

Fly Ash as Thermochemical Energy and CO₂ Storage Material

Saman Setoodeh Jahromy, Christian Jordan, Michael Harasek and Franz Winter

Fly ash is being produced by different combustion processes, taking place during incineration. Fly ash is divided into hazardous and non-hazardous category based on its chemical composition and origin. One of the main components in fly ash, Calcium oxide (CaO), is a promising candidate for thermochemical energy storage (TCES) systems. Thermochemical energy storage (TCES) is an interesting concept for thermal energy storage due to: high energy density, long-term duration of storage without any losses and simple possibilities for transport.

Calcium oxide (CaO) reacts with water (H₂O) to produce calcium hydroxide Ca(OH)₂ and it can also react with carbon dioxide (CO₂) to produce calcium carbonate (CaCO₃). Therefore, two different systems for thermochemical energy storage can be built based on CaO.

In the framework of Waste2Storage project, fly ash from different industrial plants will be characterized and analyzed by simultaneous thermal analysis (STA), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), scanning electron microscope (SEM), particle distribution analysis and specific surface area (BET) in order to investigate their potential as thermochemical and CO₂ storage.

Flugasche als Thermochemischer Energie- und CO₂-Speicher

Saman Setoodeh Jahromy, Christian Jordan, Michael Harasek und Franz Winter

1.	Thermische Energiespeicherung (TES)	220
1.1.	Prinzip der thermochemischen Energiespeicherung (TCES).....	220
1.2.	Verwendung der Flugasche als thermochemischer Energiespeicher ...	221
2.	Erste Evaluierung mittels chemischer und simultaner thermischer Analysen (STA)	222
3.	Quellen	225

Die CO₂-Abscheidung und Speicherung ist neben der Vermeidung ein erklärtes Ziel der Industrie. Aufgrund der Notwendigkeit des Klimaschutzes haben sich im Dezember 2015 in Folge des Kyoto-Protokolls 195 Länder erstmals auf ein allgemeines, rechtsverbindliches weltweites Übereinkommen geeinigt, um die globale Erwärmung auf deutlich unter 2 °C zu halten [8]. Um dieses Ziel zu erreichen, muss die Industrie ihre Prozesse optimieren und adaptieren.

Eine Möglichkeit ist die Reduzierung des Verbrauchs von primären Ressourcen, was bei wachsender Bevölkerung weniger in Frage kommt. Eine weitere Möglichkeit ist, die Nebenprodukte, die bei den Verbrennungsprozessen entstehen, auf ihr Potenzial zur CO₂-Speicherung zu untersuchen.

Jedes Jahr werden alleine in Österreich mehrere hunderttausend Tonnen Flugaschen in verschiedenen Verbrennungsanlagen produziert [3]. Die Flugaschen aus den Biomasseverbrennungsanlagen können als Düngemittel, als Brennstoffe oder als Zusatzstoffe in der Bauindustrie verwendet werden. Die Flugaschen aus der Papierindustrie können ebenfalls in der Bauindustrie als Zusatzstoff verwendet werden. Darüber hinaus fallen alleine in Wien jährlich etwa 48.000 Tonnen Flugasche in vier Abfallverbrennungsanlagen an [9]. Diese Flugaschen werden aufgrund der Inhaltsstoffe entweder exportiert und unter Tage deponiert oder auf einer inländischen Reststoffdeponie nach einer Stabilisierung mit Zement gelagert.

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Flugaschen und an Betrachtung der anfallenden Menge ist es interessant, das Potenzial des Materials als Speicherstoff zu untersuchen, sowohl als thermochemischen Energiespeicher als auch als CO₂-Speicher. Das kooperative Sondierungsprojekt *WASTE2STORAGE* setzt sich zum Ziel, neue Nutzungs- bzw. Anwendungsmöglichkeiten für die generierten Flugaschen aus Müll-, Biomasse- und Verbrennungsanlagen aus verschiedenen Industrien österreichweit zu finden.

