich nach dem Verdampfer eingedüst (siehe Abbildung 16) und wird wieder über die Filtereinheit abgeschieden. Die Rauchgastemperatur beträgt in diesem Abschnitt 500 °C. Es wird im Reaktor eine Verweilzeit von 120 Sekunden angenommen (bis zur Filtereinheit). Das CaO reagiert fast vollständig zu CaCO₃ (>90 %). Durch die freiwerdende Reaktionswärme (exotherm) wird eine thermische Leistung von 82 kW auf das Rauchgas übertragen. Dadurch kommt es zu einer Temperaturerhöhung des Rauchgases um 7,5 °C. Die Temperatur des Rauchgases vor dem Überhitzer beträgt nun 507,7 °C. Diese Wärmeeinbringung wirkt sich im Dampfmassenstrom aus und erhöht diesen um 0,3 t/h. Die gespeicherte Menge an CO₂ durch Carbonisierung ist in Tabelle 10 ersichtlich. Die gespeicherte CO₂-Menge über das Betriebsjahr der Anlage (8300 Bh) beträgt 633 t/a. Dies ergibt eine Reduktion der CO₂-Emissionen der Biomasseverbrennung über ein Jahr von ca. 1 %.

Energieforschungsprogramm - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Tabelle 10: CO2 Daten für das Konzept der Eindüsung von Asche

CO ₂ Rauchgas	65 643	t/a
CO ₂ gespeichert	633	t/a
CO ₂ in Umgebung	65010	t/a
Einsparung	1	%



Abbildung 16: Prozessfließbild einer Biomasseverbrennung mit Rostfeuerung und Asche-Eindüsung (CaO) vor Überhitzer (500 °C) für eine Carbonisierung (CaCO₃) der Asche und Temperaturerhöhung des Rauchgases

Die CaCO₃ Asche, welche bei dieser Art der Einbringung gebildet wird, kann für das Konzept der Abkühlung des Rauchgases für Teillastanwendungen mittels Decarbonatisierung verwendet werden.

3.5.5 Wirbelschichtreaktor-Konzept

Das Wirbelschichtreaktor-Konzept basiert auf der Wirbelschichttechnik und führt das Rauchgas durch eine zirkulierende Wirbelschicht welches als Bettmasse Asche aufweist (ohne CaCO₃, Vergleich Konzept 3.5.4). Das System ist mit einem Bypass ausgestattet für eine ausreichende Umwälzung der Asche, um eine Carbonatisierung von >90 % zu erreichen. Die benötigte Asche wird über den Zyklon unterhalb des ECO abgeschieden. Das Reaktormodel besitzt die Eigenschaften eines idealen Rührkessels (schneller Abbau von

Temperaturgradienten, Kolbenströmung für sehr guten Stoffübergang, etc.). Daher weißen die ausgehenden Ströme (Gas, Feststoff) dieselbe Temperatur auf. Das Modell erlaubt eine Berücksichtigung eines optionalen Wärmeübertragers innerhalb der Wirbelschicht für Wärmeab- oder -zufuhr. Entwickelt wurden zwei Use-Cases, um die Energiebilanzen der Verwendung ohne und mit Wärmeübertrager zu erstellen. Der Wirbelschichtreaktor wurde im Simulationstool IPSEpro modelliert, unter der Berücksichtigung der Massen-, Stoff- und Energiebilanzen.

Erwärmung des Rauchgasstromes (ohne Wärmeübertrager)

In diesem Konzept wird der Wirbelschichtreaktor in den Abgasstrom nach einem Zyklonabscheider eingebracht und soll zur Erwärmung des Rauchgases dienen. Diese Erwärmung könnte für eine selektive katalytische Entstickung genutzt werden. Die gezeigte Verschaltung in **Abbildung 17** entspricht einer möglichen "Low-Dust Schaltung", wo die Entstickung nach der Entstaubung erfolgt. Die Temperatur für einen effizienten Betrieb des Katalysators muss über 200 °C liegen. In diesem Temperaturbereich kommen sogenannte Edelmetallkatalysatoren zum Einsatz (Schultes, 1996). Die nachstehende Tabelle 11 zeigt die Betriebsdaten des Rauchgases vor Eintritt in den Wirbelschichtreaktor.

