



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit



Untersuchung der Sequestrierfähigkeit
von Kohlendioxid in industriellen
Reststoffen

Lukas Holzmann, BSc

September 2022

Danksagung

Hiermit möchte ich mich beim Leiter des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch für die Möglichkeit, diese Arbeit zu verfassen, bedanken. Außerdem gilt mein Dank meinen Hauptbetreuern dem Leiter des CD-Labors für Selektive Rückgewinnung von Spezialmetallen mittels innovativer Prozesskonzepte Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Steinlechner sowie Dipl.-Ing. Lukas Höber, welche mich erstmals auf das Thema aufmerksam gemacht haben und mir im Zuge dieser Arbeit stets mit ihrer Expertise zur Seite gestanden sind.

Selbstverständlich möchte ich auch meinen Eltern danken, welche mich immer in all meinen Vorhaben unterstützt und mir den Weg zu einem Masterstudium ermöglicht haben.

Abstract

In order to curb the anthropogenic influence on climate change, systems for storing CO₂ to prevent it from escaping into the atmosphere must be developed in the future, in addition to emission-free technologies. The sequestration of CO₂-gas in industrial residues by mineral carbonation seems to be suitable for this purpose. In the course of the investigations, the planning and commissioning of an apparatus with which a suspension of waste material and water in a ratio of 1/20 can be gasified without overpressure is carried out. In addition to the contents of carbonate-forming alkaline earth metals, such as Ca and Mg in the samples, there is a clear influence of the particle size of the powder. Four synthetic manufactured slags between 70.32 wt-% and 90.91 wt-% lower storage yields are determined when the particle size class is increased from 0-250 µm to 250-500 µm. Raising the process temperature to 40 °C causes increased storage behaviour in two of the four slags and decreased storage behaviour in the other two, which appears to be associated with reduced solubility of the magnesium constituents. The experiments with real slags from the LD-process and the Waelz-process, respectively, illustrate the ability of these to absorb CO₂, although in some cases significant differences in yield are evident. In part, samples with lower storage potentials bind more carbon dioxide than those with significantly higher ones. This suggests the presence of poorly soluble compounds, differences in comminution behaviour, increased formation of inert carbonate shells around individual particles or increased hydration. An evaluation of long-term stability emphasizes the durability of the setting, as none of the samples lost more than 1 wt-% in mass, with most even showing gravimetric increases due to changes in ambient moisture conditions. The effect of sequestration on the leaching behaviour for heavy metals from the residues cannot be clearly defined. While only one of the samples shows a decreased Cr concentration in the eluate after carbonation, the solubility for Mo increases in both after purging with CO₂.

Kurzfassung

Um den anthropogenen Einfluss auf den Klimawandel einzudämmen, müssen zukünftig neben emissionsfreien Technologien auch Systeme zur Speicherung von CO₂ entwickelt werden, um dessen Freisetzung in die Atmosphäre zu verhindern. Das Sequestrieren des CO₂-Gases in industriellen Reststoffen über mineralische Karbonatisierung ist hierfür potenziell geeignet. Im Zuge der Untersuchungen erfolgt die Planung und Inbetriebnahme einer Apparatur, mit welcher eine Suspension aus Abfallstoff und Wasser im Verhältnis von 1/20 ohne Überdruck durchgast werden kann. Neben den Gehalten an karbonatbildenden Erdalkalimetallen, wie Ca und Mg in den Proben, zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Partikelgröße der Pulver. Vier synthetische hergestellte Schlacken verzeichnen bei einer Vergrößerung der Korngrößenklasse von 0-250 µm auf 250-500 µm eine zwischen 70,32 Gew-% und 90,91 Gew-% geringere Ausbeute. Eine Erhöhung der Prozesstemperatur auf 40 °C bewirkt bei zwei der vier Schlacken ein erhöhtes und bei den anderen beiden ein vermindertes Speicherverhalten, was mit einer verringerten Löslichkeit der Magnesium Bestandteile einherzugehen scheint. Die Experimente mit realen Schlacken aus dem LD-Verfahren bzw. dem Wälzprozess verdeutlichen die Fähigkeit dieser CO₂ aufzunehmen, wobei sich zum Teil deutliche Differenzen in der Ausbeute zeigen. Zum Teil binden Proben mit geringeren Speicherpotentialen mehr Kohlendioxid ab als jene mit deutlich höheren. Dies lässt auf das Vorhandensein schwerlöslicher Verbindungen, Unterschiede im Zerkleinerungsverhalten, vermehrte Bildung von inerten Karbonathüllen um einzelne Partikel oder eine erhöhte Hydratisierung schließen. Eine Evaluierung der Langzeitstabilität unterstreicht die Dauerhaftigkeit der Abbindung, da keine der Proben mehr als 1 Gew-% an Masse eingebüßt hat, wobei die meisten aufgrund von veränderten Feuchtigkeitsverhältnissen in der Umgebungsluft sogar gravimetrische Zuwächse verzeichnen. Die Auswirkung der Sequestrierung auf das Auslaugungsverhalten für Schwermetalle aus den Reststoffen ist nicht eindeutig definierbar. Während lediglich eine der Proben eine verminderte Cr Konzentration im Eluat nach der Karbonatisierung zeigt, steigt die Löslichkeit für Mo in beiden nach der Durchgasung mit CO₂ an.



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN
www.unileoben.ac.at

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 08.09.2022

Unterschrift Verfasser/in
Lukas Holzmann

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	2
2.1	Umwelttechnische Grundlagen	2
2.1.1	Treibhauseffekt und CO ₂ -Äquivalent	2
2.1.2	Anthropogene CO ₂ -Quellen	4
2.1.3	Klimaziele	6
2.2	CO ₂ -Sequestrierung.....	6
2.2.1	Geologische CO ₂ -Sequestrierung	7
2.2.2	CO ₂ Sequestrierung im Ozean	8
2.2.3	Sequestrierung in terrestrischen Ökosystemen	10
2.3	Sequestrierung durch mineralische Karbonatisierung	10
2.3.1	Indirekte mineralische Karbonatisierung.....	12
2.3.2	Direkte mineralische Karbonatisierung	14
2.3.3	Mineralische Sequestrierung in Reststoffen	15
2.3.4	Sequestrierungspotential ausgewählter industrieller Reststoffe.....	22
3	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN.....	24
3.1	Versuchsaufbau	24
3.2	Auswerteeinheit und Programmierung	26
3.3	Versuchsvorbereitung und Probenherstellung.....	27
3.3.1	Blindwertbestimmung.....	28
3.3.2	Sequestrierung in Reinstoffsusension	28
3.3.3	Sequestrierung in den Suspensionen synthetisch hergestellter Schlacken	28
3.3.4	Sequestrierung in Suspensionen ausgewählter LD-Schlacken.....	30
3.3.5	Sequestrierung in Suspensionen ausgewählter Wälzschlacken	30
3.3.6	Untersuchungen mittels Thermogravimetrie	31
3.3.7	Untersuchungen der Langzeitstabilität	31
3.3.8	Untersuchung des Eluatverhaltens.....	32
4	ERGEBNISSE	33
4.1	Blindwertbestimmung.....	33
4.2	Reinstoffsusensionen.....	35
4.3	Suspensionen synthetischer Schlacken	36
4.3.1	Korngrößen 0-250 µm	36
4.3.2	Korngrößen 250-500 µm	38
4.3.3	Korngrößen 0-250 µm mit Temperaturerhöhung auf 40 °C	40
4.4	Suspensionen ausgewählter LD-Schlacken	42
4.5	Suspensionen ausgewählter Wälzschlacken.....	44
4.6	Thermogravimetrische Untersuchungen.....	46
4.7	Analyse der Langzeitstabilität.....	51
4.8	Analyse der Eluatwerte	52
5	DISKUSSION.....	54

6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	58
7	LITERATURVERZEICHNIS	62
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	67
9	TABELLENVERZEICHNIS	69

1 Einleitung

Wachsender Wohlstand und das Aufstreben von Entwicklungsländern hin zu industrialisierten Nationen führten in den vergangenen Dekaden zu stetig steigenden CO₂ Emissionen. Die Geschichte hat außerdem gezeigt, dass wirtschaftliche Krisen, wie jene aus dem Jahr 2008, nur kurzfristig zu einem verringerten Freisetzen klimaschädigender Gase führen. Grundlegend zeigen sich deutliche Parallelen des Bruttoinlandsproduktes mit den Treibhausgasemissionen eines Landes, so prognostiziert die Wirtschaftskammer Österreich ein rasches Ansteigen des BIP nach der Coronakrise, was sich unmittelbar auf die Kohlendioxidemissionen niederschlagen wird. [1–3]

Um den zuvor genannten Entwicklungen entgegenzuwirken, wurde bereits 2015 im Zuge des Pariser Abkommens seitens der vereinten Nationen das Ziel festgelegt die durchschnittliche Erwärmung im Vergleich zum vorindustriellen Niveau (1850-1900) auf 1,5°C bzw 2 °C [4] zu begrenzen. Dem gegenüber stehen die Prognosen des IPCC, wonach bis 2100 ein globaler Ausstoß an Kohlenstoffdioxid von über 120 Gt/a [5] zu einer Erhöhung der weltweiten Durchschnittstemperatur von bis zu 5,7 °C [5] führt. Die Vermeidung des Eintritts eben dieses Szenarios mit seiner Vielzahl an negativen Einflüssen für Mensch und Umwelt gilt es zu verhindern.

Hierzu müssen nicht nur vorhandene klimaschonende Technologien ausgebaut, sondern auch neue Methoden gefunden werden, die bereits entstandenen Emissionen zu verringern. Eine Möglichkeit ist das Sequestrieren von CO₂ in Feststoffen, wodurch die Abgabe des Treibhausgases an die Atmosphäre durch dauerhafte Abbindung verhindert wird. Im Zuge dieser Arbeit wird im Speziellen auf die Ablagerung von Kohlenstoffdioxid durch die Bildung von Karbonatphasen in Reststoffen aus industriellen Prozessen eingegangen. Diese sollen nicht nur hinsichtlich ihrer Aufnahmefähigkeit unter variierenden Prozessparametern und Zusammensetzungen, sondern auch bezüglich ihrer Langzeitstabilität sowie einem veränderten Eluatverhalten untersucht und bewertet werden. Hierzu erfolgt die Konzeptionierung und Inbetriebnahme eines Versuchsaufbaues, der eine Sequestrierung von Suspensionen von Reststoffen unter Umgebungsbedingungen erlaubt und Aufschluss über deren Speicherverhalten liefern soll.

2 Theoretische Grundlagen

Der Begriff Sequestrierung entstammt dem spätlateinischen Wort sequestrare, was übersetzt so viel wie „absondern“ bedeutet. Heute findet der Terminus in Zusammenhang mit dem Speichern von CO₂ in der Umwelttechnik Anwendung, wobei im Englischen der Begriff des „Carbon dioxide Capture and Storage“ kurz „CCS“ geläufiger ist. Auf die unterschiedlichen Methoden, sowie deren Notwendigkeit und Potential wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen

2.1 Umwelttechnische Grundlagen

Um die Notwendigkeit sowie das Potential verschiedener Sequestrierungsmethoden zu verstehen ist die Kenntnis der Klimaproblematik in Zahlen erforderlich, weswegen die folgenden Kapitel diese näher beleuchten.

2.1.1 Treibhauseffekt und CO₂-Äquivalent

Erst der Treibhauseffekt und der damit verbundene konstante Temperaturbereich schafft eine für den Menschen lebensfreundliche Umgebung auf der Erde. Der um die Reflexion an Wolken und Aerosolen abgeschwächte Teil der von der Sonne emittierten kurzwelligen Strahlung trifft auf die Erdoberfläche und erwärmt diese. Als Folge jener Temperaturerhöhung gibt letztere wieder Radiation in Form von langwelliger sogenannter terrestrischer Strahlung ab, wobei ein Teil dieser direkt zurück in den Weltraum gelangt. Die Mehrheit dieser Wärmestrahlung wird von Treibhausgasen (THG) absorbiert, welche dadurch zu oszillieren beginnen und die Infrarotwellen in alle Richtungen, eben auch zur Erdoberfläche, zurücksenden. Dieser Effekt sorgt für eine Anhebung der globalen bodennahen Durchschnittstemperatur von -18 °C [6] auf 15 °C [6]. Als wichtigster Vertreter jener Klimagase ist hierbei Wasserdampf zu nennen, durch welchen rund 60 % [7] des Phänomens hervorgerufen werden. Im Gegensatz zu anderen Gasen kann Wasserdampf jedoch unter den gegebenen Bedingungen kondensieren, was zu einem natürlichen Kreislauf führt. Erfolgt hingegen ein Anstieg der THG-Konzentration aufgrund anthropogener Emissionen, beispielsweise CO₂, beeinflusst dies eben jenen Kreislauf. Steigt die globale Durchschnittstemperatur, so erhöht sich auch der Dampfdruck des Wassers und es kommt zu höheren Gehalten in der Luft, wodurch sich der Treibhauseffekt weiter verstärkt. [6–10]

Neben Wasserdampf und CO₂ existieren noch zahlreiche weitere Treibhausgase, welche sich hinsichtlich ihrer Verweildauer in der Atmosphäre aber auch ihrer Absorptionsfähigkeit der terrestrischen Strahlung unterscheiden. Um den Einfluss der Gase auf den

Treibhauseffekt zu quantifizieren, erfolgt die Einteilung nach dem CO₂-Äquivalent (eng. „Global Warming Potential“ kurz GWP), wodurch deren Klimaschädlichkeit pro Kilogramm auf Kohlenstoffdioxid normiert wird. In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten, im Protokoll von Kyoto festgehaltenen, Treibhausgase dargestellt. [11]

Tabelle 1: Gegenüberstellung ausgewählter Treibhausgase und ihrem CO₂-Äquivalent

THG	Verweildauer [a]	CO ₂ -Äquivalent	Quelle
H ₂ O (g)	~0,027		
CO ₂	~150	1	[8, 12]
CH ₄	12	25	[8, 12]
N ₂ O	114	298	[8, 12]
SF ₆	k.A.	22800	[12]

Die in Tabelle 1 veranschaulichten Werte zeigen deutliche Unterschiede hinsichtlich des CO₂-Äquivalents der Gase. Im Vergleich zu Kohlendioxid spielen jedoch die meisten dieser aufgrund der geringen emittierten Mengen eine untergeordnete Rolle in Bezug auf den anthropogenen Treibhauseffekt. Die folgende Abbildung 1 illustriert die jeweiligen Beiträge der vier wichtigsten Klimagase in Deutschland zwischen 1990 und 2020. [13]

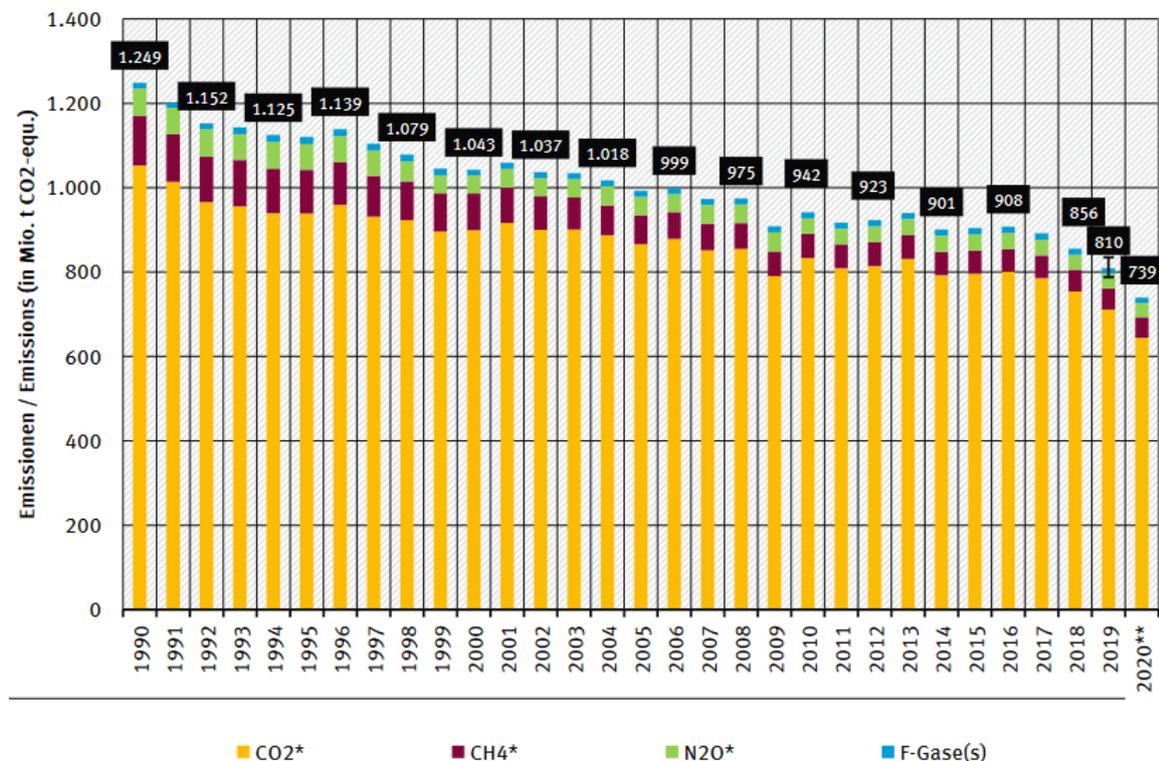


Abbildung 1: Gegenüberstellung der CO₂-Äquivalente multipliziert mit der emittierten Menge ausgewählter Treibhausgase zwischen 1990 und 2020 in Deutschland (** Vorjahresschätzung) [13]

Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, stellte Kohlendioxid 2020 mit mehr als 87 % [13] den mit Abstand größten Teil klimaschädlicher Gase dar, weswegen dessen Emissionsreduktion auch die größte Bedeutung zukommt.

2.1.2 Anthropogene CO₂-Quellen

Neben einer Vielzahl natürlicher CO₂-Quellen wie vulkanischer Aktivität oder anderen Naturphänomenen, sind etliche durch den Menschen verursachte Emissionen zu nennen. Laut dem nationalen österreichischen Inventurbericht von 2022 wurden 2020 in der Alpenrepublik rund 73.592 kt CO₂-Äquivalent ausgestoßen. Als größter Sektor ist hierbei jener der Energie hervorzuheben, welche rund 49.929 kt CO₂-Äquivalent 68 Gew-% der Abgase verursachte. Die größten Unterkategorien dieser Sparte stellen Transport bzw. Verkehr, Fertigungsindustrie und Bau, die eigentliche Energiewirtschaft und andere Untergruppen mit je 42 Gew-%, 21 Gew-%, 18 Gew-% und 18 Gew-% dar. Der zweitgrößte in dem Bericht genannte Sektor fasst industrielle Prozesse und andere Produktanwendungen zusammen. Hierunter fallen unter anderen die Chemie-, Metallurgie- und Elektronikindustrie sowie die Herstellung von mineralischen Erzeugnissen wie Zement und Kalk. Auf diese Branchen entfallen rund 21 Gew-% des Gesamtausstoßes. Der Report vervollständigt sich mit den beiden Rubriken Land- und die Abfallwirtschaft, welche mit jeweils 9,5 Gew-% und 1,6 Gew-% zum Tragen kommen. Da die Emissionen dieser Teilbereiche zu einem Großteil aus Methan und Lachgas bestehen, kommt ihnen in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle zu. Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Klimagasemissionen der Jahre 2011-2020 in Österreich, wobei zu beachten ist, dass das Jahr 2020 aufgrund der Covid-19 Pandemie und der damit einhergegangenen Wirtschaftskrise einen geringeren Ausstoß aufweist. Aus der Tabelle geht hervor, dass im Gegensatz zur Methanemission, welche einen Rückgang von 13 % aufweist, die Freisetzung von CO₂ und Lachgas über die letzten 10 Jahre nahezu unverändert blieb. [3]

Tabelle 2: Emissionswerte ausgewählter Klimagase in Österreich zwischen 2011 und 2020 [3]

Jahr	Gesamt	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
	[kt CO ₂ -Äquivalent]			
2011	82.007	69.893	6.801	3.493
2012	79.310	67.266	6.681	3.464
2013	79.772	67.759	6.573	3.447
2014	76.235	64.160	6.432	3.538
2015	78.487	66.349	6.354	3.555
2016	79.468	67.211	6.283	3.655
2017	81.792	69.593	6.256	3.593
2018	78.558	66.557	6.047	3.553
2019	79.741	67.936	5.914	3.551
2020	73.592	62.037	5.819	3.498

Die Gegenüberstellung der Emissionswerte aufgeteilt nach den zuvor genannten Sparten in Tabelle 3 zeigt, dass innerhalb der letzten Dekade lediglich in der Abfallwirtschaft eine signifikante Reduktion des Ausstoßes erzielt werden konnte, was vorrangig auf die Deponieverordnung zurückzuführen ist.

