

# Optimierung der Wirbelschicht-Bettaschen hinsichtlich einer Verwertung als Zementzumahlstoff

## Zielsetzung

Ziel der Arbeit war die Ausarbeitung und Anwendung einer Testmatrix, mit der alternative Bettmaterialien für den Einsatz in Wirbelschichtöfen zur Holzverbrennung geprüft werden können. Dazu wurde ein interdisziplinärer Ansatz gewählt, der sowohl mineralogische als auch verfahrenstechnische Aspekte in Betracht zieht: Neben der initialen Materialcharakterisierung werden die Bedingungen im Wirbelschichtreaktor in Bench Scale Versuchen nachgestellt. Dabei fallen auch Holzaschen an, die für Versuche zum Verhalten im Zement verwendet werden können.

Durch die Testmatrix konnten aus acht potenziellen Bettmaterialien drei ausgewählt werden, die für Stabilitätstests im Zementwerk verwendet werden können. Dieses Ergebnis zeigt, dass der gewählte Ansatz geeignet ist, im Sinne der Kreislaufwirtschaft günstige Materialien effizient auszuwählen und ihre Einsatzmöglichkeit zu testen.

## Einleitung

Die Nachfrage nach nachhaltigen, lokalen Energiequellen steigt mit dem angestrebten Ausstieg aus der fossilen Energie. Gleichzeitig geraten Deponien an ihre Grenzen und ein gesellschaftliches Umdenken im Sinne der Kreislaufwirtschaft ist im Gange. Da besonders die Holzenergie ein Hoffnungsträger heimischer Energieproduktion ist, ist es notwendig, momentane Prozessabläufe kritisch zu evaluieren. Dazu gehört auch die Erfassung der Reststoffe, die aus dem Verbrennungsprozess entstehen.

Einerseits sind die Bestandteile der Holzasche mit ihren hohen CaO – Gehalten ein potenzieller Zementrohstoff. Andererseits verhindert der momentan weit verbreitete Einsatz von Quarzsand als Bettmaterial eine Verwertung der Holzaschen im Zement (Maschowski et. al., 2020). Ein Ansatzpunkt, die Wirbelschichtholzaschen einer Verwertung zuzuführen, besteht somit im Ersatz des Quarzsandes durch ein alternatives Bettmaterial.

## Methoden

In einem ersten Schritt wurden acht Materialien zur Evaluierung identifiziert: Abbruchmaterial (A), Stahlschlacke (B), Steinkohleschlacke (C), MVA-Schlacke (D), Eisenschlacke (E), Stahlveredlerschlacke (F), Giessereialtsand (G), Heissmehl (H). Sie wurden mittels einer Testmatrix (Abb. 1) charakterisiert. Es wurden relevante Parameter, die die Stabilität eines Materials während des Verbrennungsprozesses beschreiben, erfasst. Zudem wurde das Potential der Materialien für den Einsatz als Zementrohstoff abgeschätzt.

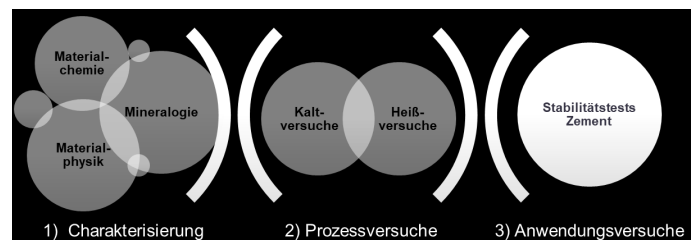


Abbildung 1: Graphische Darstellung der Testmatrix

## Resultate

### Fluidisierbarkeit

Zur Evaluierung der Fluidisierbarkeit bei Bedingungen in Holzheizkraftwerken wurde die Geldart-Gruppe der Materialien anhand ihrer Partikeldichte sowie mittleren Korngrösse bestimmt. Die Partikeldichte kann aufgrund der Inhomogenität der Materialien mit einfachen Methoden nicht bestimmt werden. Daher wurden sowohl die Korndichte als auch Schüttdichte bestimmt, und die Geldart-Klasse graphisch abgeschätzt. Die optimale mittlere Korndurchmesser wurden rechnerisch ermittelt. Je nach Siebkurve der Ausgangsmaterialien wurden dann Siebschnitte gesetzt, die den optimalen Korndurchmesser bestmöglich wiedergeben.