Tabelle 11: Rauchgas-Eigensch	afte	n

Rauchgasmenge	58133	Bm³/h
Rauchgastemperatur	165	°C

Der Wirbelschichtreaktor arbeitet im Bypass-Betrieb um eine Carbonatisierungsrate von über 90 % zu erreichen. Diese Verschaltung ist ebenfalls in der **Abbildung 17** zu sehen.

Die Betriebsdaten des Wirbelschichtreaktors sind in Tabelle 12 angegeben. Die entstehende exotherme Reaktionswärme durch die Umwandlung von CaO zu CaCO₃ im Reaktor beträgt 128 kW.

Tabelle 12: WS-Reaktor Betriebsdaten				
Reaktionswärme	127,7	kW		
Masse zirkulierend	269,7	t/h		
Zugeführte Asche	240	kg/h		
Verweilzeit	1500	S		
Rauchgas CO ₂	17,7	%(w/w)		

Tabelle	12:	WS-Reaktor	Betriebsdaten
rabono		no nountor	Dottionodutori

Die entstehende Wärme von 128 kW durch die chemische Reaktion ermöglicht eine Anhebung des Temperaturniveaus von 165 °C auf 174 °C ($\Delta T = 9$ K) des Rauchgasstromes von 58133 Bm³/h. Die zugeführte Menge der nicht carbonatisierten Asche in den Reaktor müsste deutlich gesteigert werden, um die Reaktionswärme zu erhöhen und dadurch ebenfalls das Temperaturniveau für eine effektive selektive katalytische Entstickung. Die Simulationsergebnisse zeigen eine zirkulierende Masse im Reaktor über den Bypass von

270 t/h, um die geforderte Carbonatisierungsrate von über 90 % zu schaffen. Da es sich hier um ein reines Blackbox-Modell des Reaktors handelt, sind hier keine Abmessungen oder andere Instrumente berücksichtigt. Sollte die Materialzufuhr in den Reaktor erhöht werden, muss ebenfalls auf das "Scale-Up" gedacht werden (z.B. ausreichende Fluidisierung, Reaktorgröße).



Abbildung 17: Prozessfließbild einer Biomasseverbrennung mit Rostfeuerung und Wirbelschichtreaktor für die Carbonatisierung von CaO zu CaCO₃ **ohne** Wirbelbett-Wärmeübertrager und Rauchgaserwärmung

Abkühlen des Rauchgasstromes (mit Wärmeübertrager)

Das nachfolgende Konzept erweitert das zuvor vorgestellte Konzept durch einen eingebauten Wirbelschichtwärmeübertrager im Wirbelbett. Dieser hat das Ziel, den Abgasstrom auf 140 °C Endtemperatur (Emissionstemperatur) zu kühlen. Das Prozessfließbild ist in **Abbildung 18** ersichtlich mit dem Kühlkreislauf des Reaktor und der externen Wärmesenke. Die Betriebsdaten des Reaktors sind ebenfalls aus Tabellen 11 und 12 zu entnehmen, da sich die Betriebsweise nicht ändert. Durch die Wärmeabfuhr im Wirbelschichtreaktor mittels Wärmeübertrager kann eine kumulierte Wärmeleistung von 479 kW übertragen werden. Tabelle 13 gibt die Daten der Wärmesenke an:

Wärmeleistung kumuliert	479	kW			
Reaktionswärme	128	kW			
Sensible Wärme Rauchgas	351	kW			
Massenstrom Druckwasser	5,5	t/h			
Vorlauftemp.	120	°C			
Rücklauftemp.	50	°C			
Betriebsdruck	7	bar			

Tabelle 13: Daten der Wärmesenke

Die übertragene Wärmeleistung ermöglicht eine Erwärmung eines Druckwasserkreislaufes von 50 °C auf 120 °C mit einem Massenstrom von 5,5 t/h. Durch dieses Konzept können externe Prozesse mit Wärme versorgt werden (Fernwärme, Produktionsprozesse, etc.) und ermöglicht eine Anhebung des thermischen Wirkungsgrades der Biomasseverbrennung. Die Leistung kann durch die zugeführte Menge an CaO-haltiger Asche in den Reaktor gesteigert werden. Ebenso ist hier wieder auf die Auslegungsrechnung zu achten (Größenordnung).