Tabelle 3: Emissionswerte ausgewählter Sparten zwischen 2011 und 2020 [3]

Jahr	Energie	Industrielle Prozesse und Produktanwendungen	Landwirtschaft	Abfallwirtschaft
	[kt CO ₂ Äquivalent]			
2011	57.089	15.902	7.022	1.995
2012	54.942	15.517	6.969	1.882
2013	55.148	15.908	6.962	1.754
2014	51.424	16.063	7.106	1.642
2015	53.071	16.730	7.135	1.551
2016	54.300	16.448	7.256	1.464
2017	56.005	17.201	7.202	1.385
2018	54.573	15.584	7.090	1.311
2019	54.977	16.519	6.985	1.260
2020	49.929	15.489	6.964	1.209

Die Speicherung von Kohlendioxid setzt dessen technische Verfügbarkeit voraus, wodurch sich konzentrierte industrielle Quellen hierfür anbieten. Prozesse bzw. Anlagen, in denen das Gas in großen Mengen und lokal begrenzt im Zuge der Wertschöpfung anfällt, stellen somit einen idealen Ausgangspunkt zur Sequestrierung dar. Als solche sind beispielsweise Industrieanlagen wie jene aus der Stahl-, Chemie- oder Papierindustrie, Müllverbrennungsanlagen oder auch Zementöfen zu nennen. In Österreich entfielen im Jahr

2020 allein auf die Stahlproduktion gemeinsam mit der Raffinerie Schwechat rund 50 Gew-% der Gesamtindustriemissionen des Landes verantwortlich ist. [14, 15]

2.1.3 Klimaziele

Im Zuge des Pariser Abkommens von 2015 haben sich 193 Vertragsparteien der Vereinten Nationen auf weitreichende Klimaziele geeinigt. Unter anderem soll eine Begrenzung der Erwärmung der Erdoberflächentemperatur auf 1,5 °C bzw. 2 °C [4] verwirklicht werden. Die Europäische Union konkretisierte ihre Vorhaben 2019 im Rahmen des „European Green Deal“ weiter und setzt sich seither das Ziel Europa bis 2050 zum ersten klimaneutralen Kontinent zu machen. Als einer der bedeutendsten Meilensteine ist hierbei die Reduktion der Treibhausgasemissionen um 55 Gew-% [16] zum Niveau von 1990 bis 2030 zu sehen. Um dieses Bestreben zu erreichen, setzt die Europäische Union auf eine Vielzahl von Maßnahmen in unzähligen Bereichen. Investitionen in nachhaltige Energieversorgung und eine Verbesserung der Energieeffizienz von Gebäuden stehen ebenso wie klimaneutrale Mobilität und eine Verschärfung des Emissionshandels auf der Agenda. Der Speicherung von CO₂ kommt im Zuge dessen ebenfalls immer mehr Bedeutung zu und wird in Zukunft nach übereinstimmenden Expertenmeinungen eine nicht wegzudenkende Rolle in der Umweltpolitik einnehmen. Im Zuge dessen verabschiedete das Europäische Parlament bereits 2009 eine Richtlinie über die gesetzlichen Rahmenbedingungen des CCS. Dieses Dokument legt die wichtigsten Mindestanforderungen hinsichtlich Abscheidung, Transport und Speicherung sowie eine Genehmigungspflicht für geologische Speicher fest. Welches Potential die Sequestrierung von Kohlendioxid in industriellen Reststoffen hierfür darstellt, wird in den folgenden Kapiteln erläutert. [4, 16–20]

2.2 CO₂-Sequestrierung

Die ersten Bestrebungen Kohlenstoffdioxid zu speichern und damit sein Ausströmen in die Atmosphäre zu verhindern, gehen bereits auf die 1970er Jahre zurück. Seither haben sich die Forschungsbemühungen zunehmend verstärkt, wobei sich vorrangig folgende vier grundlegenden Herangehensweisen entwickelt haben:

- Geologische Sequestrierung
- Sequestrierung im Ozean
- Sequestrierung in terrestrischen Ökosystemen
- Sequestrierung durch mineralische Karbonatisierung [21, 22]

2.2.1 Geologische CO₂-Sequestrierung

Unter geologischer CO₂-Sequestrierung versteht man das Injizieren und Speichern von Kohlendioxid in Gesteinsformationen. An die Beschaffenheit dieser sind hierfür spezielle Anforderungen, wie Porosität oder geologische Tiefe, gestellt, weswegen sich vor allem folgende als besonders geeignet erweisen:

- Öl- und Gasreservoirs
- Saline Aquifere
- Tiefe Kohleflöze
- Speicherung in Salzkavernen

Das CO₂ kann im Zuge dieser Methode sowohl im gasförmigen als auch in flüssigem oder superkritischem Zustand in die Formation eingebracht werden, wobei letzterer wegen der höheren Dichte bevorzugt zur Anwendung kommt. Die eigentliche Abbindung des Kohlendioxids baut dabei auf vier Mechanismen auf, welche im Folgenden kurz beschrieben werden. [21]

Die wichtigste Rolle nimmt der hydrodynamische Einschluss ein, welcher darauf beruht, dass das Kohlendioxid eine geringere Dichte als die Flüssigkeit in der Formation besitzt. Dadurch steigt es auf, bis es auf ein Deckgestein stößt, dessen kapillarer Eintrittsdruck größer ist als die Auftriebskraft bzw. die hydrodynamische Kraft und somit eingeschlossen wird. Dieser Mechanismus hat besondere Bedeutung, da er die Grundvoraussetzung für weitere Abbindungsvorgänge darstellt. Das zweite Prinzip, der sogenannte Kapillareinschluss basiert auf der Strömung bzw. dem Transport des Gases durch die Sole innerhalb eines Aquifers. Nach Beendigung der Injektion fließt die verdrängte Sole wieder nach unten, wodurch CO₂ in kleinen Porenclustern eingeschlossen und damit immobilisiert und in weiterer Folge gespeichert wird. Die Löslichkeit des Klimagases in der Formationsflüssigkeit stellt den dritten Beitrag zur Abbindungskapazität dar. Wie viel Kohlenstoffdioxid sich löst ist dabei vom Druck, der Temperatur der Sole sowie ihrem Salzgehalt abhängig. Durch die Sättigung auftretende Dichteunterschiede führen zu einer Konvektion der flüssigen Phase innerhalb der Gesteinsformation, wodurch weiteres Gas gelöst wird. Aufgrund des geringen Diffusionsgradienten zwischen den beiden Medien dauert es jedoch mehrere tausend Jahre bis der Prozess vollständig abgelaufen ist. Als vierter Mechanismus ist der mineralische Einschluss zu nennen bei welchem das Gas mit dem Gestein eine stabile mineralische Phase ausbildet. Da dieses Prinzip eine grundlegende Herangehensweise der Sequestrierung und eine zentrale Position dieser Arbeit darstellt, wird darauf in Punkt 2.3 detailliert eingegangen. [21, 23]

2.2.2 CO₂ Sequestrierung im Ozean

Die Weltmeere stellen eine der wichtigsten globalen Kohlenstoffsinken dar, da sie verglichen mit der Atmosphäre etwa 50-mal mehr CO₂ aufnehmen. Diese Speicherkapazität beruht auf dem Kohlenstoffkreislauf der Ozeane, welcher sich aus einem biologischen und einem physikalischen zusammensetzt, wobei letzterer in Abbildung 2 dargestellt ist [21]

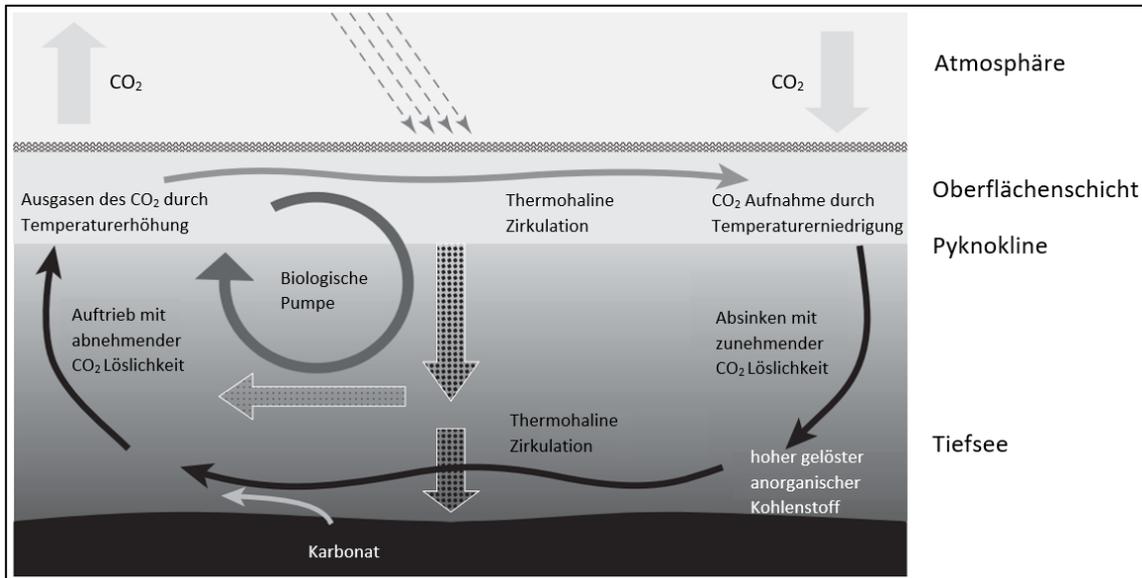


Abbildung 2: Physikalischer Kohlenstoffkreislauf der Ozeane [21]

Diese Kreisführung basiert auf der Auflösung von Karbonaten am Meeresgrund und dem Aufsteigen und Absinken des Meerwassers aufgrund von Dichtegradienten, welche durch unterschiedliche Löslichkeiten des Kohlendioxids in der Flüssigkeit hervorgerufen werden. An der Grenzfläche zwischen Ozean und Atmosphäre führen Schwankungen der Temperatur entweder zu einer Aufnahme oder dem Austreiben des Gases. Der biologische Kreislauf hingegen, welcher in Abbildung 3 dargestellt ist, baut auf der Photosynthese – der Umsetzung von CO₂, Wasser und Sonnenlicht zu Zucker und Sauerstoff – und der Ablagerung von Carbonat und organischem Kohlenstoff am Grund auf. [21]

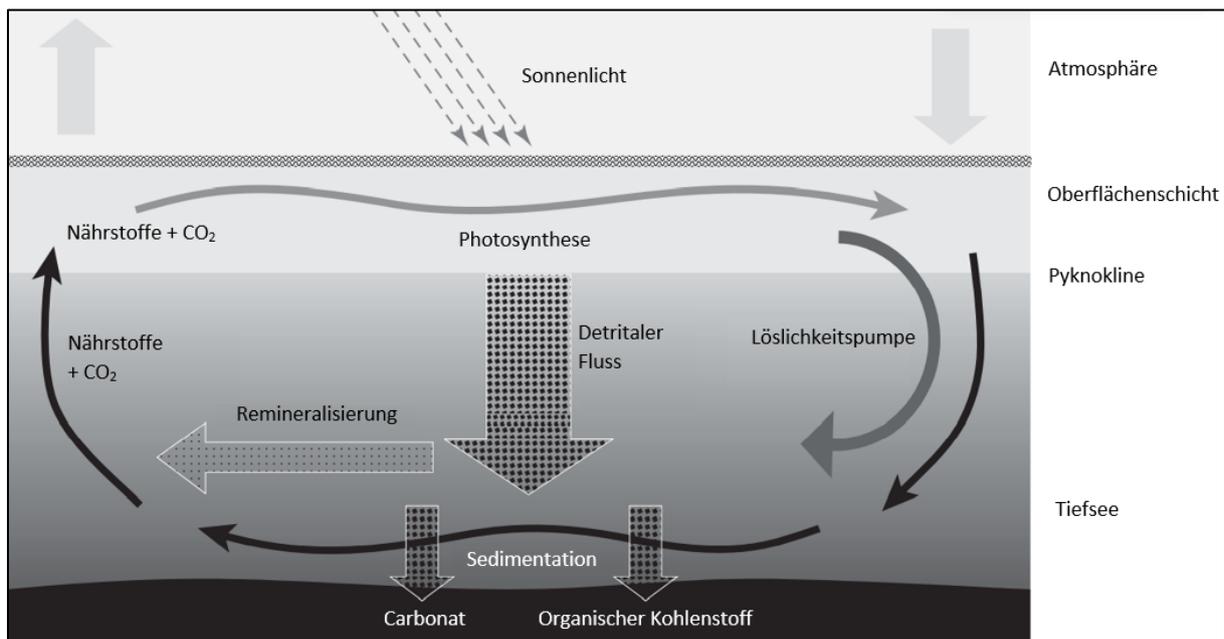


Abbildung 3: Biologischer Kohlenstoffkreislauf der Ozeane [21]

Stephen A. Rackley berichtet von drei möglichen Verfahren zur Speicherung von anthropogen erzeugtem Kohlendioxid in den oben genannten Kreislauf. Im Zuge der direkten Injektion wird weiter in das direkte Auflösen und die flüssige Isolation unterteilt. Ersteres zeichnet sich durch die Bildung einer CO₂ Wolke durch Einbringen des flüssigen Gases unterhalb der Sprungschicht des Meeres, der sogenannten Pyknokline, aus. Diese bewegt sich je nach Injektionstiefe, Tröpfchengröße und der Dicke der sich um die einzelnen Tröpfchen bildenden Hydratschicht langsam aufwärts, abwärts oder verbleibt auf ihrem Niveau. Die flüssige Isolation macht sich das Absinken von flüssigem Kohlenstoffdioxid unterhalb einer Seetiefe von 3000 m zunutze. Dieses Phänomen ermöglicht eine dauerhafte Sequestrierung in Form eines Sees in tiefgelegenen Meeressenenken, welche jedoch ein lokales Absinken des pH-Wertes zur Folge haben und einen erheblichen Eingriff in das maritime Ökosystem darstellen. [21, 24]

Eine weitere Möglichkeit CO₂ im Ozean zu speichern nutzt den zuvor genannten biologischen Kohlenstoffkreislauf. Bei der sogenannten Eisendüngung wird die Umsetzung von Nährstoffen und Kohlendioxid durch die Photosynthese durch die Zugabe des Metalls angeregt. Messungen im Zuge von Feldversuchen belegen eine erhöhte CO₂-Umwandlung, welche sich jedoch kurze Zeit nach dem Düngen wieder normalisiert. Die vermehrte Phytoplanktonbildung führt außerdem zu einer Veränderung des Ökosystems und einer gesteigerten Lachgasemission, weswegen bisher keine Unternehmungen in industriellen Maßstab stattfinden. Die vierte Herangehensweise im Ozean zu sequestrieren, stellt wiederum die chemische bzw. mineralische Speicherung dar, welche sich auf der Bildung

von CaCO_3 im Meer stützt. Die detaillierte Betrachtung der chemischen Vorgänge dieses Prozesses folgt in Punkt 2.3. [21, 25]

2.2.3 Sequestrierung in terrestrischen Ökosystemen

Mit einer jährlichen Aufnahme von 2,6 Gt C [21] stellen terrestrische Ökosysteme eine der wichtigsten Kohlenstoffsinken für den globalen CO_2 Haushalt dar. Die Abbindung beruht hierbei auf der Photosynthese und dem damit verbundenen Wachstum von Pflanzen, welche durch ihre Wurzeln eine Speicherung des Kohlenstoffs im Boden bewirken. Die Kompostierung der Vegetation führt schließlich wieder zu einer Freisetzung in Form von Kohlendioxid, wobei ein Teil als Humus zurückbleibt. [26]

Um die Speicherkapazität in Böden zu steigern, ergeben sich nach Stephen A. Rackley verschiedene Ansätze [21] :

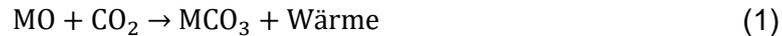
- Die Umstellung der Landnutzung auf Ökosysteme mit höheren Kohlenstoffvorräten im Boden, worunter beispielsweise die Aufforstung von Wäldern und eine Wiederherstellung von Feuchtgebieten zu verstehen sind.
- Eine Steigerung der Nettoprimärproduktion für Landnutzung, durch Kulturpflanzen mit höheren Erträgen und mehrjährige Bepflanzung.
- Die Minimierung und Verzögerung der Rückführung von Kohlenstoff in Pflanzenprodukten in die Atmosphäre, indem zum Beispiel die Lebensdauer von Holzprodukten verlängert oder Biomasse zur emissionsfreien Stromerzeugung genutzt wird.
- Eine Erhöhung des Anteils der Primärproduktion an Kohlenstoff, der in den Boden gelangt, was durch eine Veränderung der Bodenchemie oder genetischem Eingriff in die Flora zu erreichen ist.
- Der Beeinflussung von Prozessen in Böden zur Maximierung der Kohlenstoffspeicherung, beispielsweise in Form der Herstellung biochemisch beständigerer mikrobieller Verbindungen

Da die Komplexität und der Umfang dieser einzelnen Ansätze den Rahmen dieser Arbeit übersteigen kann nicht im Detail auf die einzelnen Prozesse eingegangen werden.