1. Thermische Energiespeicherung (TES)

Eine Möglichkeit, um weniger Ressourcen zur Bereitstellung von thermischer oder elektrischer Energie zu verwenden, ist es, in der Industrie generierte Abwärmen zu speichern. Zur Erzeugung von Elektrizität spielt Erdgas als fossiler Energieträger eine große Rolle, wobei bei der Verstromung ein beträchtlicher Teil als Abwärme entsteht. Um diese Energie und andere Abwärmeströme, z.B. aus konzentrierenden Solaranlagen (concentrated solar power, CSP) zu speichern, bietet sich die thermische Energiespeicherung an, um die Energie für eine spätere Nutzung lagern zu können. Thermische Energiespeicherung umfasst drei Methoden: sensible, latente und thermochemische Wärmespeicherprozesse. Bei den sensiblen Energiespeichermaterialien werden Materialien mit möglichst hoher Wärmekapazität genutzt. Die in diese Materialien (z.B. Wasser) gespeicherte sensible Energie muss in wärmeisolierten Lagern gespeichert werden, was hohe Kosten aufgrund der Isoliermaterialien verursacht. Bei der latenten Wärmespeicherung wird die Enthalpie des Phasenwechsels (Feststoff/Flüssig, Flüssig/Gas) eines Materials genutzt, um die Energie zu speichern bzw. freizusetzen. Sensible und latente Wärmespeicherung sind der momentane Stand der Technik und werden bereits in verschiedenen Industriesegmente eingesetzt. Im Gegensatz dazu ist die thermochemische Energiespeicherung noch im Forschungsstadium [5]. Jedoch ist die thermochemische Energiespeichertechnologie in den letzten Jahrzehnten weltweit im Fokus der Forscher. Das Interesse an der industriellen Implementierung eines solchen Energiespeichersystems steigt aufgrund seiner Vorteile, wie einer hohen Energiedichte und einer praktisch unbegrenzten Dauer der verlustfreien Energiespeicherung an [1, 2]. Um dieses Ziel zu erreichen, werden geeignete Materialien für die thermochemische Energiespeicherung (TCES) benötigt. Untersuchungen zeigen, dass es TCES-Materialien für unterschiedliche Temperaturniveaus vorhanden sind, aber ein Material, das die TCES-Anforderungen aus technischen, ökologischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten erfüllen könnte, ist noch nicht verfügbar. Daher wird die Suche nach verwendbaren, praktisch einsatzfähigen TCES-Materialien fortgesetzt. Calciumoxid ist eines der vielversprechenden TCES-Materialien, das sowohl mit Wasser zu Calciumhydroxid aber auch mit Kohlendioxid zu Calciumcarbonat reagieren kann. Calciumoxid ist auch eine der Hauptkomponenten in der Flugasche, die bei der Verbrennung von Siedlungsabfällen (MSWI), Biomasse und Zellstoffen entsteht.

1.1. Prinzip der thermochemischen Energiespeicherung (TCES)

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 Energiedichte und die Möglichkeit der langfristigen, verlustfreien Lagerung der gespeicherten Energie aus [1, 2]. Darüber hinaus bietet sich die Möglichkeit an, die gespeicherte Energie mit dem Speicherstoff zu transportieren.

Die thermochemische Energiespeicherung beruht grundsätzlich auf einem System aus einer endothermen und einer exothermen Reaktion, die reversibel sind, um Energie zu speichern und bei Bedarf wieder freizusetzen [6].

Bei dieser Art der Energiespeicherung werden Abwärmen bzw. überschüssige thermische Energie in reversiblen endothermen chemischen Reaktionen eingesetzt.

Das heißt, dass ein Material A in seine Komponenten B und C mittels endothermer Reaktion zersetzt wird (Gleichung 1). Die im Material B gespeicherte Energie kann wieder mittels reversibler exothermer Reaktion mit C freigesetzt werden. Gas-Feststoff-Reaktionen werden aufgrund der einfachen Trennung zwischen Feststoff und Gas meistens bevorzugt.



In Reaktor 1 (Bild 1, links) kann diese überschüssige thermische Energie zur Zersetzung der Flugasche (Beladen/Speicherung) verwendet werden, in dem die reaktiven Gase (H₂O, CO₂, O₂, ...) entweichen. Die energiebeladene Form der Flugasche kann bei Bedarf in einem anderen Reaktor 2 (Bild 1, rechts) mit den passenden Gasen (H₂O, CO₂, O₂, ...) reagieren, um die gespeicherte Energie freizusetzen (Entladen/Freisetzung), und somit zeitliche Energiebedarfspeaks zu kompensieren. Die beiden Prozesse zum Beladen und Entladen können in einem einzigen Reaktor auch erfolgen, wobei Systeme für den Atmosphärenwechsel vorgesehen werden müssen. Bild 1 zeigt das Prinzip der Thermochemischen Energiespeicherung.