Abbildung 18: Prozessfließbild einer Biomasseverbrennung mit Rostfeuerung und Wirbelschichtreaktor für die Carbonatisierung von CaO zu CaCO₃ **mit** Wirbelbett-Wärmeübertrager für externe Wärmeleistung

3.5.6 Zusammenfassung und Diskussion der Systemanalyse

Mögliche Prozess-Verschaltungsvarianten sind auch im Rahmen einer Publikation (Setoodeh, 2019) zusammengefasst und diskutiert worden, die Graphik wird exemplarisch hier angeführt (Abbildung 2).



Abbildung 19: Prozessverschaltungsvarianten im Überblick

Eine wichtige Unterscheidung bei den Implementierungskonzepten bezieht sich auf "in-situ"-Nutzung der Speicherwirkung und der Nutzung bzw. Bereitstellung in externen Reaktoren. Die Fallstudien zur Abkühlung des Rauchgases für Teillastanwendung bzw. zu Eindüsung von Asche in den Rauchgasstrom stellen dabei in-situ-Konzepte dar, die bestehenden Bauteile der Verbrennungsanlage werden dabei für die Reaktion genützt (z. B. Brennkammer, Wärmetauscher, Asche-Filter), ausreichend große Dimensionierung bzw. Kapazität vorausgesetzt.

Die Fallstudie zum Wirbelschicht-Reaktorkonzept verwendet einen separaten, externen Reaktor zur Umsetzung der Flugasche, die Wärmezu- und Abfuhr wird dabei über

Wärmetauscher realisiert. Dabei können Wärmequellen bzw. Wärmenutzung in der bestehenden Verbrennungsanlage liegen, oder aber der Wärmeumsatz mit anderen Anwendungen verknüpft sein. Bei einer Implementierung weist das Konzept mit einem externen Reaktor damit höhere Investitionskosten auf. Dafür besteht eine höhere Flexibilität hinsichtlich der Gas- und Feststoffströme, die beispielsweise zur besseren Umsetzung im Recycle-Betrieb (Verweilzeiterhöhung) geführt werden können.

Ein wesentlicher Faktor ist noch die bereitstehende Speicherkapazität für thermisch aufgeladene (decarbonatisierte) bzw. entladene (carbonatisierte oder hydratisierte) Flugasche, um bei Bedarf entsprechend große Feststoffströme für die Dauer des jeweiligen Betriebsmodus abrufen zu können.

Die Beispielrechnungen in der Prozesssimulation gehen von bestimmten Annahmen für die Ascheströme aus, die angegebenen Temperaturerhöhungen, -absenkungen sowie Wärmeleistungen können durch Veränderung der Aschemassenströme natürlich ebenfalls verändert werden, wobei ein weitgehend lineares Skalierungsverhalten erwartet werden kann.

Insbesondere bei den in-situ-Methoden (siehe Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), bei welchen die Asche in carbonatisierter Form in die Brennkammer bzw. in decarbonatisierter Form in den Rauchgasweg eingebracht wird, kann die erreichte Temperaturänderung im Rauchgasstrom von -35 K bzw. +7,5 K durch die zirkulierte Aschemenge gut gesteuert werden. Die Verweilzeit in Brennkammer bzw. Rauchgasweg von einigen Sekunden ist aufgrund des Temperaturniveaus (> 500 °C) ausreichend, um einen Umsatz von > 90 % zu erreichen. Im gewählten Betriebsfall für die Carbonatisierung können jährlich mehr als 600 t Kohlendioxid zusätzlich in die Asche eingebunden werden, die somit nicht in die Atmosphäre emittiert werden.