2.3 Sequestrierung durch mineralische Karbonatisierung

Die Sequestrierung durch mineralische Karbonatisierung ist als ein künstlich beschleunigter natürlicher Verwitterungsprozess zu verstehen. Dabei wird der Prozess der Karbonatbildung von Gesteinsmineralen wie Calcium (Ca)- oder Magnesium (Mg)-Verbindungen mit CO_2

nachgebildet. Die zweiwertigen Metalloxide reagieren dabei exotherm nach Gleichung (1). [27]

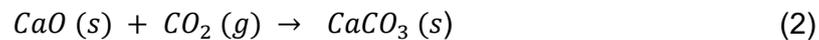


MO Metalloxid

CO₂ Kohlenstoffdioxid

MCO₃ Metallkarbonat

Durch die Bildung des Karbonates wird das gasf\u00f6rmige Kohlendioxid in fester Form gebunden und gelangt somit nicht in die Atmosph\u00e4re. [27] Wie anhand eines Beispiels mit Ca in den Gleichungen (2) (3) und (4) ersichtlich, ist eine solche Verbindung aufgrund ihrer negativen freien Enthalpie unter Standardbedingungen stabil.



$$\Delta G = \Delta^f G^0 (\text{CaCO}_3) - \Delta^f G^0 (\text{CaO}) - \Delta^f G^0 (\text{CO}_2) \quad (3)$$

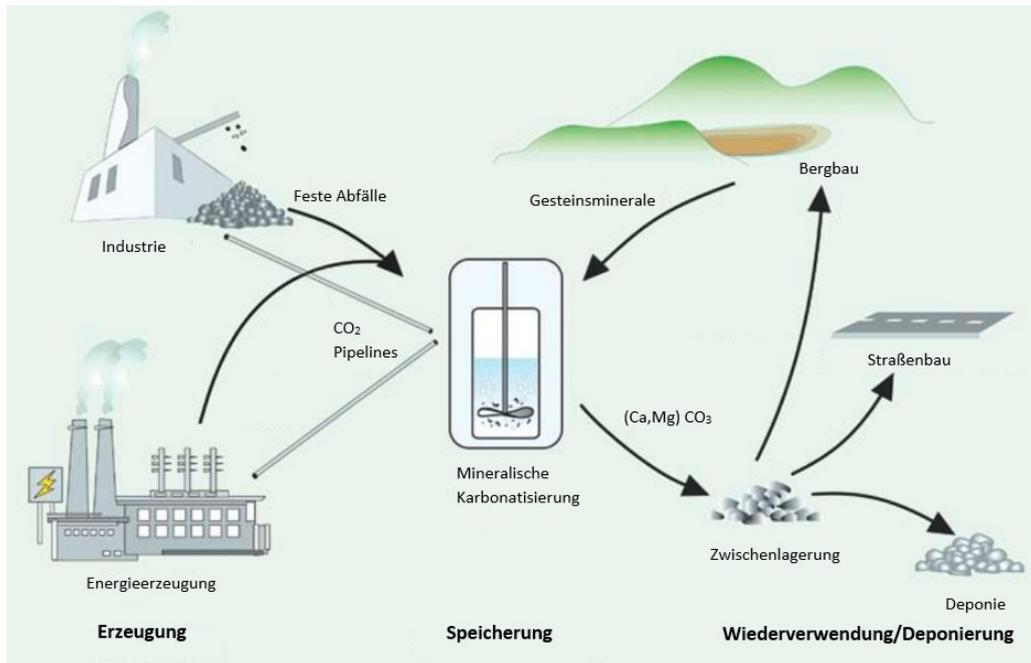
$$\Delta G = (-1127,88 \text{ kJ/mol}) - (-604,2 \text{ kJ/mol}) - (-394,38 \text{ kJ/mol}) = -129,42 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

ΔG Freie Enthalpie der Reaktion [kJ/mol]

$\Delta^f G^0$ Freie Enthalpie [kJ/mol]

Neben den Erdalkalimetallen bilden auch Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium mit CO₂ Karbonate, welche jedoch aufgrund ihrer Wasserl\u00f6slichkeit f\u00fcr eine dauerhafte Kohlendioxidspeicherung unzul\u00e4nglich sind. [28]

Die verfahrenstechnische Herangehensweise l\u00e4sst sich in eine ex-situ und eine in-situ Sequestrierung einteilen, je nachdem ob das mineralische Gut vor der Einspeicherung des Gases bereits abgebaut bzw. verarbeitet worden ist oder die Karbonatbildung innerhalb der Lagerst\u00e4tte stattfindet. Da das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung von industriellen Reststoffen als Speichermedium f\u00fcr CO₂ ist, wird im Folgenden lediglich auf die ex-situ Methode eingegangen. Abbildung 4 veranschaulicht die Stofffl\u00fcsse dieser Variante. [27, 28]

Abbildung 4: Stoffflüsse der mineralischen ex-situ CO₂ Sequestrierung [28]

2.3.1 Indirekte mineralische Karbonatisierung

Grundlegend unterscheidet man im Zuge der Karbonatbildung in einen indirekten und einen direkten Mechanismus, welche beide in Abbildung 5 bzw. Abbildung 6 illustriert sind. [27, 29]

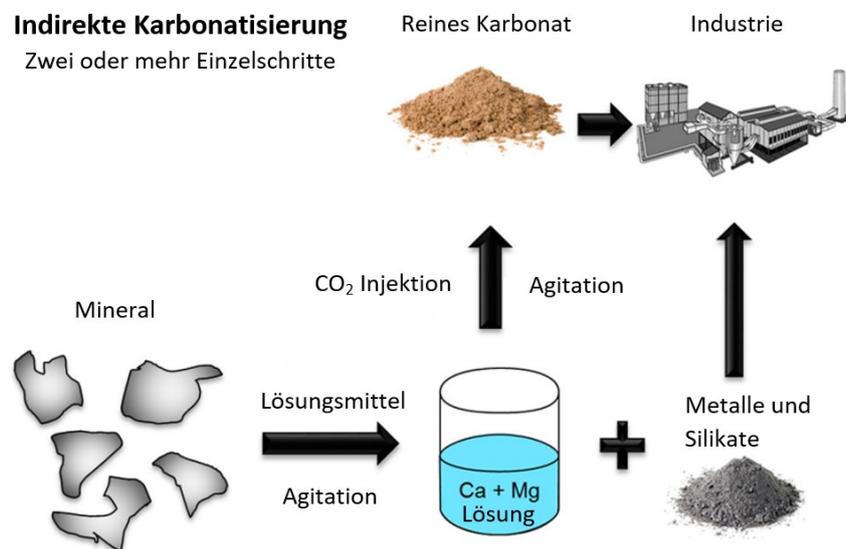
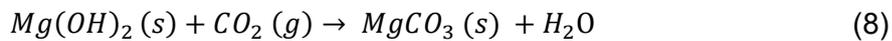
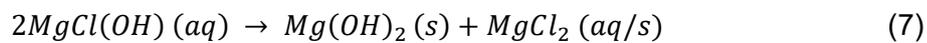
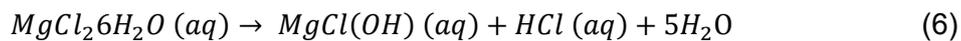


Abbildung 5: Mechanismus der indirekten Karbonatisierung [29]

Wie in Abbildung 5 ersichtlich, erfolgt die indirekte Methode in mindestens zwei Einzelschritten, wobei zunächst eine Laugung der im Mineral enthaltenen Metalle der zweiten Hauptgruppe durchgeführt wird. Hierzu finden neben verschiedenen Säuren und Basen auch Biolösungsmittel und geschmolzene Salze Anwendung. Anschließend erfolgt

durch die Einleitung des Kohlendioxids in die Lösung die eigentliche Karbonatbildung. Durch eine vorgeschaltete Reinigungsstufe werden Verunreinigungen wie Eisen oder Silikate aus dem Eluat ausgefällt, wodurch ein sehr reines Produkt entsteht welches industrielle Anwendungszwecke bedient. [29, 30]

Die nachfolgenden Gleichungen zeigen beispielhaft die chemische Herangehensweise des Salzsäureaufschlusses von Magnesiumsilikat, wobei die Gleichungen (5),(6) und (7) die Extraktion und Gleichung (8) die Karbonatisierung beschreiben. [30]



Während die Reaktionen in Gleichung (5) und (6) erhöhte Temperaturen von 100°C und 250°C erfordern ist in jener von Gleichung (7) eine Kühlung notwendig. Die Effektivität des Salzsäureaufschlusses ist neben dem Calcium- bzw. Magnesiumgehalt von mehreren Faktoren abhängig. Kunzler et. al beschreibt am Beispiel der Extraktion von Calcium aus einer Stahlwerksschlacke einen rapiden Anstieg der Menge an gelöstem Ca mit steigender HCl Konzentration, welcher sich bei rund 85 Gew-% Ausbeute und 0,58 mol Säure pro Liter Lösung einpendelt. Außerdem führen ein Fest/Flüssig Verhältnis von 1/50 im Vergleich zu 1/10, eine Temperaturerhöhung auf 70°C, sowie möglichst feine Korngrößen (<100µm) zu einer signifikanten Zunahme an extrahiertem Calcium. [30, 31]

Neben der HCl Extraktion bieten auch die Aufschlüsse mit Schwefelsäure, Natriumhydroxid, Ammoniak sowie Biolösungsmitteln oder geschmolzenen Salzen Möglichkeiten zur indirekten Karbonatisierung. Da alle indirekten Verfahren jedoch hohen prozesstechnischen und rohstofftechnischen Aufwand mit sich bringen und daher nachfolgende direkte Variante favorisiert wird, erfolgt keine Detailbetrachtung der einzelnen Methoden. [29]

2.3.2 Direkte mineralische Karbonatisierung

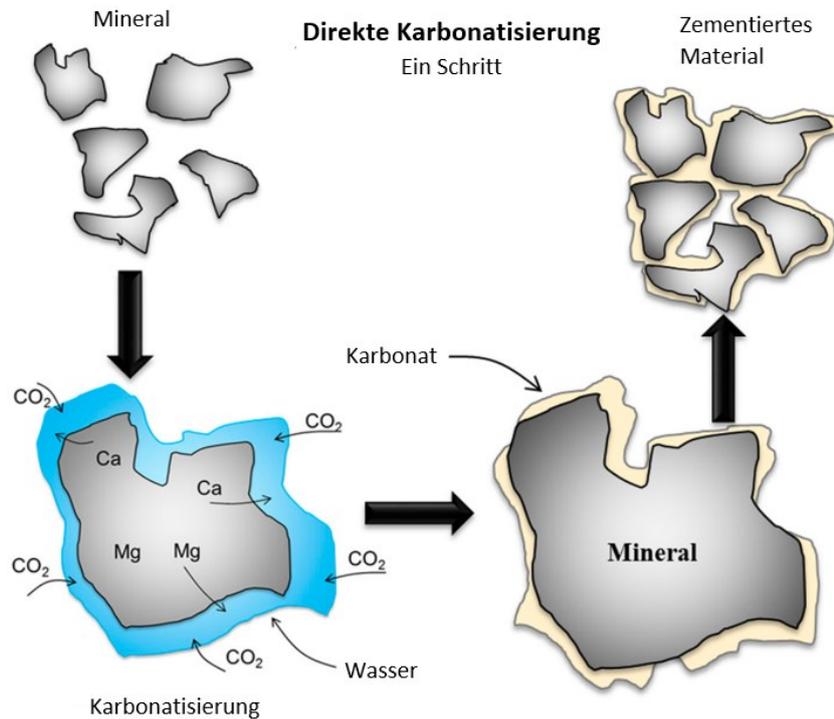


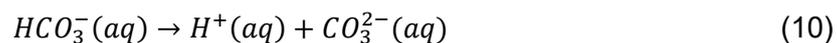
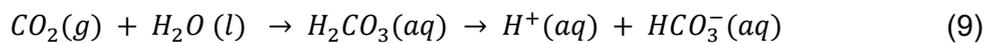
Abbildung 6: Mechanismus der direkten Karbonatisierung [29]

Der in Abbildung 6 dargestellte direkte Verfahrensweg stellt, durch die Bildung einer Karbonatschicht um das Mineral in nur einem Schritt, einen wesentlich einfacheren Weg der Sequestrierung dar. Dieser Prozess kann dabei entweder als Gas-Feststoff Reaktion oder über eine wässrige Phase durchgeführt werden, wobei ersterer aufgrund der exothermen Reaktion neben der Sequestrierung des Gases auch zur Dampferzeugung dienen kann. Die Reaktion erfordert eine genaue Einstellung der Parameter, so führt eine Temperatur- und Druckerhöhung zwar zu einer verbesserten Kinetik, jedoch verschiebt sich aufgrund der hohen Entropie des CO_2 das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte. Lackner et. al. beschreibt den optimale Temperaturbereich für die Sequestrierung in Silikatmineralien zwischen 170°C und 410°C . Der erhöhte Druck führt hingegen nach dem Gesetz von Le Chatelier zu einer vermehrten Produktbildung. Da die Gas-Feststoff Reaktion zumindest für Gesteinsmineralien sehr langsam abläuft, kommt die wässrige Karbonatisierung bevorzugt zur Anwendung. Diese gliedert sich in folgende Einzelschritte: [28–30, 32, 33]

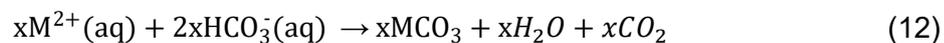
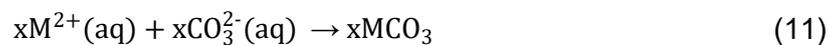
- In Lösung bringen der Metallionen wie Ca^{2+} und Mg^{2+}
- Lösen des CO_2 im Wasser
- Keimbildung und Ausfällung der Karbonate

Den reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellt hierbei das Lösen der Metallionen aus ihrer Matrix, dar. Als Möglichkeiten diesen zu beschleunigen sind die Aktivierung des Minerals oder die Anwendung von Katalysatoren oder Additiven zu nennen. Erstere erfolgt beispielsweise durch feine Mahlung oder thermischer Behandlung des zu lösenden Gutes. Eine Temperaturerhöhung wirkt sich ebenfalls positiv auf die Geschwindigkeit des Prozesses aus, wobei sie, wie bei der Gas-Feststoff Reaktion, unterhalb von 200°C bleiben sollte. [27, 28]

Das in Gleichung (9) und (10) dargestellte Lösen des Gases in der Flüssigkeit zeigt, dass sich zunächst Kohlensäure bildet, welche anschließend sowohl in Karbonat-, als auch Hydrogenkarbonationen dissoziiert. Die Entstehung Ersterer läuft vorrangig bei pH-Werten von rund 12 ab, wohingegen letztere bevorzugt in saurerer Umgebung von Werten zwischen 4 und 5,6 auftreten. [29]



Die Keimbildung bzw. Ausfällung der Karbonate läuft schließlich nach Gleichung (11) oder Gleichung (12) ab. [34]



x Stöchiometrischer Faktor

M.....Karbonatbildendes Metall

2.3.3 Mineralische Sequestrierung in Reststoffen

Im Zuge der Wertschöpfung werden in Industriebetrieben neben großen Mengen Kohlendioxids auch erhebliche Mengen an Reststoffen generiert. Diese haben hinsichtlich Sequestrierung den Vorteil gegenüber den Primärrohstoffen, dass sie meist günstig, bereits in verarbeitbarer Form und in der Nähe großer CO₂-Quellen anfallen. [35]

Wie bei der Karbonatbildung in natürlich vorkommenden Gesteinsmineralen hängt die Menge an speicherbarem CO₂ hauptsächlich vom Gehalt an Calcium und Magnesium im Reststoff ab. Neben dem reinen Gehalt an Erdalkalimetallen ist vor allem die Art der mineralischen Phasen im Speichermedium entscheidend. Die Literatur beschreibt hierfür große Mengen an freiem CaO und Ca(OH)₂ aufgrund der besseren Löslichkeit des Ca in wässriger Umgebung als ideal. [30]

Huijgen et. al teilt bei der Sequestrierung in Stahlwerksschlacken die Ca-Phasen nach ihrer Löslichkeit bei unterschiedlichen pH-Werten in drei Gruppen ein. Die erste Gruppe, welche sich bereits bei pH-Werten von 11,1-9,6 löst, karbonatisiert anschließend auch am effektivsten, gefolgt von Gruppe zwei, welche zwischen 9,6 und 5,1 eluiert wird. Fraktion 1 wird im Zuge dessen als reich an Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) beschrieben, wohingegen in der zweiten Klasse Calciumsilikate dominieren. Die dritte Gruppe stellt sich bei den gegebenen Bedingungen als praktisch unlöslich dar und nimmt somit nicht an der Reaktion teil. [35]

Neben der mineralogischen Zusammensetzung sind für die Sequestrierung vor allem folgende Einflussfaktoren zu nennen: [35]

- Reaktionszeit
- Temperatur
- Druck
- Korngröße der Partikel
- Feststoff/Flüssigkeit-Verhältnis
- Rührgeschwindigkeit

Hinsichtlich der Reaktionszeiten der Karbonatisierung finden sich in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben, deren Dauer zwischen 30 min [35] bei der Sequestrierung von Stahlwerksschlacken und mehreren Tagen [36] bei der Einspeicherung in Zementofenstaub variieren. Die Graphen der gebildeten Karbonatmenge über der Zeit weisen jedoch in einer Vielzahl der Fälle einen sehr ähnlichen Verlauf, mit einem steilen Anstieg zu Beginn, gefolgt von einem raschen Abflachen, auf. [27, 37–41]

Grundsätzlich führen eine Druck- und Temperaturerhöhung wie bereits in Punkt 2.3.2 erwähnt zu einer erhöhten Karbonatisierungsrate, verursachen jedoch auch einen höheren apparativen Aufwand. Bonenfant et. al untersuchte diesbezüglich die Sequestrierung in Stahlwerksschlacke und Rotschlamm unter Umgebungsbedingungen mittels Durchgasung einer Suspension mit einem $\text{CO}_2\text{-N}_2$ Gemisch. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 Tabelle 4 dargestellt. [37]

Hinsichtlich Korngrößen herrscht in der Literatur Konsens, wobei eine möglichst geringe Partikelgröße aufgrund der größeren Oberfläche und damit verbundenen Reaktivität als förderlich gilt. [30, 42] Yadav et. al hingegen berichtet von der Untersuchung dreier Rotschlammproben mit je 5 μm , 30 μm und 50 μm durchschnittlicher Partikelgröße von denen die größte Massenzunahme im Laufe der Sequestrierung jene Fraktion mit 30 μm verzeichnete. Dies führt er auf unterschiedliches Zerkleinerungsverhalten der verschiedenen Phasen des Reststoffes bei der Mahlung zurück. [39]

Damit die Karbonatisierungsreaktion optimal ablaufen kann, ist eine Einstellung des Feststoff-Flüssigkeit (F/S) Verhältnisses erforderlich, da zu viel Wasser die Diffusion von CO_2

in die Poren eines Festkörpers behindert. Das Porenwasser hydratisiert das Kohlendioxid und löst die Ca^{2+} -Ionen aus der festen Phase. Die Untergrenze stellt laut Sanna et. al eine Suspension aus einem Teil Feststoff zu zwei Teilen Flüssigkeit dar, da diese gerade noch pump- und rührbar ist. Der Großteil der in der Literatur untersuchten Verhältnisse liegt jedoch deutlich höher, wobei zumeist F/S 1/10 zur Anwendung kommt. [27, 35, 37–39, 41]

Um eine Bildung von Karbonathüllen um einzelne Partikel der zu sequestrierenden Suspension zu verhindern, ist das Rühren dieser obligatorisch. Außerdem führt die dadurch hervorgerufene Vermischung zu einer vermehrten Auflösung von Ca und Mg Ionen sowie zu einer verbesserten Diffusion des Gases in der Flüssigkeit. Huijgen et. al beschreibt hingegen einen geringen Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nicht das in Lösung gehen der Metallionen an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Feststoff, sondern die Diffusion derselben vom Inneren an die Oberfläche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. [27, 35]

Die nachfolgende Abbildung 7 zeigt Aufnahmen einer Rotschlammprobe mit einem Rasterelektronenmikroskop vor und nach der Karbonatbildung. Abbildung 8 veranschaulicht den Prozess bei einer Stahlwerksschlackenprobe, wobei Bild C ein Schliiffbild eines einzelnen in Harz gebetteten Partikels nach der Sequestrierung illustriert. Deutlich zu erkennen ist hierbei die dünne Karbonathülle um das einzelne Korn.