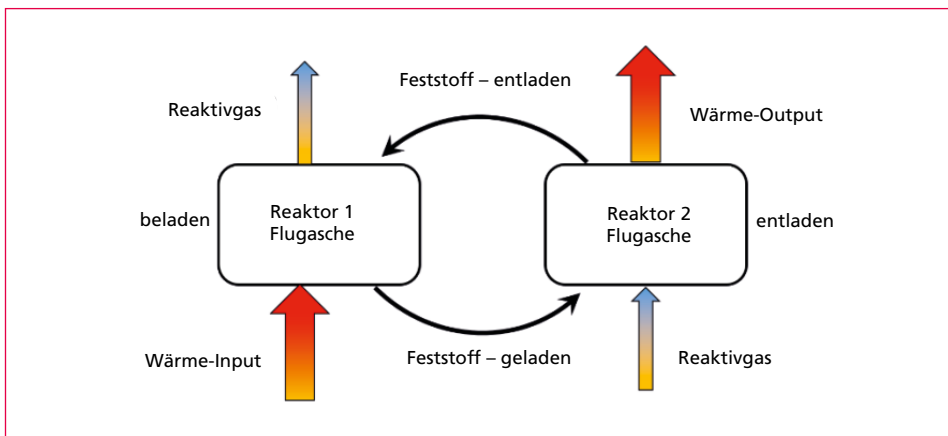


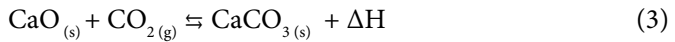
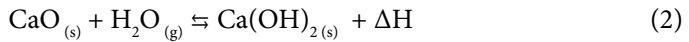
Bild 1: Prinzip der thermochemischen Energiespeicherung

Quelle: Deutsch, M.; Müller, D.; Aumeyr, C.; Jordan, C.; Gierl-Mayer, C.; Weinberger, P.; Winter, F.; A. Werner: Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems, Applied Energy, 183 ,2016, S. 113-120

1.2. Verwendung der Flugasche als thermochemischer Energiespeicher

Flugaschen, die als Nebenprodukt der Verbrennung gewonnen werden, enthalten einen nicht vernachlässigbaren Gehalt an Calciumoxid. Die XRF-Analyse von ausgewählten Flugaschen haben gezeigt, dass diese bis zu einem Drittel aus CaO bestehen. Eine Besonderheit von CaO ist, dass gleich zwei Reaktionen möglich sind, mit denen thermochemische Energiespeichersysteme (TCES-Systeme) mit relativ hoher energetischer Speicherdichte aufgebaut werden können: einerseits mit Wasserdampf

(H₂O) zu Calciumhydroxid (Reaktion 2) und andererseits mit Kohlendioxid (CO₂) zu Calciumcarbonat (Reaktion 3):



Alternativ kann im Sinne von Reaktion (3) CO₂ gespeichert werden, wobei gleichzeitig noch dazu Energie entnommen werden kann.

Die Energiespeicherdichte von CaCO₃ beträgt 1,66 MJ/kg, und die Speicherdichte von Ca(OH)₂ liegt mit 1,35 MJ/kg in einer ähnlichen Größenordnung [10]. Es bietet sich daher an, diese sehr interessante und technisch attraktive Eigenschaft 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.

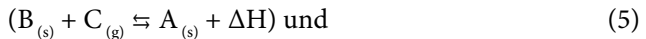
2. Erste Evaluierung mittels chemischer und simultaner thermischer Analysen (STA)

Damit Flugaschen als thermochemischer Energiespeicher angesehen werden können, müssen diese mindestens folgende Kriterien erfüllen:

1. reversible endotherme Reaktion der entladenen Speicherform bei thermischer Behandlung



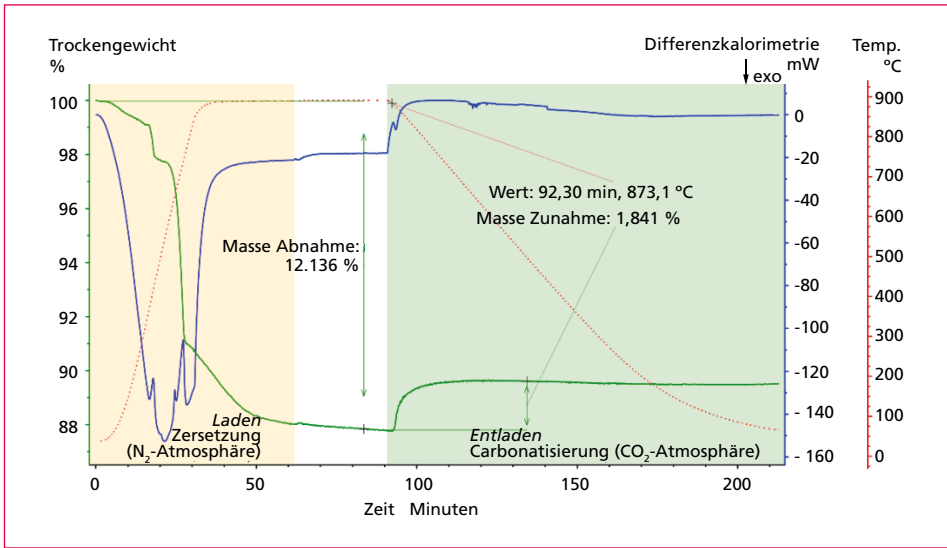
2. reversible exotherme Reaktion der geladen Form B_(s) mit der Gasatmosphäre