Bei der Durchrechnung der Version mit einem externen Reaktor (Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) sind die hohen Verweilzeiten von 1500 s zur Erreichung von > 90 % Umsatz durch die relativ niedrige Umsatzrate bei dem gewählten Temperaturniveau begründet, eine Erhöhung der Reaktortemperatur führt jedenfalls zu einer Beschleunigung der Reaktion und somit der Erhöhung der thermischen Leistung, welche gleichbedeutend mit der Energie- und CO₂-Speichergeschwindigkeit ist (das Speicherpotential ist ausschließlich der Speichermaterialmenge proportional). Die im Anhang angegebene Wärmeleistung von 128 kW bezieht sich auf den Musterprozess und kann wie erwähnt entsprechend skaliert werden.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Zielsetzung des Sondierungsprojektes **Waste2Storage** im Rahmen des Energieforschungsprogrammes von FFG und Klima- und Energiefonds war die Untersuchung von Flugaschen aus Abfall- und Biomasseverbrennungsanlagen hinsichtlich ihrer Eignung als thermochemische Speichersubstanzen bzw. als CO₂ (Kohlendioxid)-Speicher. In diesem Sinn können diese Reststoffe aus den Verbrennungsanlagen, die sonst als Abfall oder sogar als gefährlicher Sonderabfall behandelt und deponiert werden müssen, als Speicher für thermische Energie und/oder CO₂ über kürzere oder längere Zeiträume eingesetzt werden.

Die Speicherfähigkeit und -kapazität für Energie bzw. CO₂ hängt von der chemischen Zusammensetzung und Struktur der Flugaschen ab, unter anderem beispielsweise vom Gehalt der Aschen an reaktiven Komponenten wie Calciumoxid CaO. Calciumoxid kann mit Wasser oder Wasserdampf zu Calciumhydroxid Ca(OH)₂ umgesetzt werden und Wärme freisetzen, es kann aber auch mit CO₂ zu Calciumcarbonat CaCO₃ reagieren und dabei gleichzeitig mit der Wärmefreisetzung proportional das CO₂ binden. Diese Prozesse sind grundsätzlich reversibel, eine wiederholte Ladung und Entladung wäre daher theoretisch möglich.

Ein wesentlicher Aspekt des Projektes waren daher die Untersuchung von chemischen (z. B. elementare Zusammensetzung), physikalischen (Partikelgrößenverteilung, BET) und thermophysikalischen (STA - thermogravimetrische Analyse der Zersetzung bzw. Reaktion in unterschiedlichen kontrollierten Gasatmosphären mit vorgegebenen Temperatur-programmen) Parametern der Proben.

Insgesamt 27 Flugascheproben konnten von typischen österreichischen Betreibern von Verbrennungsanlagen aus der Papierindustrie, von Heizkraftwerken, Abfallhandlung gesammelt werden, ausgewählte vielversprechende Proben wurden den vorgenannten Analysen unterzogen und umfassend charakterisiert. Mit den erhaltenen Daten wurden statistische Auswertungen und Prozessmodellierungen in Richtung Systemintegration durchgeführt, wobei auch die interne (in-situ, Rückführung in die Verbrennungsanlage) und die externe (mit zusätzlichen Reaktoren) Flugaschenutzung betrachtet wurde.

Exemplarisch sind in der folgenden Tabelle 14 einige ausgewählte Messergebnisse von Flugaschen sowie repräsentative Vergleichsangaben von Wärmespeichersystemen zusammengefasst.

Energieforschungsprogramm - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Tabelle 1	4: Übersicht Speiche	t und Zusamme potential	enfassung w Massei	ichtiger Erg ngehalt	ebnisse
Speichermaterial	Energie [kJ/kg]	CO ₂ [kg/100 kg]	CaO [% w/w]	MgO [% w/w]	Anmerkungen
Probe F	394	3,9	32,7	2,7	gemessen
Probe H	351	11,1	38,0	5,5	gemessen
Probe O	650	13,9	63,5	2,3	gemessen
Probe L	229	10,6	61,3	1,8	gemessen
CaO rein (theoretisch)	2965	78,6	100,0	-	Vergleich
Asche mit 25 % CaO (theoretisch)	741	19,6	25,0	-	Vergleich
Warmwasserspeicher	335	-	_	_	⊿T 80 K, 15 - 95 °C
Latentwärmespeicher Paraffin	240	-	-	-	са. 50 °С