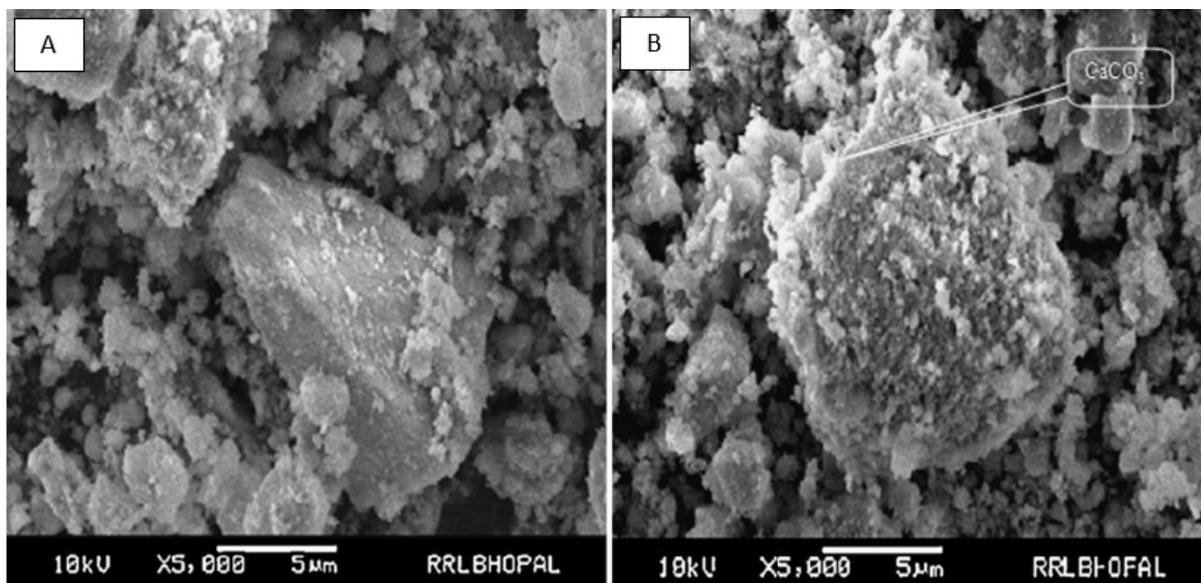


Abbildung 7: REM Aufnahme einer Rotschlammprobe vor (A) und nach (B) der Karbonatisierung [39]

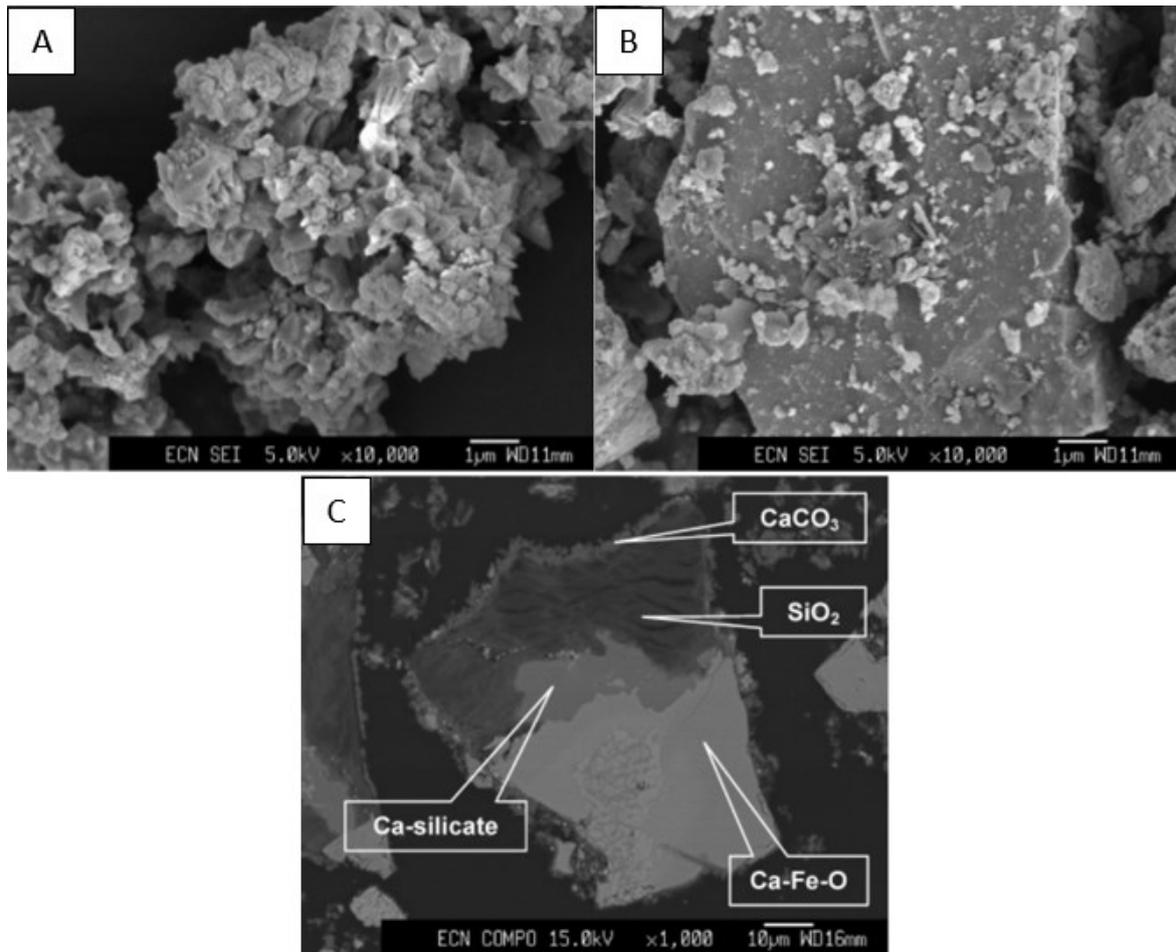


Abbildung 8: REM Aufnahme einer Stahlwerksschlackenprobe vor (A) und nach (B) der Karbonatisierung. (C) Schliffbild eines in Harz eingebetteten Einzelpartikels nach der Karbonatbildung. [35]

Tabelle 4 vergleicht in der Literatur beschriebene Ergebnisse von Sequestrierungsversuchen in ausgewählten industriellen Reststoffen hinsichtlich theoretischer und tatsächlicher Ausbeute, der Zusammensetzung der Abfallstoffe sowie den gewählten Prozessparametern. Sie stellt eine Erweiterung der Ausführungen in der Arbeit zur Evaluierung des Sequestrierungspotentials von CO₂ in Wälzschlacken aus dem Jahr 2021 dar. [43] Aufgrund der unterschiedlichen Herangehensweisen hinsichtlich Druck- bzw. Temperaturführung und Dauer der Tests ist ein direkter Vergleich der Ergebnisse nur bedingt möglich. Es zeigen sich jedoch beispielsweise an den Untersuchungen von Stahlwerksschlacken sowie von Rotschlammproben unter Umgebungsdruck geringere Ausbeute verglichen mit jenen unter erhöhtem Druck. [30]

Tabelle 4: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Sequestrierung mit ausgewählten Reststoffen

Reststoff	Parameter	Zusammensetzung [Gew-%]	Theoretische Ausbeute [kg CO ₂ /kg Reststoff]	Ergebnisse	Quelle
Stahlwerksschlacken	Direkt, 100 °C, 19 bar, 30 min	CaO 31,7 MgO 6,0	0,31	0,19 [kg CO ₂ /kg Reststoff]	[35]
	Direkt, Umgebungsbedingungen, 40 h	CaO 58,1 MgO 6,2	0,52	0,247 [kg CO ₂ /kg Reststoff]	[38]
	Indirekt, 80 °C, Umgebungsdruck, 2 h	CaO 44,5 MgO 7,6	0,43	0,16 [kg CO ₂ /kg Reststoff]	[44]
	Indirekt, 30 °C, Umgebungsdruck, 2h	CaO 45,9 MgO 3,7	0,40	0,09 [kg CO ₂ /kg Reststoff]	[45]
Abfälle aus der Zementherstellung	Direkt, 4 bar, 0,8 h	CaO 25,2 MgO 0,3	0,20	16,5 % Karbonatisierung	[46]
Zementofenstaub	Direkt, 2 bar, 72 h	CaO 46,2 MgO 1,5	0,38	26 % Karbonatisierung	[36]
	Direkt, Umgebungsbedingungen, 3,3 d	CaO 34,5 MgO 2,08	0,29	11,5 % Karbonatisierung	[47]
Asbest Rückstände	Direkt, 375 °C 0,1 MPa, 5 h	CaO 0,16 MgO 39,4	0,43	0,5 % Karbonatisierung	[48]
Nickel Rückstände	Indirekt, 30 °C, 40 min	CaO 3,4 MgO 21,8	0,43	94 % Karbonatumwandlung des Mg	[49–51]
Rotschlamm	Direkt, 3,5 bar, 12h	CaO 2,99 Na ₂ O 6,0	0,07	5,3 [g CO ₂ /100 g Reststoff]	[39]
	Direkt, 20 °C, Umgebungsdruck, 24 h	CaO 7,77 MgO 0,86	0,19	4,15 [g CO ₂ /100 g Reststoff]	[37]

61

Reststoff	Parameter	Zusammensetzung [Gew-%]	Theoretische Ausbeute [kg CO ₂ /kg Reststoff]	Ergebnisse	Quelle
Bodenaschen aus der Abfallverbrennung	Direkt, 17 bar, 3,5 h	CaO 16,3 MgO 2,6	0,16	3,2 % Massenzunahme	[40]
Flugaschen aus der Abfallverbrennung	Direkt, 3 bar, 3 h	CaO 36,268	0,28	7-10 % CO ₂ Aufnahme	[41]
Flugaschen aus der Kohleverbrennung	Direkt, 10 bar, 24 h	CaO 15,72 MgO 1,91	0,14	7,85 [g CO ₂ /100 g Reststoff]	[52]
Aschen von Schieferöl	Direkt	CaO 49,69 MgO 6,49	0,46	17-20 % Abgebundenes CO ₂	[53]
Abfälle aus der Papierindustrie	Direkt, 30 °C, 10 bar, 2 h	CaO 83,2 MgO 0,35	0,66	218 [kg CO ₂ /t Reststoff]	[54]

Der in Abbildung 4 in Kapitel 2.3 dargestellte Stofffluss der ex-situ Sequestrierung zeigt das Recycling des karbonatisierten Reststoffs beispielsweise im Straßenbau sowie dessen Verbringung auf Halde als weiterführende Schritte. Sowohl die Nutzung als sekundärer Rohstoff als auch die Deponierung unterliegen in Österreich strengen Auflagen. Die Recycling-Baustoffverordnung sowie die Deponieverordnung regeln neben einer Vielzahl abfallwirtschaftlicher Belangen auch die Grenzwerte der Eluierung von Schwermetallen. [55, 56]

Zhang et. al untersuchte diesbezüglich die Veränderung der Auslaugbarkeit von Chrom aus einer Mischung aus Elektrolichtbogenofen- und Konverterschlacke mittels direkter Gas-Feststoff Sequestrierung. Das Ergebnis zeigt eine Korrelation der Abnahme der Löslichkeit mit steigender CaCO_3 -Bildung, wobei eine Reduktion von mehr als 30 % bei einem Karbonatisierungsgrad von 8 % erreicht wird. [57]

Xu et. al beschreibt bei der Sequestrierung in einer Pfannenofenschlacke in wässrigem Milieu eine Reduktion der eluierten Mengen Zn und Pb von 2760 $\mu\text{g/l}$ bzw. 1460 $\mu\text{g/l}$ auf 0,11 $\mu\text{g/l}$ bzw. 0,56 $\mu\text{g/l}$. Die Karbonatisierung führte des Weiteren zu einer deutlich geringeren Löslichkeit von Cr, von 7,42 $\mu\text{g/l}$ vor dem Test, auf 0,87 $\mu\text{g/l}$ danach. Diese deutliche Absenkung ist auf folgende drei Mechanismen zurückzuführen: [58]

- Umwandlung von Schwermetallen in schwer lösliche Karbonate,
Pb(OH)₂ Löslichkeit: ($9,5 \cdot 10^{-5}$ g/l) → PbCO₃ Löslichkeit: ($1,6 \cdot 10^{-5}$ g/l)
- Verringerte Löslichkeit durch Absenkung des pH-Wertes
Minimale Auslaugung von Zn und Pb bei 8-9,5
- Ausbildung einer Karbonathülle um die Einzelpartikel
Unlösliche Oberflächenschicht verhindert die Eluierung

2.3.4 Sequestrierungspotential ausgewählter industrieller Reststoffe

Um das Sequestrierungspotential von Reststoffen abschätzen zu können, ist die Kenntnis von deren Zusammensetzung hinsichtlich des Gehaltes an karbonatisierbarem Ca und Mg, sowie deren Mengenströmen notwendig. Hierzu werden im folgenden ausgewählte Abfälle und Nebenprodukte der metallherstellenden Industrie untersucht. Die Berechnung folgt dabei den in den Gleichungen (13), (14) und (15) dargestellten Schritten.

$$m_R \cdot g_{CaO, MgO} = m_{CaO, MgO} \quad (13)$$

$$\frac{m_{CaO, MgO}}{M_{CaO, MgO}} = n_{CaO, MgO} = n_{CO_2} \quad (14)$$

$$m_{CO_2} = n_{CO_2} \cdot M_{CO_2} \quad (15)$$

$m_R, m_{CaO, MgO}, m_{CO_2}$... Reststoffmasse pro Jahr, Masse CaO oder MgO, Masse CO₂

$g_{CaO, MgO}$ Gehalt an Calcium- und Magnesiumoxid

$M_{CaO, MgO}, M_{CO_2}$... Molmasse CaO oder MgO, CO₂

$n_{CaO, MgO}, n_{CO_2}$ Stoffmenge CaO oder MgO, CO₂

Im Falle des Rotschlammes, welcher ein zu deponierendes Abfallprodukt der Aluminiumindustrie darstellt, finden sich in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben der Zusammensetzung. Laut Khairul et. al., Bonenfant et. al. sowie Snars et. al. bewegen sich die Massenanteile CaO in Rotschlamm weltweit zwischen 2 Gew-% und 8 Gew-% [59], wohingegen Wang et. al. von deutlich höheren Werten von bis zu 20,24 Gew-% in China berichtet. Aufgrund der großen Abweichung der Werte voneinander und der Tatsache, dass China mit 105 Mio. t (2018) [60] den mit Abstand größten Erzeuger von Rotschlamm darstellt, erfolgt die Berechnung der Potentiale getrennt. [37, 59–61]

Unter der Prämisse der vollständigen Karbonatisierung ergibt sich für China bei einem durchschnittlichen CaO Gehalt von 15,395 Gew-% [60] eine theoretische jährliche Speicherkapazität von 12,69 Mio. t CO₂. Bei der Kalkulation mit 1,4 t Rotschlamm [60] pro Tonne Primäraluminium, einer Produktion von 28,2 Mio. t [62] außerhalb Chinas und einem gemittelten Calciumoxidgehalt von 5 Gew-% sind 1,55 Mio. t Kohlendioxid sequestrierbar.

Neben Rotschlamm stellt auch Wälzschlacke, ein Reststoff aus der Aufbereitung von zinkhaltigen Stäuben aus der Stahlindustrie, eine potenzielle Kohlenstoffsенke dar. Die in der Literatur beschriebenen Gehalte an CaO liegen für saure Wälzschlacken bei etwa 8-9 Gew-%, jene für basische Schlacken bei 15-25 Gew-%. [63] Laut Grundisky et. al. wurden 2016 rund 3,4 Mio. t Elektrolichtbogenofenstaub dem Wälzprozess zugeführt, was bei einer Schlackenmenge von 650 kg/t Einsatzmaterial 2,125 Mio. t Reststoff bedeutet. Bei

der Berechnung mit einem mittleren Calciumoxidgehalt von 20 Gew-% ergeben sich nach obigen Gleichungen 0,33 Mio. t CO₂-Speicherkapazität. [63, 64]

Schlacke aus dem LD-Prozess stellt ein Nebenprodukt der Stahlindustrie dar und unterliegt als Sekundärrohstoff im Bauwesen, den Eluatgrenzwerten der Recycling-Baustoffverordnung. Eine Verbesserung der Auslaugbarkeit von Schwermetallen wie beispielsweise Chrom bei gleichzeitiger CO₂-Abbindung würde somit den Einsatzbereich der Schlacke erweitern. Laut Menad et. al liegen die Gehalte von CaO und MgO in der Schlacke bei 31-56 Gew-% bzw. 0,8-15 Gew-%. Bei einer Schlackenmenge von 100-200 kg pro Tonne Stahl [65, 66] ergeben sich weltweit etwa 160-240 Mt LD-Schlacke [67] jährlich. Berechnet man mit gemittelten Werten und geht wiederum von einer vollständigen Karbonatisierung aus, ließen sich darin 80,7 Mio. Tonnen Kohlendioxid sequestrieren. [56, 65, 67]

3 Experimentelle Untersuchungen

Ziel dieser Arbeit ist es die Eignung ausgewählter Reststoffe für die Sequestrierung in wässrigem Milieu abzuschätzen, wozu verschiedene synthetische und reale Schlacken hinsichtlich Menge an speicherbarem CO₂ bei variierenden Prozessparametern, deren Ausgasungsverhalten durch Zersetzung bei erhöhten Temperaturen, sowie das Eluatverhalten untersucht werden. Hierfür wird der Versuchsaufbau mit Auswerteeinheit für Tests bei Umgebungsbedingungen und dessen Betrieb nachfolgend beschrieben.

3.1 Versuchsaufbau

Um bestimmen zu können inwieweit sich Reststoffe dazu eignen CO₂ aufzunehmen muss zunächst eine geeignete Messmethode gefunden werden. Aufgrund der mit der Karbonatbildung einhergehenden Massenzunahme eines Feststoffes oder einer Suspension bietet sich hierfür eine gravimetrische Auswertung an. Um weitere Kenntnis zum Ablauf der Reaktion zu erhalten und verschiedene Prozessparameter variieren zu können, ist die Überwachung des pH-Wertes sowie eine Temperatur- und Rührwerkssteuerung notwendig. Hierzu wurde der in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellte Versuchsaufbau entworfen und gebaut:

Aus dem Gasreservoir strömt Kohlendioxid über die Zuleitung (1) in den Aufsatz einer Gaswaschflasche (2), von wo aus es fein dispergiert in die mit der Probensuspension gefüllten Dreihalsflasche (3) gelangt. Nach dem Durchströmen letzterer verlässt das Gas die Apparatur über den Auslassschlauch (4) in Richtung Abzug. Die Messung des pH-Wertes erfolgt über eine 250 mm pH-Elektrode (5), welche durch eine abgedichtete Kernschliff-Hülse (6), wie die Temperaturmesssonde (7), in das Probengefäß ragt. Die Regelung der Durchmischung der Suspension erfolgt über die Heiz- und Rührplatte (8), die auf der Waage (9) platziert ist. Um den Einfluss der schwingenden Zu- und Ableitungen zu minimieren, werden diese über zwei Halterungen (10) von der Messung entkoppelt. Die Einstellung der Gasmenge pro Minute ermöglicht der Durchflussmesser (11) und die Sicherheit gegen Leckagen gewährleistet ein CO₂-Warngerät (12). Die von der Waage und dem pH-Meter (13) ermittelten Daten werden über eine RS232- und eine USB-Schnittstelle in definierten Zeitabständen an den Auswertecomputer übertragen.