3. Zyklenstabilität (mehrmaliges Beladen und Entladen).

Um einen Eindruck zu bekommen, ob eine Flugasche diese oben genannten Kriterien erfüllen kann, wurden mittels simultaner thermischer Analyse (STA) ausgewählte Flugascheprouben aus Abfallverbrennungsanlagen thermisch bis 1.150 °C zersetzt. Die Ergebnisse der Massenkurven haben gezeigt, dass alle analysierten Flugaschen zersetzt werden können, und dass entsprechend der Differenzkalorimetrie (DSC) die dabei auftretenden Reaktionen endotherm ablaufen. Die gespeicherte thermische Energie bei einer Probe war etwa 400 kJ/kg [7] und damit in derselben Größenordnung wie bei den für Hochtemperatur-TCES diskutierten Metalloxiden (CoO ~ 840 kJ/kg, CuO ~ 810 kJ/kg und MnO ~ 240 kJ/kg).

In einem weiteren Versuch wurde die Reversibilität der Reaktion dieser Flugasche mit CO₂ überprüft (Bild 2). Mit einer Aufheizrate von 30 K/min wurde die Probe bis etwa 880 °C unter Stickstoffatmosphäre aufgeheizt bzw. zersetzt, nach einer Haltezeit von 30 min zur Stabilisierung wurde die Gasatmosphäre auf Kohlenstoffdioxid gewechselt. Die Massenzunahme der Probe (ansteigendes TG Signal) mit exothermer Reaktion (DSC Signal) während der Abkühlphase weist auf das Einsetzen der Rückreaktion (Speicher-Laden) hin.



Rückstände aus MVA

Bild 2: Zersetzung (Entladen) bis 880 °C und Carbonatisierung (Beladen) einer Flugascheprobe [7]

Quelle: Jahromy, S.S.; Jordan, C.; Azam, M.; Werner, A.; Harasek, M.; Winter, F: Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration as a Potential Thermochemical Energy Storage Material, Energy & Fuels, 2019

In einem weiteren Versuch wurde die Atmosphäre nach der thermischen Zersetzung auf eine Mischung von H₂O und CO₂ gewechselt. Die Rückreaktion des Systems wird im Vergleich zu einer reinen CO₂-Atmosphäre deutlich verbessert (Bild 3).

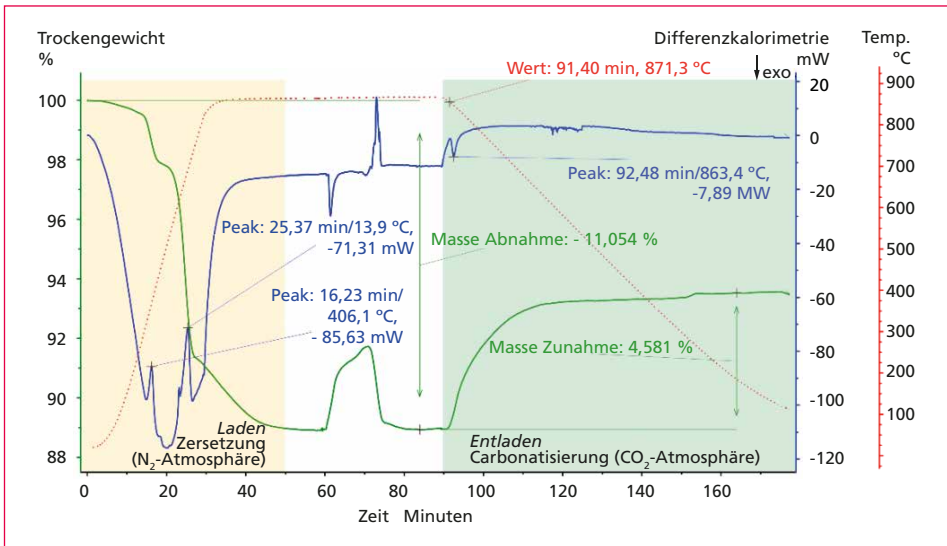


Bild 3: Zersetzung (Entladen) bis 880 °C und Carbonatisierung mit Wasserdampf (Beladen einer Flugascheprobe [7]