Es zeigte sich bei den Untersuchungen, dass viele der Ascheproben tatsächlich eine nachweisbare Speicherkapazität für thermische Energie bzw. CO₂ besitzen. Jedoch ist die Speicherdichte (in kJ/kg ausgedrückt) nur bei einigen Flugaschen ausreichend groß, um einen technischen Einsatz andenken zu können.

Besonders ausgeprägt ist die Speichereigenschaft bei Proben aus Verbrennungsanlagen der Papierindustrie, bei welchen Papierfangstoffe aus der Altpapierverwertung mitverfeuert werden. Diese Zusatzstoffe erhöhen den Calciumoxidgehalt (CaO) in der Flugasche signifikant, sodass eine Implementierung eines Energiespeichers für bestimmte Anwendungsfälle (Abfangen von Laststpitzen...) angedacht werden kann. Bei reiner Biomassefeuerung besteht das Problem, dass – selbst bei ausreichender massebasierter Speicherkapazität der Flugasche – die insgesamt in einer Anlage anfallende Aschemengen bei kontinuierlichem Betrieb für eine technische Umsetzung zu gering sind.

Interessant war bei der Betrachtung der Ergebnisse aus den chemischen Analysen, dass sich in Anbetracht der Vielzahl an theoretisch möglichen Reaktionssystemen zur thermochemischen Energiespeicherung die Hauptaktivität trotzdem auf das Calciumoxid-System beschränkt hat – die Anteile anderer thermochemisch relevanter Verbindungen wie Magnesiumoxid waren meist zu niedrig und konnten in der thermogravimetrischen Untersuchung keine ausgeprägten Massenumsätze vorweisen, bzw. diese wurden von der mannigfaltigen Hintergrundmatrix überdeckt.

Neben einem Potential zur Energiespeicherung weist thermochemisch aktive Flugasche Kohlendioxid-Speicherwirkung auf (max. 78,6 kg CO₂ pro 100 kg CaO, siehe Tabelle 14). Durch eine zusätzliche Behandlung der Flugasche mit CO₂-hältigen Rauchgasen kann somit Kohlendioxid als Carbonat in die Asche eingebunden werden und so aus dem Gasstrom abgeschieden und deponiert werden.

Einige Betreiber von Verbrennungsanlagen haben aktuell schon Nutzungsmöglichkeiten der anfallenden Flugaschen gefunden. So besteht die Möglichkeit, die Asche als Zusatz in der Zementindustrie oder direkt als zementartiges Bindemittel für Aufschüttungen und Verfüllungen zu verwenden. Reine Biomasseasche kann unter bestimmten Umständen auch als Dünger oder als mineralreicher Zusatzstoff zu Kompost eingesetzt werden. In diesen Anwendungsfällen kann eine Carbonatisierung der Flugasche zu einer günstigen Konditionierung der Asche vorteilhaft sein – durch das gezielte Einbinden von Kohlendioxid kann die Reaktivität bei der Verwendung als Zementersatz eingestellt werden. Auch die Löslichkeit und Bioverfügbarkeit der Mineralstoffe beim Einsatz als Dünger könnte aus chemischer Sicht durch Carbonatisierung gezielt beeinflusst werden. Diese alternativen Nutzungsszenarien würden jedoch noch detailliertere chemische Untersuchungen und die Abklärung der rechtlichen Rahmenbedingungen erfordern.