Abbildung 9: Detailansicht der Sequestrierungseinheit

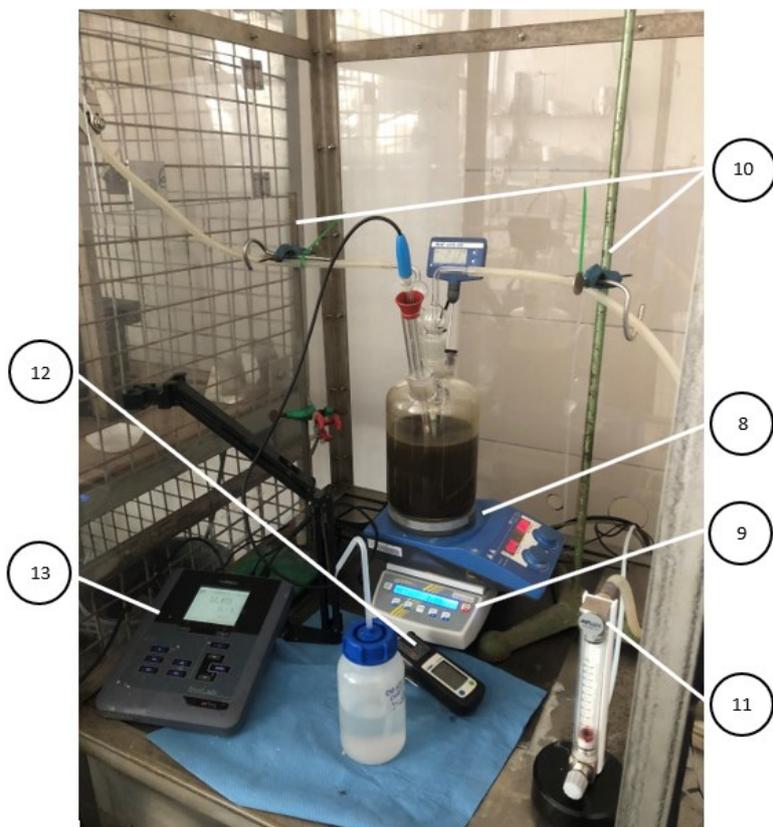


Abbildung 10: Gesamtaufbau der Sequestrierungseinheit

Um die Versuchsanlage bestmöglich von äußeren Einflüssen wie Vibrationen zu schützen, befindet sich der Aufbau in einem Versuchsschrank mit Acrylglaswänden. Das Gasreservoir stellt eine 50 bar 200 l CO₂ Flasche dar, welche mittels eines Druckminderers 3 bar Systemdruck gewährleistet. Um möglichst kleine Kohlendioxid Bläschen in das Probengefäß einzuleiten, kommt ein spezieller Anbau für den Waschflaschen-Aufsatz zur Anwendung. Dieser verfügt über eine Krümmung, um das Gas an der Gefäßwand und damit an der größtmöglichen Strömung durch das Rührwerk einzudüsen. Des Weiteren wird durch zwei verjüngte Öffnungen am Gasauslass eine Vielzahl feinsten Blasen gewährleistet. Der maximale Gasdurchfluss beschränkt sich auf 6 l/min, da sich in der Apparatur andernfalls ein Überdruck bildet, der Undichtigkeiten an den Einsätzen der Dreihalsflasche verursacht. Zwei Kondensationskugeln vor der Abgasleitung vermindern ein Austragen von feinsten Tröpfchen der Probensuspension, wodurch eine genauere gravimetrische Messung ermöglicht wird.

3.2 Auswerteeinheit und Programmierung

Wie bereits in Punkt 3.1 erwähnt werden die Messdaten der Masse und des pH-Wertes an einen Computer übertragen, welcher die Signale verarbeitet. Die gravimetrischen Werte gelangen alle zwei Zehntelsekunden als analoges Acht-Bit Signal über eine RS232-, jene des pH-Wertes alle fünf Sekunden über eine USB-Schnittstelle zum Rechner. Um die Messpunkte als Funktion der Zeit darzustellen, erfolgt eine Auswertung mittels eines Python-Programmes [68] auf dessen Inhalt im Folgenden näher eingegangen wird.

Zur Erfassung der Signale der beiden Messgeräte kommt ein Datenlogger zum Einsatz, welcher diese als Textdatei (comma separated values (csv)) in Echtzeit speichert. Mit Hilfe der Python-Bibliothek „pandas“ [69] werden die Daten eingelesen, formatiert und durch zwei Quantilen von unnatürlichen Peaks befreit. Die Durchführung von Tastversuchen zeigte, dass trotz der in Punkt 3.1 erwähnten Kondensatoren ein Austrag an Flüssigkeit aus der Apparatur stattfindet. Um dennoch Tests durchführen zu können erfolgt eine Korrektur der gravimetrischen Daten der Proben über eine Blindwertbestimmung, deren Ergebnis über die Software von allen Messungen subtrahiert wird. Weiters zeigten die ersten Untersuchungen, dass die Drehbewegung des Rührknöchens der Magnetührplatte an der Waage Schwingungen verursacht, welche jedoch symmetrisch um den eigentlichen Messwert verlaufen. Abbildung 11 zeigt beispielhaft eine Aufnahme eines gravimetrischen Signals, wobei die tatsächlich eingelesenen Werte in blau und die rechnerisch korrigierten Daten in schwarz dargestellt sind.

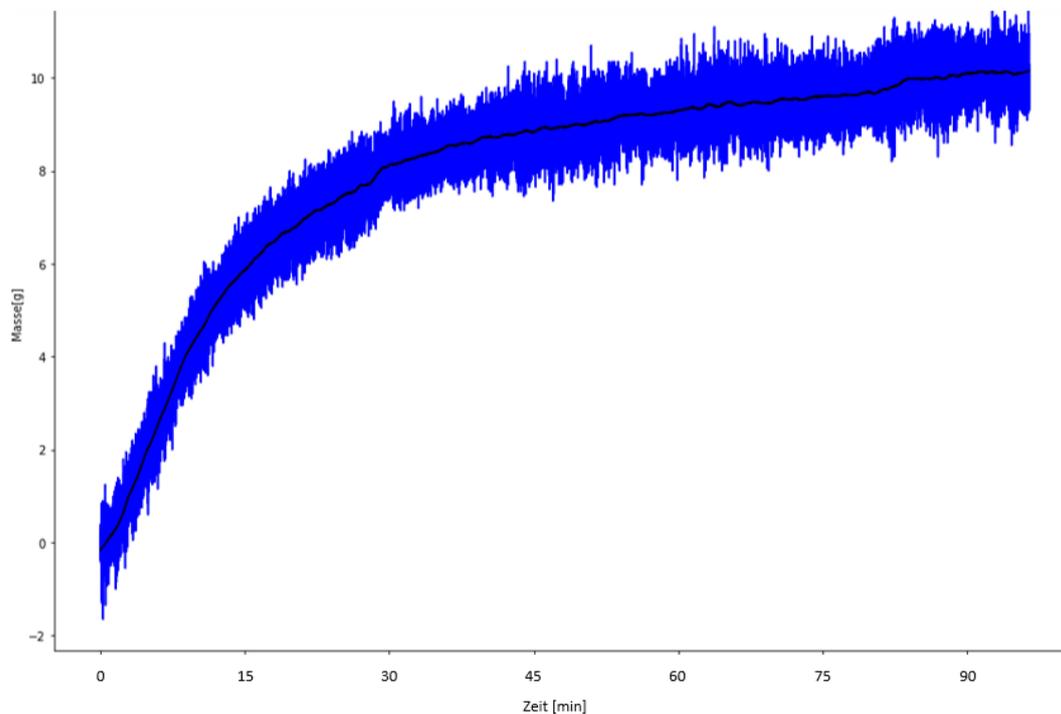


Abbildung 11: Schwingung der aufgenommenen Massenwerte (blau) um das gefilterte Signal (schwarz) eines Sequestrierungsversuches

Die Glättung des Signals erfolgt über die „savgol_filter“-Funktion der „scipy“-Bibliothek [70] in Python, welcher der Savitzky-Golay-Filter zu Grunde liegt. Dieser verarbeitet die Messpunkte mithilfe einer polynomialen Regression, wodurch im Gegensatz zu einer einfachen Mittelwertbildung auch hohe Frequenzen bzw. Spitzen berücksichtigt werden. Ein Polynom dritten Grades führt für die Auswertung zu einem ausreichenden Ergebnis.

3.3 Versuchsvorbereitung und Probenherstellung

Um möglichst viele Aussagen über das Verhalten von Reststoffen bei der Sequestrierung treffen zu können, ist die Erstellung eines Versuchsplans mit definierter Vorgehensweise von Nöten. Im Laufe der Tests werden neben der Auswirkung einer variierenden Zusammensetzung und Korngröße der Proben auch der Einfluss der Prozesstemperatur bei der Speicherung in einer Suspension unter Umgebungsbedingungen betrachtet. Die Untersuchungen teilen sich in folgende Aufgabengebiete:

- Blindwertmessungen
- Sequestrierung in den Reinstoff suspension von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- Sequestrierung in Suspensionen synthetisch hergestellter Schlacken mit variierender Zusammensetzung, Korngröße und Prozesstemperatur
- Sequestrierung in Suspensionen ausgewählter LD-Schlacken
- Sequestrierung in Suspension ausgewählter Wälzschlacken

3.3.1 Blindwertbestimmung

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erläutert löst sich CO_2 in Wasser unter der Bildung von Kohlensäure, welche anschließend weiter dissoziiert. Dies führt dazu, dass das Wasser im Reaktionsgefäß auch ohne Probenmaterial eine gewisse Menge an Kohlendioxid speichert und an Masse zunimmt. Darüber hinaus werden im Laufe des Versuchs durch den Gasfluss feinste H_2O Tröpfchen aus der Apparatur ausgetragen, was eine kontinuierliche Gewichtsabnahme auf der Waage zur Folge hat. Dies ist auf zwei Mechanismen zurückzuführen: Zum einen werden durch das Aufsteigen und Platzen der CO_2 Bläschen an der Wasseroberfläche feinste Tröpfchen mit dem Abgasstrom mitgerissen, zum anderen wirken die CO_2 -Blasen - weil der Dampfdruck des Wassers innerhalb nahezu null ist - als Spülgas. Um den Einfluss des Wassers von den Untersuchungen der Probenstoffe zu entkoppeln ist daher die Durchführung einer Blindwertmessung erforderlich. Hierzu werden 1200 ml deionisiertes H_2O unter denselben Versuchsbedingungen wie die Probensuspensionen sequestriert. Da eine höhere Prozesstemperatur auch zu einem vermehrten Austrag führt, erfolgt eine zweite Blindwertbestimmung für die Tests unter Wärmezufuhr. Die Daten der Probensuspension werden um den Blindwert, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, korrigiert.

3.3.2 Sequestrierung in Reinstoffsuspension

Als Tast- und Vergleichswerte hinsichtlich Kohlendioxidaufnahme kommen die Reinstoffe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zur Anwendung. Die Suspensionen mit je 60 g Pulver und 1200 ml deionisiertem Wasser werden anschließend bis zum Erreichen eines stagnierenden Massenwertes oder maximal 2 h sequestriert.

3.3.3 Sequestrierung in den Suspensionen synthetisch hergestellter Schlacken

Um den Einfluss der Variation ausgewählter Parameter auf den Sequestrierungserfolg zu bestimmen, werden vier synthetische Schlacken mit unterschiedlichen Gehalten der Schlackenbildner CaO , MgO , SiO_2 und Fe_2O_3 erschmolzen. Nachfolgende Tabelle 5 veranschaulicht die Zusammensetzung der Schmelzen, sowie deren Basizität B_3 . Letztere berechnet sich nach Gleichung (16).

$$B_3 = \frac{g_{CaO} + g_{MgO}}{g_{SiO_2}} \quad (16)$$

g_{CaO} Gehalt CaO

g_{MgO} Gehalt MgO

g_{SiO_2} Gehalt SiO_2

Tabelle 5: Zusammensetzung der Schmelzen der synthetischen Schlacken

Schlacke	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Basizität B ₃
	[Gew.-%]				
S1	45	35	20	0	1,29
S2	45	35	10	10	1,57
S3	30	30	40	0	1,00
S4	30	30	20	20	1,67

Neben der Zusammensetzung erfolgt eine Untersuchung des Einflusses der Korngröße auf die Speicherkapazität. Hierzu werden die vier Schlacken durch eine Scheibenschwingmühle mit anschließender Klassierung in zwei Korngrößenklassen, 0-250 µm und 250-500 µm, unterteilt. Die Auswirkung einer Temperaturerhöhung lässt sich durch eine Erwärmung der Suspension auf 40 °C mit Hilfe der Heiz- und Rührplatte verwirklichen, womit sich in Summe zwölf Einzelversuche ergeben. Für die Versuchsreihe werden, wie bei den Reinstoffen 60 g Schlacke in 1,2 l deionisiertem Wasser suspendiert, wobei sich jedoch die Versuchsdauer auf 90 min beschränkt. Tabelle 6 fasst die Spezifikationen der Tests zusammen.

Tabelle 6: Darstellung des Versuchsplans für die Sequestrierung von synthetischen Schlacken mit variierenden Prozessparametern

Schlacke	Korngröße [µm]	Temperatur [°C]	Zusammensetzung
S1-F	0-250	20	S1
S1-G	250-500	20	S1
S1-FT	0-250	40	S1
S2-F	0-250	20	S2
S2-G	250-500	20	S2
S2-FT	0-250	40	S2
S3-F	0-250	20	S3
S3-G	250-500	20	S3
S3-FT	0-250	40	S3
S4-F	0-250	20	S4
S4-G	250-500	20	S4
S4-FT	0-250	40	S4

3.3.4 Sequestrierung in Suspensionen ausgewählter LD-Schlacken

Im Rahmen der Versuchsreihe werden neben synthetischen auch reale Reststoffe untersucht. Diesbezüglich kommen vier Schlacken aus dem Linz-Donawitz Konverterprozess der Stahlerzeugung, mit den in Tabelle 7 dargestellten Zusammensetzungen und Basizitäten, zum Einsatz. Die Herstellung der Suspensionen erfolgt wiederum durch Zerkleinerung und Klassierung auf 0-250 µm Partikelgröße und Aufschlämmung von 60 g Probenmaterial mit 1,2 l deionisiertem Wasser. Wie zuvor beschränkt sich die Versuchsdauer auf 1,5 h wobei mit dem maximalen Gasdurchfluss von 6 l/min sequestriert wird.

Tabelle 7: Zusammensetzung der untersuchten LD-Schlacken

Bestandteil	LD-1	LD-2	LD-3	LD-4
	Gew-%			
S	0,05	<0,03	0,04	0,035
Al ₂ O ₃	2,1	4,0	1,0	1,3
CaO	37,6	24,3	49,5	36,4
Cr ₂ O ₃	0,48	0,44	0,18	0,32
MgO	7,6	5,5	10,6	8,4
MnO	6,8	7,0	8,5	7,4
SiO ₂	13,3	11,1	11,0	13,5
TiO ₂	0,27	0,15	0,51	0,37
P	0,38	0,32	0,52	0,44
Fe ²⁺	17,7	31,9	12,5	14,6
Fe ³⁺	6,3	4,2	2,6	7,1
Fe met	0,36	0,47	0,77	0,39
Basizität B ₃	3,39	2,68	5,46	3,32

3.3.5 Sequestrierung in Suspensionen ausgewählter Wälzschlacken

Wie bereits in Kapitel 2.3.4 beschrieben bieten Schlacken aus der Aufbereitung von zinkhaltigen Stahlwerksstäuben im Wälzrohr großes Potential für die CO₂ Speicherung, weswegen in der Versuchsreihe auch drei Wälzschlacken unterschiedlicher Herkunft untersucht werden. Die Vorbereitung und Beprobung der Reststoffe, deren elementare Zusammensetzung in Tabelle 8 veranschaulicht ist, findet auf gleiche Weise wie in Punkt 3.3.4 statt. Unter der Annahme, dass sowohl Ca als auch Mg vollkommen als Oxide und das gesamte Si als Silikat vorliegen wird auch die Basizität B₃ ermittelt. Im Zuge aller zuvor genannten Tests erfolgt eine Kalibrierung der ph-Elektrode im basischen Bereich, um ein möglichst genaues Ergebnis zu erhalten. Außerdem kommt in jeglichen Experimenten eine konstante Rührwerksgeschwindigkeit von 300 Umdrehungen pro Minute zum Einsatz.

Tabelle 8: Elementare Zusammensetzung der untersuchten Wälzschlacke

Bestandteil	[Gew.-%]		
	W-1	W-2	W-3
O	31,14	33,11	34,44
Na	-	1,37	-
Mg	1,26	1,05	1,38
Al	1,71	1,37	1,48
Si	4,26	3,71	5,11
S	2,82	2,5	2,69
Cl	-	1,27	-
Ca	15,88	20,45	17,96
Cr	0,76	-	1,71
Mn	3,27	3,76	4,36
Fe	34,01	27,77	23,91
Zn	4,88	3,84	6,55
In	-	0,48	-
Cu	-	-	0,84
Basizität B ₃	2,68	3,86	2,52

3.3.6 Untersuchungen mittels Thermogravimetrie

Um die Freisetzung von CO₂ durch Zersetzung der sequestrierten Proben zu untersuchen, kommt eine Thermogravimetrie (TG) Analyse zum Einsatz. Im Zuge dessen werden die Schlacken nach den Versuchen durch Sedimentation aus den Suspensionen abgetrennt und anschließend unter Raumtemperatur getrocknet. Nach der Einwaage erfolgt ein Aufheizen auf 1400 K mit einer Heizrate von 20 K/min und eine gleichzeitige Aufzeichnung einer gleichzeitigen Aufzeichnung des Massenverlustes.

3.3.7 Untersuchungen der Langzeitstabilität

Die Stabilität der im Zuge der Sequestrierung gebildeten Karbonate stellt eine fundamentale Grundlage für die mineralische Karbonatisierung in Reststoffen dar. Um ein mögliches Ausgasen des CO₂ messbar zu machen, werden alle Proben nach Einspeicherung wie in Punkt 3.3.6 getrocknet, gewogen und anschließend bei Raumtemperatur in einem offenen Gefäß gelagert. Eine erneute gravimetrische Analyse erfolgt nach einem Zeitintervall von 100 Tagen, wodurch Aussagen zur Langzeitabbildung ableitbar sind.

3.3.8 Untersuchung des Eluatverhaltens

Um den im Literaturteil in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Einfluss der Karbonatbildung auf das Eluatverhalten von Reststoffen zu analysieren, erfolgt eine Untersuchung der Schlackenproben LD-2 und LD-3. Im Zuge dessen wird der Gehalt an auslaugbarem Cr und Mn vor und nach der Sequestrierung nach ÖNORM EN ISO 17294- 2:2017-01 bestimmt und gegenübergestellt. Die Massenbilanz vervollständigt sich durch die Auswertung der Konzentrationen der beiden Metalle in der Suspensionsflüssigkeit nach den Versuchen, welche ebenfalls obiger Norm unterliegt.

4 Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der in Punkt 3.3 erläuterten Versuche dargelegt und gegenübergestellt.

4.1 Blindwertbestimmung

Die Messungen der Zu- bzw. Abnahmen der Masse in reinem deionisiertem Wasser zeigen die in Abbildung 12, jene der pH-Werte die in Abbildung 13 dargestellten Verläufe, wobei in blau die Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen und in grün jene bei Temperaturerhöhung auf 40 °C dargestellt ist. Die Detailansicht der ersten 20 min der in Abbildung 14 dargestellten Versuche verdeutlicht, dass die Masse zu Beginn schnell zunimmt, ehe sie einem degressiven Trend folgt. Außerdem ist ersichtlich, dass es unter erhöhten Prozess Temperaturen zu einem vermehrten Austrag von H₂O durch den Gasstrom kommt, weswegen die grüne Linie klar steiler abfällt als die blaue. Diesem Austrag liegt auch die kürzere Versuchszeit von 60 min zugrunde, da Ansammlungen von Wasser in der Abgasleitung einen Austritt des Kohlendioxids aus der Apparatur zur Folge hatten und der Versuch gestoppt werden musste.