Auf Abb. 2 sind die Ergebnisse im Geldart-Diagramm dargestellt. Die Materialien F und H fallen in den Bereich der Geldart-Gruppe A oder in den Grenzbereich zwischen den Gruppen A und B. Sie sind somit schlecht als Bettmaterial für den Einsatz im Holzheizkraftwerk geeignet.

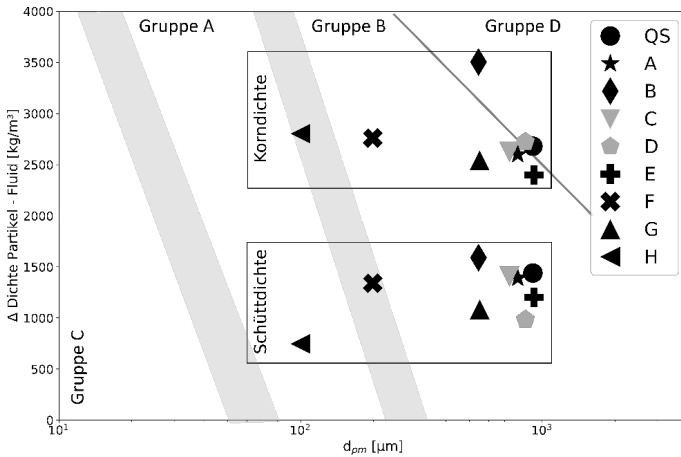


Abbildung 2: Geldart-Diagramm zur Bestimmung der Fluidisierungseigenschaften

Alle anderen Materialien fallen in die Geldart-Gruppe B und haben somit potenziell geeignete Fluidisierungseigenschaften. Sie wurden weiter gemäss der Testmatrix analysiert.

### Materialeigenschaften

Die Materialien wurden in einem zweiten Schritt mittels XRF- und XRD-Analyse untersucht. Die erhobenen Daten wurden hinsichtlich der Stabilität der Phasen während des Verbrennungsvorganges begutachtet. Andererseits wurde evaluiert, ob das Material potenziell puzzolanische Eigenschaften besitzt oder durch den Verbrennungsvorgang erhalten könnte. Dabei ist zum einen die chemische Zusammensetzung von Bedeutung. Gleichzeitig ist es hier notwendig herauszustellen, ob die Elemente in einer hydraulisch aktiven Phase gebunden sind. Zudem wurden mögliche Grenzwertüberschreitungen bezüglich der Wiederverwertung von Materialien als Zementzumahlstoff nach schweizerischem Recht überprüft.

Drei Materialien zeigten neben guten Fluidisierungseigenschaften auch eine geeignete Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Verwertung (vgl. Tab. 1).

In **Material A (Abbruchmaterial)** sind Silikate und Karbonate die Hauptbestandteile. Entsprechend sind auch der SiO<sub>2</sub> und CaO-Anteil dominierend sowie der LOI erheblich. Bei einem Einsatz als Bettmaterial ist zu erwarten, dass der enthaltene Calcit zu Branntkalk dekarbonatisiert und zusammen mit den silikatisch gebundenen Anteilen potenziell Klinkerphasen bildet. Zudem weist Material A einen hohen amorphen Anteil auf, was einen positiven Einfluss seine Wirkung als Zusatzstoff haben kann.

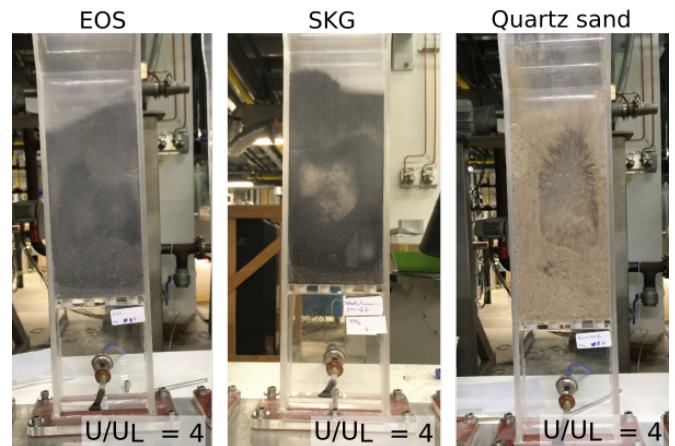


Abbildung 3: Beobachtung des Durchmischungsverhaltens bei den qualitativen Fluidisierungstests.