Das Verhalten von Flugaschen aus klassischen Müllverbrennungsanlagen erwies sich in vielen Fällen als ungünstig für eine Nutzung der Wärmespeicherfunktion – die Aschezusammensetzung weist nur relativ geringe Anteile an reaktiven Komponenten auf (Verdünnungseffekt durch Inertmaterial). Eine Kohlendioxid-Einbindung in das Material kann jedoch durchaus für einzelne Aschen positive Effekte im Hinblick auf die Lagerfähigkeit/Deponiefähigkeit haben. Allerdings müsste man diesen Aspekt aufgrund des komplexen Einflusses auf z. B. das Eluat-Verhalten von in der Asche eingebundenen Schwermetallen explizit für jede einzelne Flugasche nachprüfen. Da dies in der Fragestellung des gegenständlichen Projektes nicht vorgesehen war, standen ausser für einen exemplarischen Test an ausgewählten Aschen keine weiteren Ressourcen zur Verfügung.

5 Ausblick und Empfehlungen

Zur weitergehenden Nutzung der umfangreichen Projektergebnisse sind seitens der TU Wien folgende zukünftige Aktivitäten angedacht, gegebenenfalls mit den entsprechenden Partnern aus der Industrie:

- Kontaktaufnahme zu den Betreibern von Anlagen mit Flugaschen, die signifikantes Speicherpotential aufweisen und Abklärung von technisch realisierbaren Möglichkeiten

 im Hinblick auf eine Decarbonisierung von Industrieanlagen im Sinne der neuen Österreichischen Klimaziele für 2040 (bzw. EU 2050)
- 2 Einreichung weiterer geförderter Forschungsprojekte zur Untersuchung von noch offenen Punkten im Hinblick auf Kohlendioxid-Einbindung (z. B. Einfluss auf Eluat)
- 3 Beteiligung an einer Einreichung zu einem Doktoratskolleg an der TU Wien zum Thema Kohlendioxid-Reduktion
- 4 Weitere wissenschaftliche Publikationen unter Nutzung des Datenmaterials

6 Literaturverzeichnis

- Belsky, A., Hellenbrandt, M., Karen, V. L. & Luksch, P., New developments in the Inorganic Crystal Structure database (ICSD): accessibility in support of materials and design. Acta Crystallographica, 2002. B58: p. 364-369.
- Bruker-AXS, TOPAS V4.2 General profile and structure analysis software for powder diffraction data. -User's Manual. 4.2 ed. Vol. 4.2. 2009, Karlsruhe, Germany.: Bruker AXS.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, U. U. W. (2017). Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2017. Abgerufen von <u>www.bmlfuw.gv.at/greentec/bundes-</u> <u>abfallwirtschaftsplan/BAWP2017.html</u>
- Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartlén, J., Hjelmar, O., Kosson, D.S., Sawell, S.E., van der Sloot, H.A., Vehlow, J., 1997. Municipal Solid Waste Incineration Residues, Studies in Environmental Science. Elsevier, Amsterdam.
- Cinerit von Grund auf besser: root Cinerit. (Mai 2015). (EEVG- Entsorgungs- und Energieverwertungsg.m.b.H.) Abgerufen von <u>www.cinerit.at</u>
- Criado, J.M., M. González, J. Málek und A. Ortega, "The effect of the CO2 pressure on the thermal decomposition kinetics of calcium carbonate," Thermochimica Acta 254, p. 121–127, 1995.
- Degen, T. T., Sadki, M., Bron, E., König, U. & Nénert, G. *The HighScore suite. Powder Diffraction, 2014.* **29**, 13-18.
- Deponieverordnung Österreich 2008 DVO 2008, Abgerufen von www.ris.bka.gv.at
- Deutsch, M., Müller, D., Aumeyr, C., Jordan, C., Gierl-Mayer, C., Weinberger, P., . . . Werner, A. (2016). Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems.
 Applied Energy, 183, 113-120. doi:10.1016/j.apenergy.2016.08.142
- EN11885, 2009. Characterization of waste, determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
- EN13657, 2002. Characterization of waste, digestion for subsequent determination of aqua regia soluble portion of elements.
- Felderhoff, M. R. U. (2013). Thermochemical Heat Storage for HighTemperature Applications A Review. Green.
- Fellner, J., et al., *Evaluation of resource recovery from waste incineration residues--the case of zinc.* Waste Manag, 2015. **37**: p. 95-103.
- Giron, P.R., et al., Properties of fly ash from forest biomass combustion. Fuel, 2012. 114: p. 71-77.
- Kaltschmitt, M., H. Hartmann und H. Hofbauer, Energie aus Biomasse, Heidelberg, London, New York: Springer-Verlag, 2009.
- Lanzerstorfer, C., *Chemical composition and physical properties of filter fly ashes from eight gratefired biomass combustion plants.* J Environ Sci (China), 2015. **30**: p. 191-7.
- M. Schultes, Abgasreinigung: Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Verfahrensvergleich, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag , 1996.
- Paya', J.M., M.V. Borrachero, E. Perris, and F. Amahjour, *Thermogravimetric method for dertermining carbon content in fly ashes.* Cement and Concrete Research, 1998. **28**: p. 675-686.
- Rajamma, R., et al., *Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials.* J Hazard Mater, 2009. **172**(2-3): p. 1049-60.