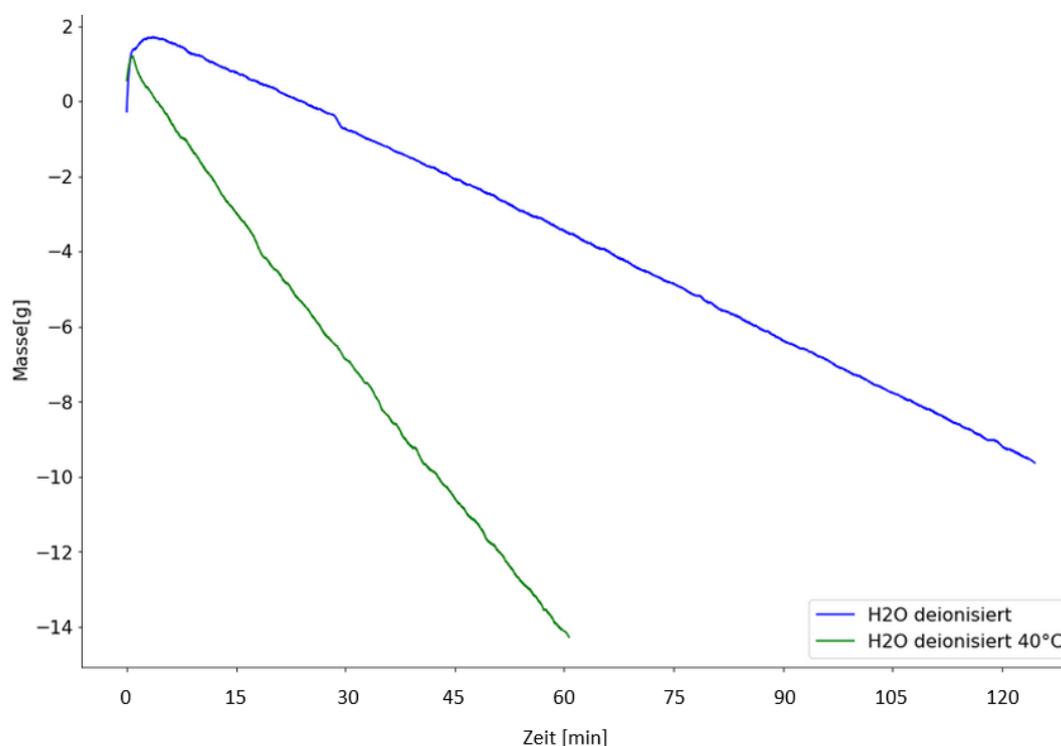


Abbildung 12: Massenwerte während der Blindwertbestimmung unter Umgebungsbedingungen (blau) sowie unter erhöhter Temperatur von 40 °C (grün)

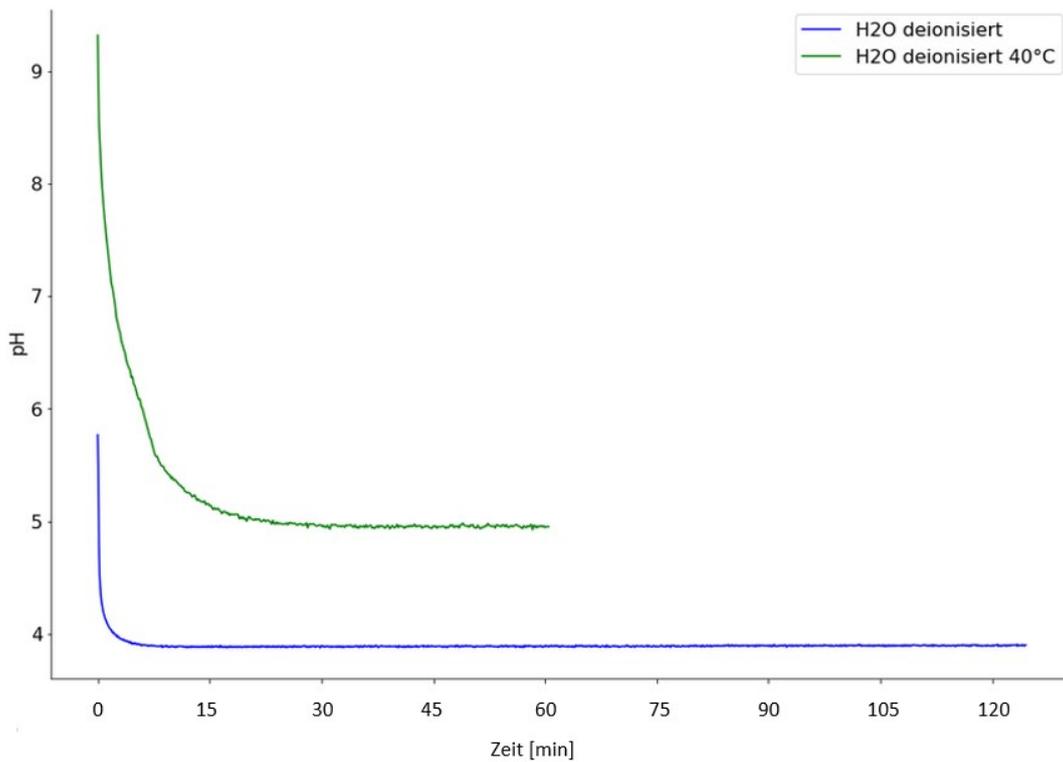


Abbildung 13: pH-Werte während der Blindwertbestimmung unter Umgebungsbedingungen (blau) sowie unter erhöhter Temperatur von 40 °C (grün)

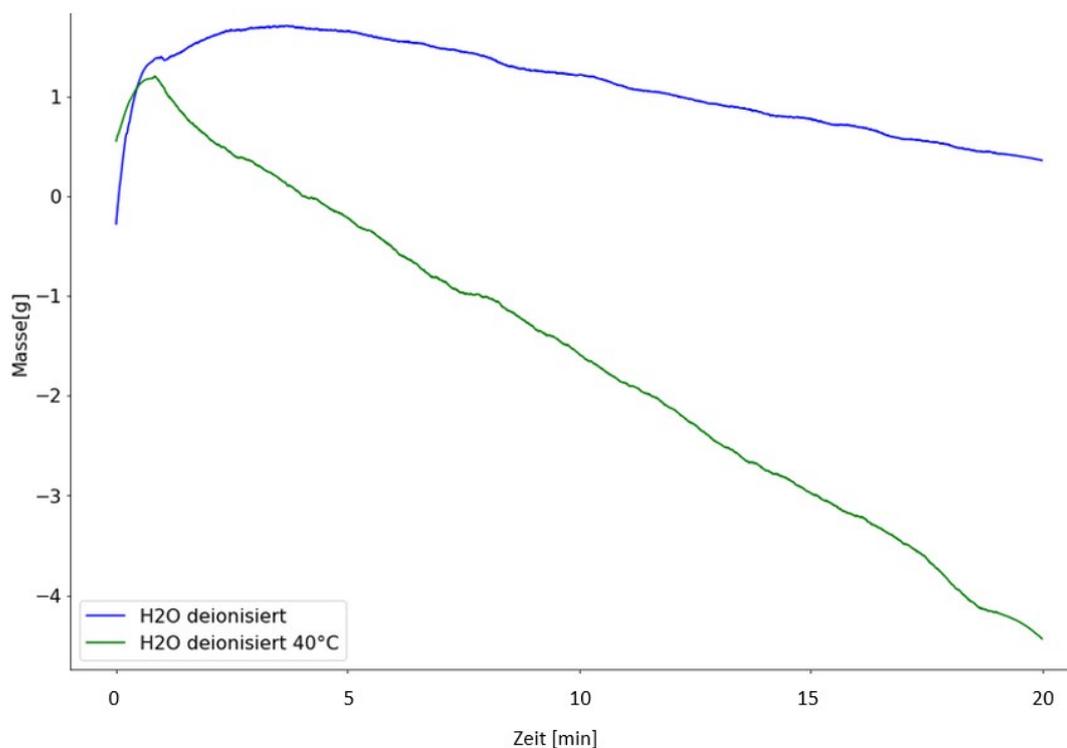


Abbildung 14: Detailansicht der ersten 20 min der Massenwerte während der Blindwertbestimmung unter Umgebungsbedingungen (blau) sowie unter erhöhter Temperatur von 40 °C (grün)

Die pH-Werte beider Blindwertbestimmungen weisen eine starke Degression innerhalb der ersten Minuten mit einer Stabilisierung über die restliche Versuchsdauer auf, wobei zu

erkennen ist, dass das Wasser unter Umgebungsbedingungen deutlich saurer ist, als das auf 40 °C erwärmte. Die Gleichgewichtskonstante für die Eigendissoziation von H_2O steigt, aufgrund der Endothermie der Reaktion, mit der Temperatur, was mit einem Absinken des pH-Werts in der 40 °C Probe einhergeht. Aufgrund der geringeren Löslichkeit des Kohlendioxids bei erhöhten Temperaturen liegt dieser jedoch über jenem des Wassers bei Raumtemperatur.

4.2 Reinstoffsuspensionen

Um den Erfolg der Untersuchungen zu bewerten, ist ein Vergleich der Messergebnisse mit der maximal stöchiometrisch aufnehmbaren Kohlendioxidmenge nötig. Für die Suspension mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ergibt sich bei einer Einwaage von 60 g nach den Gleichungen (14) und (15) eine theoretisch speicherbare CO_2 Masse von 35,64 g, jene für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ liegt bei 45,29 g. Dies bedeutet eine maximale Zunahme von 59,4 Gew-% bzw. 75,48 Gew-%. Die experimentell ermittelten gravimetrischen Werte sind in Abbildung 15 und die zugehörigen pH-Verläufe in Abbildung 16 illustriert.

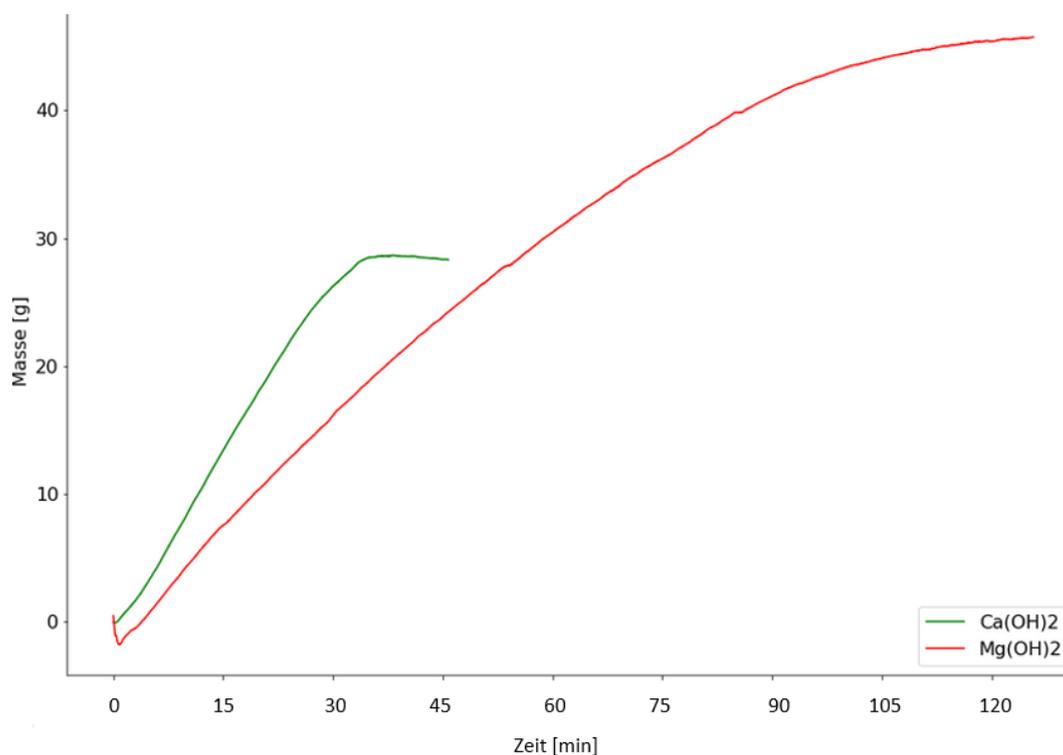


Abbildung 15: Massenwerte während der Sequestrierung der Reinstoffsuspensionen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (grün) und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (rot)

Die in grün dargestellte Linie stellt den Verlauf der Speicherung des Gases in der Suspension mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dar. Wie zu erkennen ist erreicht die Masse ihr Maximum bereits nach 38 min und zeigt im Anschluss wieder einen leicht degressiven Trend, der auf die

Blindwertkorrektur zurückzuführen ist. Nach den in Kapitel 3.3.2 definierten Rahmenbedingungen endet der Test an dieser Stelle. Das Gewicht der Suspension mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hingegen steigt bis zur maximalen Versuchsdauer von 2 h an, wobei sich ein Abflachen ab 60 min zeigt. Aus den unterschiedlichen Steigungen geht hervor, dass die Karbonatisierung der Ca^{2+} -Ionen schneller vonstatten geht als jene der Mg^{2+} -Ionen. Die Höchstwerte für die Suspensionen liegen bei 28,65 g für Calcium und 45,44 g für Magnesium, was eine Ausbeute von 80,4 Gew-% bzw. 100,3 Gew-% bedeutet. Die Verläufe der pH-Werte der beiden Proben unterscheiden sich stark voneinander, wobei die Ca-haltige Suspension einen rapiden Abfall mit Erreichen der maximalen Masse verzeichnet wohingegen die Acidität der Mg-haltigen Suspension nahezu kontinuierlich zunimmt.

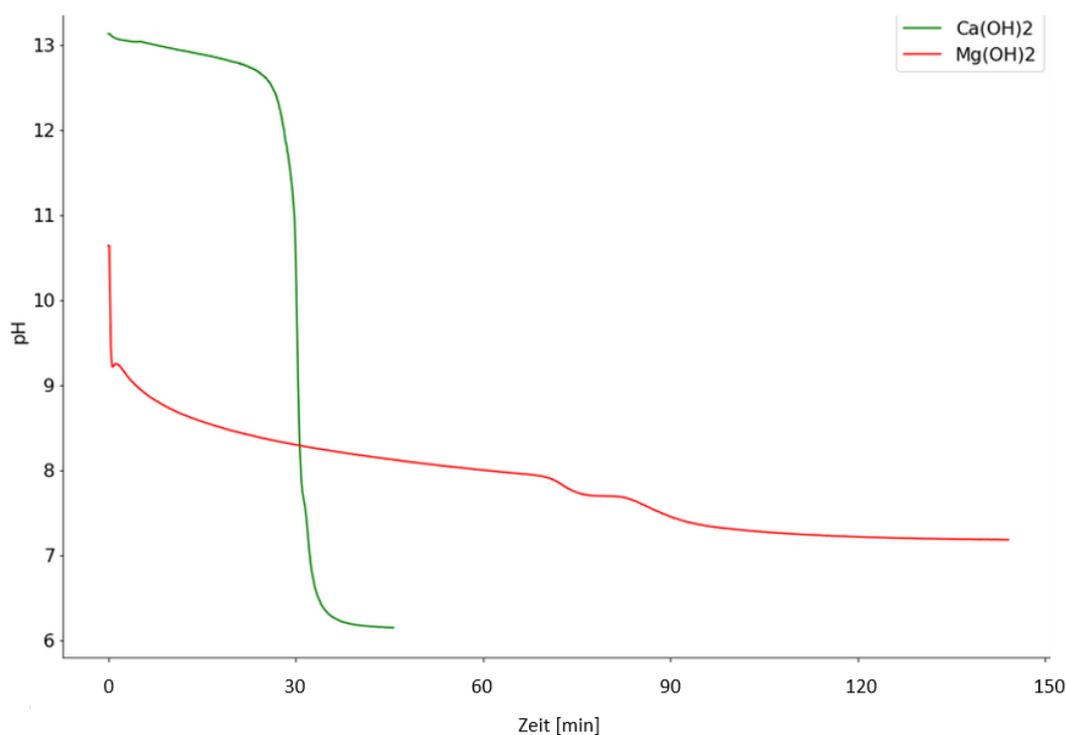


Abbildung 16: pH-Werte während der Sequestrierung der Reinstoffsuspensionen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (grün) und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (rot)

4.3 Suspensionen synthetischer Schlacken

Die Betrachtung der Versuche der synthetischen Schlacken S1-S4 erfolgt gegliedert nach den Prozessparametern. Alle nachfolgenden Plots der Massenzunahmen werden, aufgrund der besseren Vergleichbarkeit als Relativwerte bezogen auf die Einwaage (60 g) angegeben.

4.3.1 Korngrößen 0-250 μm

Um die Auswirkung der Korngröße und der Prozesstemperatur abzuschätzen, ist eine Referenzprobe notwendig, weswegen in Abbildung 17 und Abbildung 18 die gravimetrischen sowie pH-Werte der Schlacken S1-S4 in der Korngrößenklasse 0-250 μm dargestellt sind.

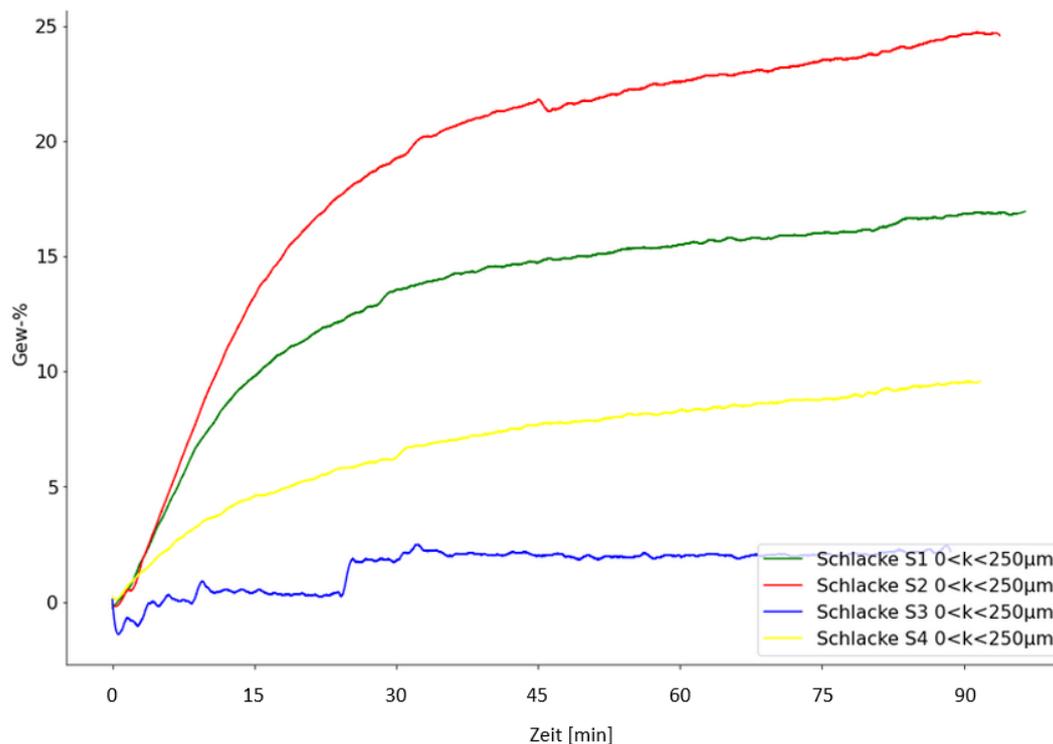


Abbildung 17: Massenwerte während der Sequestrierung der Suspensionen der Schlacken S1-S4 unter Umgebungsbedingungen im Korngrößenbereich von 0-250 µm.