**Material B (Stahlschlacke)** besteht überwiegend aus Silikaten und Fe-Oxiden, gleichzeitig weist es auch einen erheblichen amorphen Anteil auf. Der hohe CaO-Anteil ist hier in einer Form gebunden, die nicht im Wirbelschichtofen aktiviert werden kann. Zudem ist ein Teil des Fe in reduzierter Form gebunden, was zu Oxidation des Materials im Ofen führt.

Die auf Basis der Charakterisierung ausgewählten Materialien durchlaufen im nächsten Schritt verfahrenstechnische Versuche. Dabei werden durch Kaltmodellversuche zuerst die ermittelten Fluidisierungseigenschaften verifiziert. Durch die Bestimmung des Lockerungspunktes und der qualitativen Beobachtung der Durchmischung kann abgeschätzt werden, ob das Material auch unter Betriebsbedingungen einsetzbar ist. Bei den drei Materialien A, B, und C sind diese gegeben (vgl. Abb. 3).

Mit ihnen wurden dann Bench Scale Versuche durchgeführt. Im Versuchsaufbau im Technikum der TU Wien werden die Bettmaterialien im Wirbelschichtbetrieb mit Rinde als Brennstoff geprüft. Dabei werden auch Aschefractionen für Zement – Performancetests gesammelt.

### Diskussion

Um Kreisläufe in der Holzenergieproduktion zu schliessen und Deponieplatz zu sparen, muss der Quarzsand, das momentan eingesetzte Bettmaterial in Holzheizkraftwerken, ersetzt werden. Nur dann ist eine Verwertung der resultierenden Bettaschen als

[Gew. %]	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI	Amorph	Silikate	Karbonate	Halogenide	Fe-Oxide	Andere Oxide	Andere	
QS	95.66	<0.1	1.93	0.13	<0.1	0.06	<0.1	0.12	1.18	<0.1	<0.1	0.16		100						
A	29.96	0.34	5.49	3.05	<0.1	2.07	35.86	0.52	1.05	<0.1	0.88	20.36	22	40	37	0	0	0	0	0
B	20.36	0.65	12.06	25.83	4.57	3.07	31.67	0.15	0.16	0.34	0.31	-1.12	15	61	0	0	16	7	1	
C	54.37	1.21	20.61	11.25	0.11	<0.1	8.36	1.12	2.49	0.53	<0.1	-0.72	100							

Tabelle 1: Übersicht der Ergebnisse aus der chemischen und mineralogischen Materialcharakterisierung mittels XRF und XRD.

Zementzumahlstoff denkbar. Während bestehende Arbeiten zu alternativen Bettmaterialien vorrangig auf Verbesserungen der Prozesse im Holzheizkraftwerk abzielen (Hildor et al., 2019), zeigt diese Studie auf, wie Materialien auch hinsichtlich der Wiederverwendung der beim Verbrennungsprozess anfallenden Aschen überprüft werden können.

Die erarbeitete Testmatrix für alternative Bettmaterialien baut auf einer Vorabüberprüfung einfach zu bestimmender Parameter (Dichte und Korngrößenverteilung) auf. Auf Basis von Standardmethoden zur Charakterisierung der Materialzusammensetzung werden Überlegungen zu Phasenstabilität und möglichen Materialreaktionen angestellt. Zudem kann eine Priorisierung der Materialien für weiterführende Tests in den verfahrenstechnischen Versuchsanlagen erfolgen. Die Durchführung von Heissversuchen zur Evaluierung der tatsächlichen Materialstabilität bei Verbrennungsbedingungen ist besonders wertvoll. Die so entstehenden Aschen können direkt als Zementzumahlstoff getestet werden.

Schliesslich sollen mit dem bestgeeigneten Alternativmaterial nach Abschluss der Zementtests Versuche auf einer Bestandsanlage durchgeführt werden. Nur so kann die Wirksamkeit der Testmatrix abschliessend beurteilt werden.

## Referenzen

Hildor, F., Mattisson, T., Leion, H., Linderholm, C., & Ryden, M. (2019). Steel converter slag as an oxygen carrier in a 12 MWth CFB boiler - Ash interaction and material evolution. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 88, S. 321-331.

Maschowski, C. K. (2020). Use of biomass ash from different sources and processes in cement. *Journal of sustainable cement-based materials*, 9(6), S. 350-370.