Energieforschungsprogramm - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

- Rouchon, L., L. Favergeon und M. Pijolat, "Analysis of the kinetic slowing down during carbonation of CaO by CO2," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 113, p. 1145–1155, 2013.
- Setoodeh Jahromy, S., et al., *Fly ash from municipal solid waste incineration as a potential thermochemical energy storage.* Energy & Fuels, 2019.
- Shanchao Hu, X.M., Yousheng Lin, Zhaosheng Yu, Shiwen Fang, *Thermogravimetric analysis of the co-combustion of paper mill sludge and municipal solid waste.* Energy Conversion and Management, 2015. **99**: p. 112-118.
- solidheat.project.tuwien.ac.at. SolidHeat Thermochemical energy storage research consortium.
- Steenari, B.M. and O. Lindqvist, *Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil.* Biomass and Bioenergy, 1997. **13**(1): p. 39-50.
- van der Sloot, H.A., D.S.K., O. Hjelmar, *Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration.* Waste Manag, 2001. **21**: p. 753-765.
- Vyazovkin, S., A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu und N. Sbirrazzuoli, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," Thermochimica Acta 520, p. 1–19, 2011.

7 Anhang

Folgende wissenschaftliche Artikel und Arbeiten sind im Rahmen und im Zusammenhang mit dem Projekt Waste2Storage entstanden:

7.1 Konferenzen

 S. Setoodeh Jahromy, F. Huber, C. Jordan, M. Azam, M. Harasek, F. Winter: "Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration as Potential Thermochemical Energy Storage Material";

Vortrag: The 27th International Conference on the Impact of Fuel Quality on Power Production and the Environment, Lake Louise, Canada; 24.09.2018 - 28.09.2018; in: "*Conference Proceedings*", (2018), 22 S.

- S. Setoodeh Jahromy, C. Jordan, M. Harasek, F. Winter: "Advanced Application of Fly Ash"; Vortrag: 10. Österreichisches IEA Wirbelschichttreffen, Timelkam; 11.04.2018 - 13.04.2018.
- Fly Ash as Thermochemical and CO₂ Storage Material Vortrag: *11. Österreichisches IEA-Wirbelschichttreffen*, 3.-5. April 2019, Bruck an der Mur, Austria
- S. Setoodeh Jahromy, C. Jordan, M. Harasek, F. Winter: "Flugasche als thermochemischer Energie- und CO₂-Speicher"; Vortrag: *Berliner Konferenz Mineralische Nebenprodukte und Abfälle* 2019, Berlin, Deutschland; 13.05.2019 - 14.05.2019.
- S. Setoodeh Jahromy, F. Winter: "Potential of Fly Ash as Thermochemical Energy and CO₂ Storage Material"; Vortrag: 18. Österreichische Chemietage, Linz; 24.09.2019 - 27.09.2019; in: "18. Österreichische Chemietage", (2019), Paper-Nr. MS-54, 1 S.
- Saman Setoodeh Jahromy, Franz Winter:
 "Fly Ash Utilization"
 Vortrag: EA-FBC, October 17 and 18, 2019, Vienna, Austria