Die Verläufe der Massenwerte der Schlacken S1, S2 und S4 ähneln jenen der Sequestrierung in den Reinstoffsuspensionen, wobei die Zunahme bei S2 am stärksten ausfällt. S3 hingegen weist nicht nur keine signifikante Zunahme, sondern auch die geringste Basizität der vier Proben auf. Durch die minimale Veränderung wirkt sich die in Kapitel 3.2 beschriebene Schwingung stärker aus, wodurch die gefilterte blaue Linie keinen gleichmäßigen Fortgang verzeichnet. Die pH-Werte der Suspensionen zeigen für alle Tests eine rasche Abnahme innerhalb der ersten Minuten, wobei eine stärkere Gewichtszunahme diese zu verzögern scheint. Der pH-Wert pendelt sich schließlich bei Werten zwischen 6 und 7 ein, was unter den Ergebnissen der Blindwertmessung liegt. Dies ist auf eine Erwärmung des aufgeschlammten Materials durch die exotherme Karbonatisierungsreaktion zurückzuführen, die wiederum zu einer verminderten Löslichkeit des Kohlendioxids zur Folge hat.

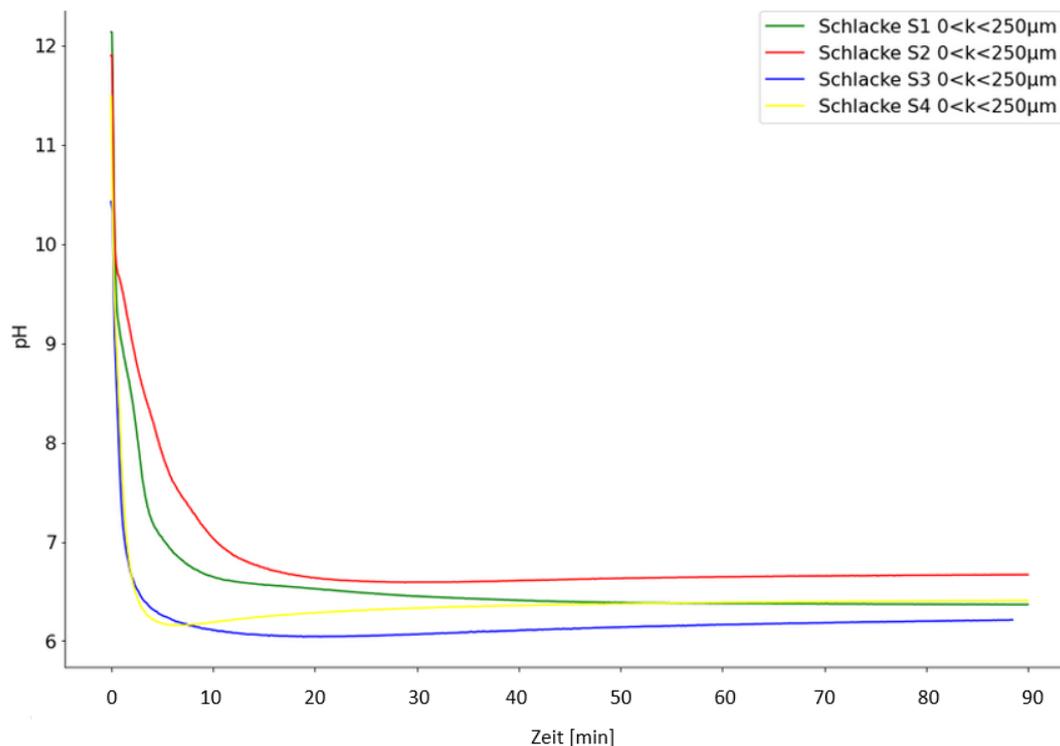


Abbildung 18: pH-Werte während der Sequestrierung der Suspensionen der Schlacken S1-S4 unter Umgebungsbedingungen im Korngrößenbereich von 0-250 μm .

4.3.2 Korngrößen 250-500 μm

Die Untersuchungen der Suspensionen der Schlacken mit einer Korngröße von 250-500 μm in Abbildung 19 und Abbildung 20 verdeutlichen eine stark verringerte Sequestrierfähigkeit bei größeren Partikeln. Außerdem scheinen die gröbereren Körner die durch das Rührwerk hervorgerufenen Schwingungen weiter zu verstärken, weswegen sich die Verläufe der Massen wesentlich unruhiger darstellen. Dies ist auf deren schnelleres Sedimentieren im Reaktionsgefäß zurückzuführen, wodurch sich Schlackenansammlungen bilden, die immer wieder den Rührknochen behindern. Dieser bewegt sich dadurch nicht nur rotativ, sondern auch translativ in der Dreihalsflasche, was unregelmäßig starke Ausschläge auf der Waage zur Folge hat. Die blaue Linie der Probe S3 zeigt außerdem zwei signifikante Sprünge, welche auf minimale Erschütterungen der Apparatur zurückzuführen sein könnten. Die pH-Werte dieser Versuche ähneln jenen der Tests mit den Suspensionen der feineren Partikel, mit dem Unterschied, dass vor allem bei S3 und S4 der pH-Wert nach dem Maximum wieder abnimmt. Allgemein sind die pH-Werte am Ende der Messung niedriger als jene in Punkt 4.3.1, was wiederum durch niedrigere Wärmeentwicklung infolge geringerer Karbonatisierung zu erklären ist.

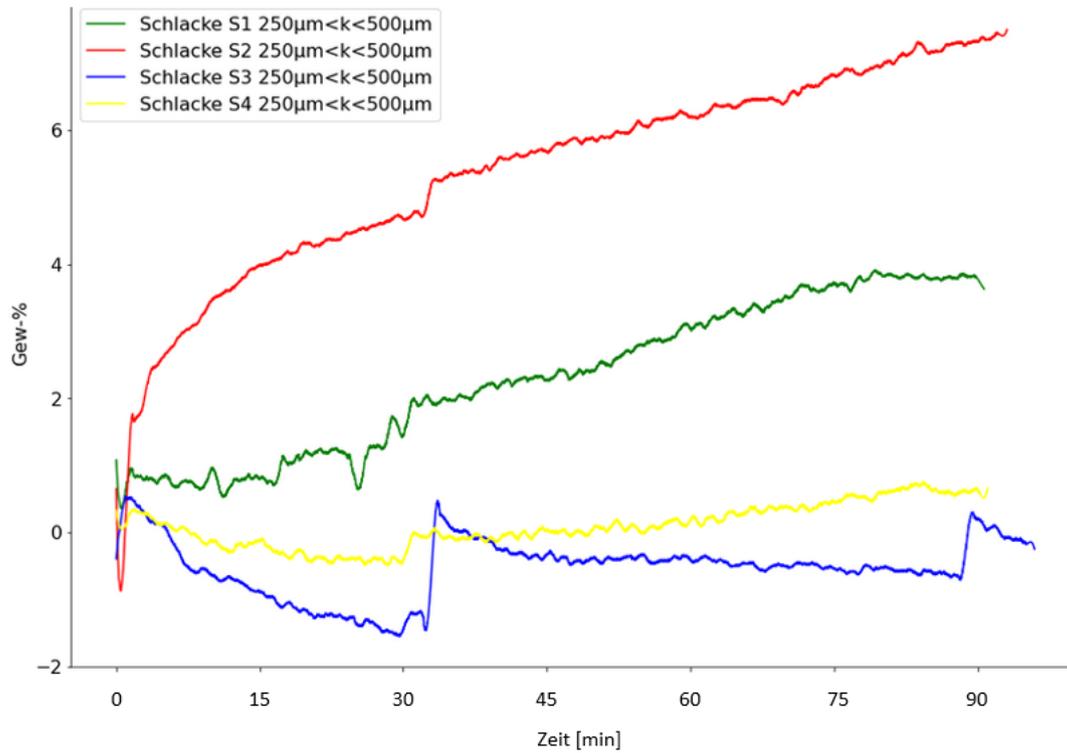


Abbildung 19: Massenwerte während der Sequestrierung der Suspensionen der Schlacken S1-S4 unter Umgebungsbedingungen im Korngrößenbereich von 250-500 μm .

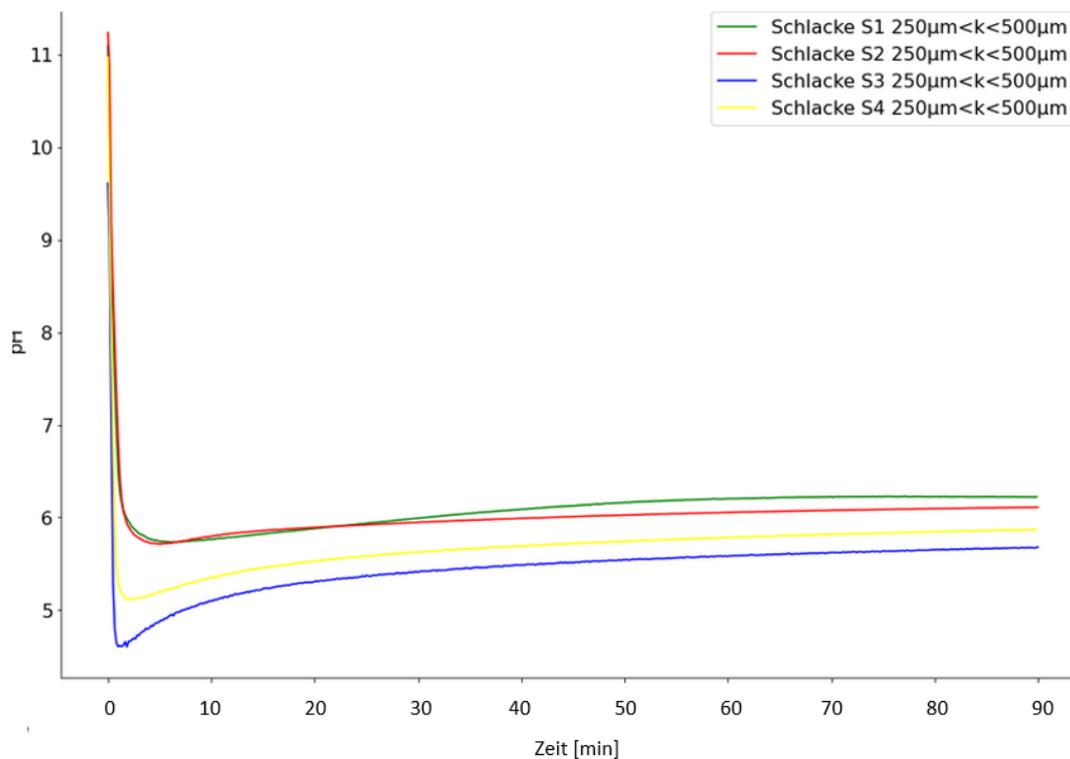


Abbildung 20: pH-Werte während der Sequestrierung der Suspensionen der Schlacken S1-S4 unter Umgebungsbedingungen im Korngrößenbereich von 250-500 μm .

4.3.3 Korngrößen 0-250 µm mit Temperaturerhöhung auf 40 °C

Im Zuge der Messungen mit erhöhter Prozesstemperatur kam es, wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, auch bei den Versuchen mit den Suspensionen zu einem verstärkten Austrag von Wasser. Dieses führte zu einer Verengung in der Abgasleitung, wodurch in der Dreihalsflasche ein Überdruck entstand, der schließlich den Gaswashaufsatz aus dem Schliff des Reaktionsgefäßes hob. In weiterer Folge musste die Messung aufgrund des Ausströmens von CO₂ in den Versuchsschrank sowie der Verfälschung der gravimetrischen Werte durch die Manipulation des Aufsatzes abgebrochen werden. Die nachfolgende Abbildung 21 zeigt, dass sich der Überdruck bei allen Proben nach 50-60 min bildete, wobei bei S1 und S2 die Bewegung der Abgasleitung ein schlagartiges Zurückfließen des Wassers bewirkte. Dieser Rückfluss ist für den rapiden Massenanstieg der beiden Suspensionen am Ende der Versuche verantwortlich. Bei einem Vergleich der Gewichtszunahmen der Massen mit jenen aus Kapitel 4.3.1 nach 50 min lässt sich keine eindeutige Aussage treffen. Während sich der Wärmeeintrag positiv auf die Speicherfähigkeit von S1 und S3 auswirkt, kommt es bei S2 und S4 zu verminderter Abbindung. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine verminderte Löslichkeit des Magnesiums bei höherer Temperatur, da erstere Schlacken beide kein Mg enthalten.

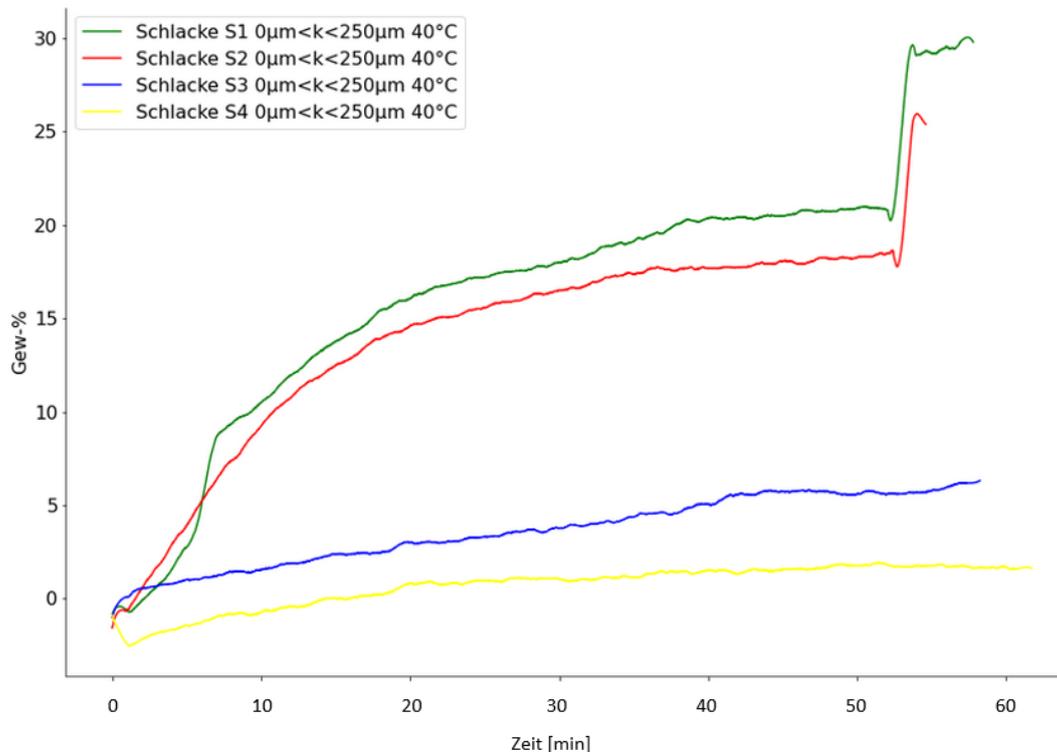


Abbildung 21: Massenwerte während der Sequestrierung der Suspensionen der Schlacken S1-S4 unter erhöhter Prozesstemperatur (40 °C) im Korngrößenbereich von 0-250 µm.

Die pH-Werte in Abbildung 22 ähneln jenen der Messungen ohne Temperaturerhöhung, wobei der pH-Wert der Suspensionen mit S3 und S4 wie bei den Versuchen mit den größeren Partikeln im Verlauf der Messung wieder abnimmt.

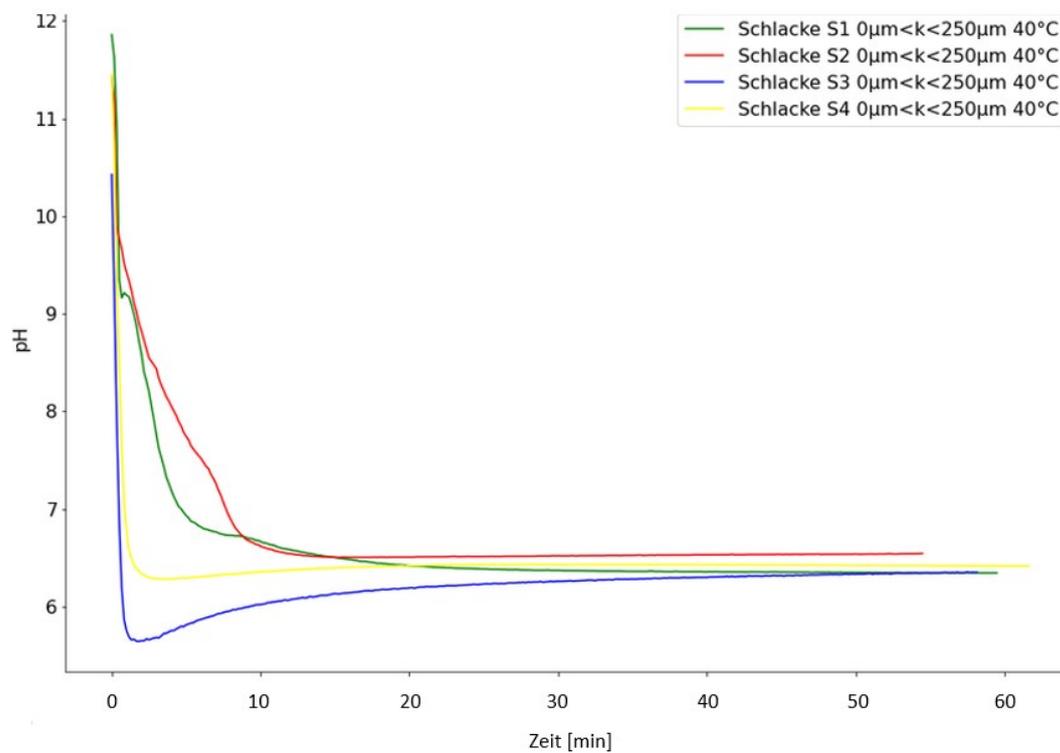


Abbildung 22: pH-Werte während der Sequestrierung der Suspensionen der Schlacken S1-S4 unter erhöhter Prozesstemperatur (40 °C) im Korngrößenbereich von 0-250 μm .

Die nachfolgende Tabelle 9 stellt die theoretische Speicherkapazität den experimentellen Untersuchungen der synthetischen Schlacken gegenüber. Um die Ergebnisse der abgebrochenen Versuche beurteilen zu können werden die maximalen gravimetrischen Messwerte innerhalb der ersten 50 min zusätzlich verglichen.

Tabelle 9: Gegenüberstellung der Massenzunahme der Sequestrierungsversuche in synthetischen Schlacken mit ihrem Speicherpotential

Theoretisch	S1	S2	S3	S4
Potential Ca [g]	21,19	21,19	14,13	14,13
Potential Mg [g]	0	6,55	0	13,1
Gesamt [g]	21,19	27,74	14,13	27,23
Experimentell	S1	S2	S3	S4
0-250 µm [g]	10,14	14,79	1,49	5,72
0-250 µm [g] 50 min	9,00	13,08	1,49	4,72
250-500 µm [g]	2,35	4,39	0,35	0,52
250-500 µm [g] 50 min	1,46	3,55	0,32	0,21
0-250 µm 40 °C [g] 50 min	12,52	10,98	3,48	1,11
Maximale Ausbeute [Gew-%]	59,08	53,32	24,63	21,00

4.4 Suspensionen ausgewählter LD-Schlacken

Die Massenzunahmen der Sequestrierungsversuche in den Suspensionen der in Kapitel 3.3.4 beschriebenen LD-Schlacken sind in Abbildung 23 ersichtlich. Auffällig ist hierbei, dass die Blindwertkorrektur bei allen Kurven zu Beginn der Messung zu einer Massenabnahme führt, was darauf schließen lässt, dass die Aufnahme des Gases in den Suspensionen langsamer von statten geht als in reinem Wasser. Grundsätzlich weisen jedoch alle Graphen einen ähnlichen Verlauf auf, wobei LD-3 und LD-4 die größten gravimetrischen Zuwächse verzeichnen. Es scheinen jedoch äußere Erschütterungen die Messung in der Suspension letzterer beeinflusst zu haben, weswegen sich die gelbe Linie deutlich unruhiger als die anderen darstellt. Der Plot der pH-Werte über die Zeit in Abbildung 24 ähnelt jenem der synthetischen Schlacken (250 µm unter Umgebungsbedingungen) mit dem Unterschied, dass LD-3 nach 120 s einen erneuten pH-Anstieg verzeichnet.