Quelle: Jahromy, S.S.; Jordan, C.; Azam, M.; Werner, A.; Harasek, M.; Winter, F: Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration as a Potential Thermochemical Energy Storage Material, Energy & Fuels, 2019

Die Ergebnisse zeigen, dass diese Flugasche aus einer Abfallverbrennungsanlage ein nachweisbares, theoretisches Potential für den Einsatz als TCES-Speicherstoff besitzt. Auf diese Weise kann in einem Abfallstoff Abwärme gespeichert und einer sinnvollen Nutzung zugänglich gemacht werden. Insbesondere wenn die Umsetzung mittels Entladung mit CO_2 erfolgt, dient die Flugasche für eine weitere Anwendung, als CO_2 Speicher.

Es gibt offene Fragen, die zumindest ansatzweise im Rahmen dieses Projektes (Waste2Storage) noch behandelt werden: Um festzustellen, ob/wie geeignet Flugaschen für die CO_2 -Speicherung und im nächsten Schritt für die thermochemische Energiespeicherung sind, ist zu untersuchen:

- Wieviel CO_2 kann effektiv von der Flugasche aufgenommen werden?
- Wie hoch sind die Energiedichten der einzelnen Flugaschen und kann das theoretische Energiespeicherpotential tatsächlich abgerufen werden?
- Ist die Zyklenstabilität der Flugaschen für thermochemische Energiespeicherung vorhanden?
- Wie kann eine Systemintegration erfolgen?

Danksagung

Die Autoren danken der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG) für die finanzielle Unterstützung des Projektes Waste2Storage (Nr. 865100).

3. Quellen

- [1] Abedin, A. H.; Rosen, M. A.: A critical review of thermochemical energy storage systems, *The Open Renewable Energy Journal*, 4, 2011, S. 42-46
- [2] Aydin, D.; Casey, S. P.; Riffat, S.: The latest advancements on thermochemical heat storage systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 2015, S. 356-367
- [3] Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2017, Wien, Dezember 2017, ISBN: 978-3-903129-69-6
- [4] Deutsch, M.; Müller, D.; Aumeyr, C.; Jordan, C.; Gierl-Mayer, C.; Weinberger, P.; Winter, F.; Werner, A.: Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems, *Applied Energy*, 183, 2016, S. 113-120
- [5] Huber, C.; Jahromy, S. S.; Jordan, C.; Schreiner, M.; Harasek, M.; Werner, A.; Winter, F.: Boric Acid: A High Potential Candidate for Thermochemical Energy Storage, *Energies*, 12, 2019, 1086
- [6] Jahromy, S. S.; Birkelbach, F.; Jordan, C.; Huber, C.; Harasek, M.; Werner, A.; Winter, F.: Impact of Partial Pressure, Conversion, and Temperature on the Oxidation Reaction Kinetics of Cu_2O to CuO in Thermochemical Energy Storage, *Energies*, 12, 2019, 508
- [7] Jahromy, S. S.; Jordan, C.; Azam, M.; Werner, A.; Harasek, M.; Winter, F.: Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration as a Potential Thermochemical Energy Storage Material, *Energy & Fuels*, 2019
- [8] Paris Agreement, United Nations, 21st Conference of Parties of UNFCCC, Le Bourget, France, December 2015

- [9] Purger, A.; Fellner, J.; Lederer, J.; Winter, F.: Effect of combustion technology and waste type on fly ash properties, in: ISWA-world-congress, November 2013
- [10] SolidHeat Projects: Thermochemical energy storage research consortium, in: TU Wien, Wien, 2015. <http://solidheat.project.tuwien.ac.at/vienna-tces-database/database/>

Ansprechpartner



Dipl.-Ing. Saman Setoodeh Jahromy

Technische Universität Wien

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik
und technische Biowissenschaften

Getreidemarkt 9/166

1060 Wien, Österreich

+43 1 58801 166368

saman.setoodeh.jahromy@tuwien.ac.at

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,
Thomas Pretz, Dieter Georg Senk, Hermann Wotruba (Hrsg.):

Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 6
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN 978-3-944310-47-3 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2019
Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm,
Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Claudia Naumann-Deppe, Sarah Pietsch,
Janin Burbott-Seidel, Ginette Teske, Roland Richter,
Cordula Müller, Gabi Spiegel
Druck: Universal Medien GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.