 S. Setoodeh Jahromy, C. Jordan, M. Harasek, F. Winter: "Fly Ash as a Material for Thermochemical Energy and CO₂ Storage"; Vortrag: "Waste Management - Waste-to-Energy" 2019, Vienna, Austria, 14 and 15 October, 2019

7.2 Zeitschriften

 S. Setoodeh Jahromy, C. Jordan, M. Azam, A. Werner, M. Harasek, F. Winter: "Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration as a Potential Thermochemical Energy Storage Material"; Energy & Fuels, 33 (2019), 7; S. 5810 - 5819. S. Setoodeh Jahromy, M. Azam, F. Huber, C. Jordan, F. Wesenauer, C. Huber, S. Naghdi, K. Schwendtner, E. Neuwirth, T. Laminger, D. Eder, A. Werner, M. Harasek, F. Winter:

"Comparing Fly Ash Samples from Different Types of Incinerators for Their Potential as Storage Materials for Thermochemical Energy and CO₂"; Materials, **12** (2019), 20; 24 S.

- M. Azam, S. Setoodeh Jahromy, W. Raza, F. Wesenauer, K. Schwendtner, F. Winter: "Comparison of the Characteristics of Fly Ash Generated from Bio and MunicipalWaste: Fluidized Bed Incinerators"; Materials, 12 (2019), 17; 11 S.
- M. Azam, S. Setoodeh Jahromy, W. Raza, C. Jordan, M. Harasek, F. Winter: "Comparison of the combustion characteristics and kinetic study of coal, municipal solid waste, and refuse-derived fuel: Modelfitting methods"; Energy Science & Engineering, 7 (2019), S. 2646 - 2657.

7.3 Buchbeiträge

- S. Setoodeh Jahromy, C. Jordan, M. Harasek, F. Winter: "Flugasche als thermochemischer Energie- und CO₂-Speicher"; in: "*Mineralische Nebenprodukte und Abfälle*", Vol. 6; Thome-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, 2019, ISBN: 978-3-944310-47-3, S. 219 – 225
- S. Setoodeh Jahromy, C. Jordan, M. Harasek, F. Winter: "Fly Ash as a Material for Thermochemical Energy and CO₂ Storage"; in: "Waste Management - Waste-to-Energy", 9; S. Thiel, E. Thome-Kozmiensky, F. Winter, D. Juchelkova (Hrg.); Thome-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, 2019, ISBN: 978-3-944310-48-0, S. 767 – 774.

7.4 Wissenschaftliche Arbeiten

Die nachfolgenden Forschungsarbeiten oder signifikante Anteile der Arbeiten beruhen auf den Ergebnissen des Projektes **Waste2Storage**:

7.4.1 Dissertation

• Saman Setoodeh: "From High-value to Byproduct and Waste Materials for Thermochemical Energy and CO₂ Storage" (Betreuung: Franz Winter)

7.4.2 Masterarbeiten

• Arno Nguyen (Betreuung: Andreas Werner, Felix Birkelbach)

7.4.3 Bachelorarbeiten

- Stefan Janković: "*Literaturstudie über die Zusammensetzung und Art der Sammlung von Flugasche in verschiedenen Verbrennungsanlagen in Österreich*" (Betreuung: Franz Winter, Saman Setoodeh)
- Mara Kovacevic: "Bestimmung des freien Calciumoxidgehalts und Charakterisierung von Flugaschen" (Betreuung: Franz Winter, Saman Setoodeh)
- Marija Blagojevic: "*Chemometrie von Flugaschen*" (Betreuung: Franz Winter, Saman Setoodeh)

8 Kontaktdaten

Ao.Univ.Prof. Dr. Franz Winter (<u>franz.winter@tuwien.ac.at</u>), Ao.Univ.Prof. Dr. Michael Harasek (<u>michael.harasek@tuwien.ac.at</u>) +43/1/58801-166000 Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften (ICEBE)

Ao.Univ.Prof. Dr. Andreas Werner (<u>andreas.werner@tuwien.ac.at</u>) +43/1/58801-302000 Institut für Energietechnik (IET)

Technische Universität Wien Getreidemarkt 9/166, 1060 Wien