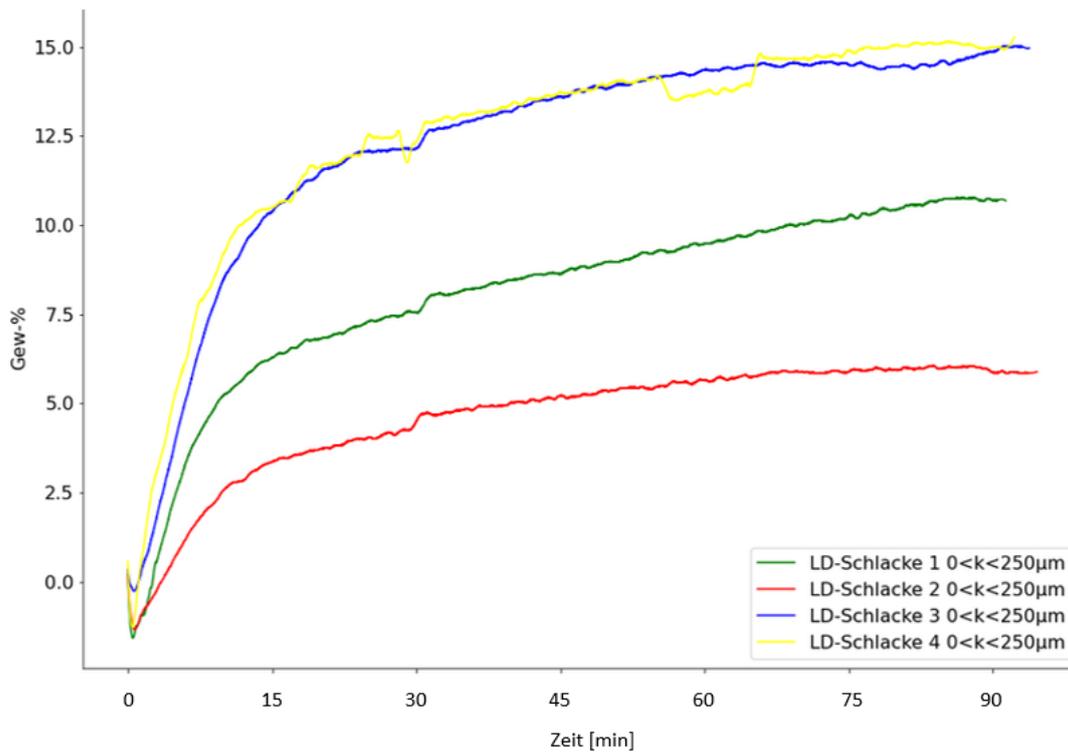


Abbildung 23: Massenwerte während der Sequestrierung der Suspensionen der LD Schlacken LD-1-LD-4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm.

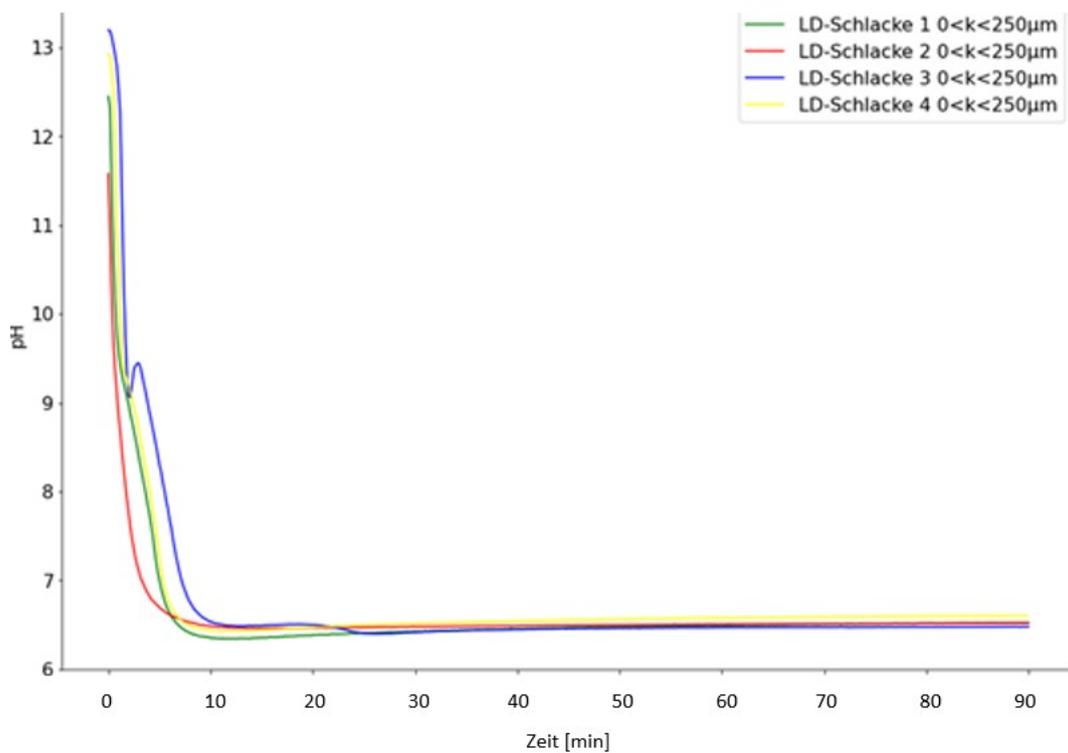


Abbildung 24: pH-Werte während der Sequestrierung der Suspensionen der LD Schlacken LD-1-LD-4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm.

Die nachfolgende Tabelle 10 stellt wiederum das errechnete Potential den experimentellen Ergebnissen gegenüber, wobei festzuhalten ist, dass die Ausbeute bei LD-4 am größten ausfällt.

Tabelle 10: Gegenüberstellung der Massenzunahme der Sequestrierungsversuche in LD-Schlacken mit ihrem Speicherpotential

Theoretisch	LD-1	LD-2	LD-3	LD-4
Potential Ca [g]	17,71	11,44	23,31	17,14
Potential Mg [g]	4,98	3,60	6,94	5,50
Gesamt [g]	22,68	15,05	30,25	22,64
Experimentell	LD-1	LD-2	LD-3	LD-4
0-250 µm [g]	6,45	3,68	8,93	9,09
Maximale Ausbeute [Gew-%]	28,44	24,45	29,52	40,15

4.5 Suspensionen ausgewählter Wälzschlacken

Abbildung 26 zeigt die Massenwerte der Versuche mit Wälzschlacken, wobei für W-2 und W-3 wie in Kapitel 4.4 eine Abnahme innerhalb der ersten Minuten deutlich wird. Als ungewöhnlich stellt sich die Abnahme des Gewichts von W-2 im letzten Drittel der Versuchszeit dar, welche bedeutet, dass mehr Wasser als bei der Blindwertbestimmung die Apparatur verlässt.

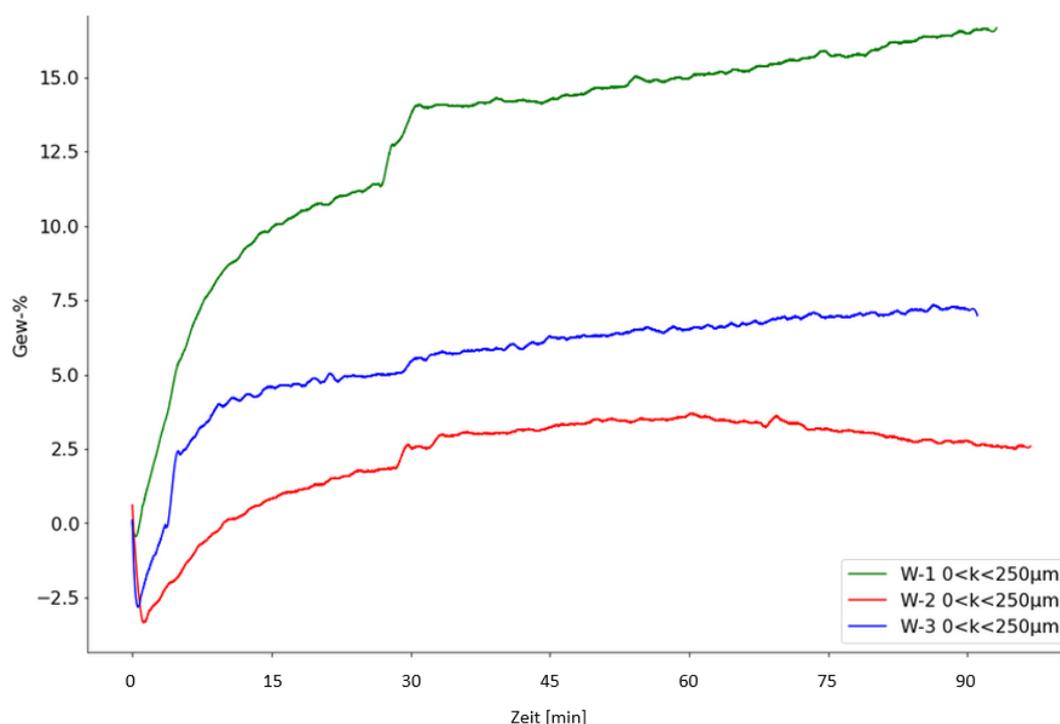


Abbildung 25: Massenwerte während der Sequestrierung der Wälzschlacken W-1-W-4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm.

Eine weitere Auffälligkeit verzeichnet der Verlauf der Suspension von W-1, welcher einen sprunghaften Anstieg nach rund 30 min aufweist dessen Grund möglicherweise ein Zurückfließen von Wasser aus der Abgasleitung ist. Dieser würde in der nachfolgenden Tabelle 11 zu einer Ausbeute von über 100 Gew-% führen, weswegen eine rechnerische Korrektur erfolgt.

Tabelle 11: Gegenüberstellung der Massenzunahme der Sequestrierungsversuche in Wälzschlacken mit ihrem Speicherpotential

Theoretisch	W-1	W-2	W-3
Potential Ca [g]	7,48	9,63	8,46
Potential Mg [g]	0,83	0,69	0,90
Gesamt [g]	8,30	10,32	9,36
Experimentell	W-1	W-2	W-3
0-250 µm [g]	9,94 korr: 8,17	2,22	4,40
Maximale Ausbeute [Gew-%]	119,76 korr: 98,4	21,51	47,00

Die pH-Werte der Versuche, welche in Abbildung 26 illustriert sind, ähneln wiederum jenen der LD-Schlacken, wobei W-3, ähnlich wie LD-3 eine kurzzeitige Abnahme des pH-Wertes zeigt.

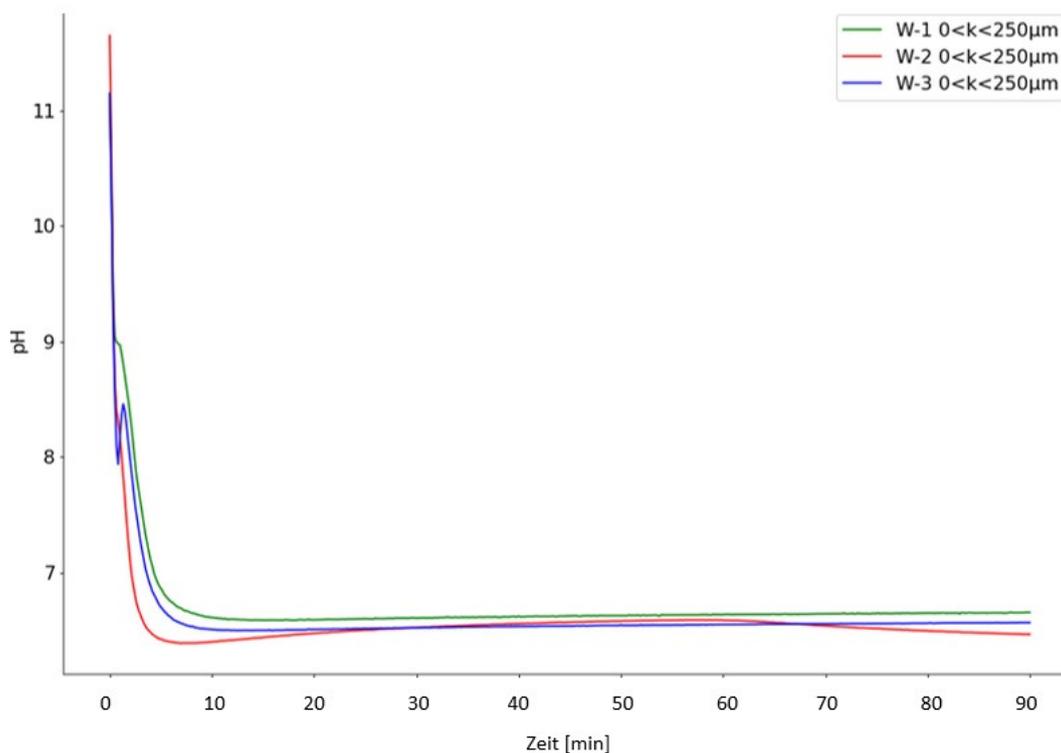


Abbildung 26: pH-Werte während der Sequestrierung der Suspensionen der Wälzschlacken W-1-W-4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm.

4.6 Thermogravimetrische Untersuchungen

Im Zuge der Analyse des Abdampfverhaltens der Schlacken werden lediglich jene Proben untersucht, welche auch eine signifikante Massenzunahme aufweisen. Hierzu sind in Abbildung 27 die TG-Daten der in Kapitel 4.3.1 erläuterten Versuche illustriert. Wie aus dem Graphen hervorgeht, steigen die Massen aller Proben zunächst an, was auf die anlagentypische Strömung des Spülgases (Argon) zurückzuführen ist. Im Anschluss zeigen vor allem S1 und S2 einen degressiven Verlauf mit zwei Knickpunkten bei rund 500°C bzw. 750°C ehe die Kurven wieder abflachen. S3 und S4 hingegen weisen einen sehr geringen und nahezu linearen gravimetrischen Abfall auf, wobei S4 lediglich 21,3 Gew-% der zuvor aufgenommenen Menge verliert. Die nachfolgende Tabelle 12 stellt die relative maximale Massenzunahme bei der Sequestrierung dem größten prozentualen Gewichtsverlust im Verlauf der Thermogravimetrie gegenüber.

Tabelle 12: Gegenüberstellung der maximalen Massenzunahme und -abnahme bei der Sequestrierung bzw. TG der Schlacken S1-S4 im Korngrößenbereich 0-250 µm

0-250 µm	S1	S2	S3	S4
Relative maximale Massenzunahme [Gew-%]	16,90	24,65	2,48	9,53
Relative maximale Massenabnahme [Gew-%]	18,93	20,43	1,61	2,03

Auffällig erscheint hierbei, dass bei der Beprobung von S1 mehr Material abdampft, als im Speicherprozess eingebracht wird, was aufgrund fehlender flüchtiger Bestandteile auf eine erhöhte Restfeuchte oder Hydratwassergehalt des Gutes schließen lässt. Unterhalb von 100 °C stellt sich jedoch bei keiner dieser Untersuchungen ein Gewichtsverlust ein, was die Stabilität der gebildeten Karbonatphasen zu unterstreichen scheint.

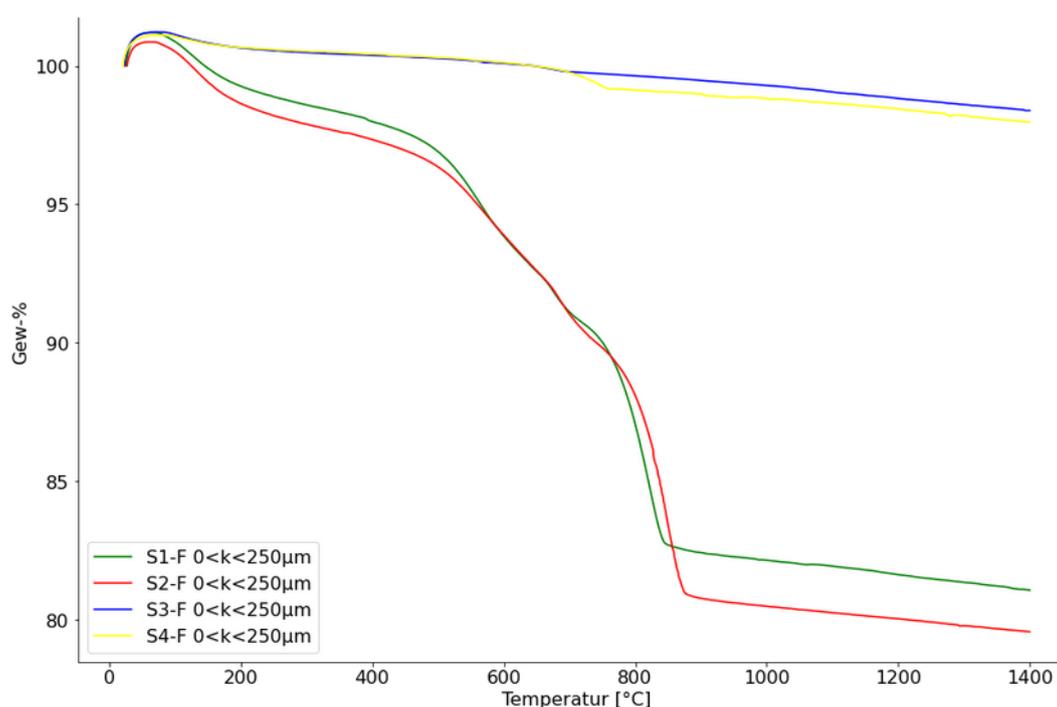


Abbildung 27: TG-Untersuchungen der Schlacken S1-S4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm nach Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen.

Der Vergleich der TG-Untersuchungen der Schlacken S1 und S2 aus der Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen mit jenen aus der Speicherung bei erhöhter Temperatur ist in Tabelle 13 und Abbildung 28 ersichtlich.

Tabelle 13: Gegenüberstellung der maximalen Massenzunahme- und -abnahme bei der Sequestrierung bzw. TG der Schlacken S1 und S2 unter Umgebungsbedingungen sowie unter erhöhter Temperatur (40 °C) im Korngrößenbereich 0-250 µm

0-250 µm	S1	S2	S1 (40 °C)	S2 (40 °C)
Relative maximale Massenzunahme [Gew-%]	16,90	24,65	20,87	18,30
Relative maximale Massenabnahme [Gew-%]	18,93	20,43	13,48	12,92

In ihrem grundlegenden Verlauf ähneln sich die vier Kurven, wobei deutlich wird, dass die Masse der unter 40 °C verarbeiteten Proben weniger stark abnimmt als jene aus den unbeheizten Experimenten. Dies könnte auf eine verstärkte Kristallwasserbildung unter Umgebungsbedingungen zurückzuführen sein, da die Hydratisierung exotherm abläuft und somit bei niedrigeren Temperaturen verstärkt auftritt.

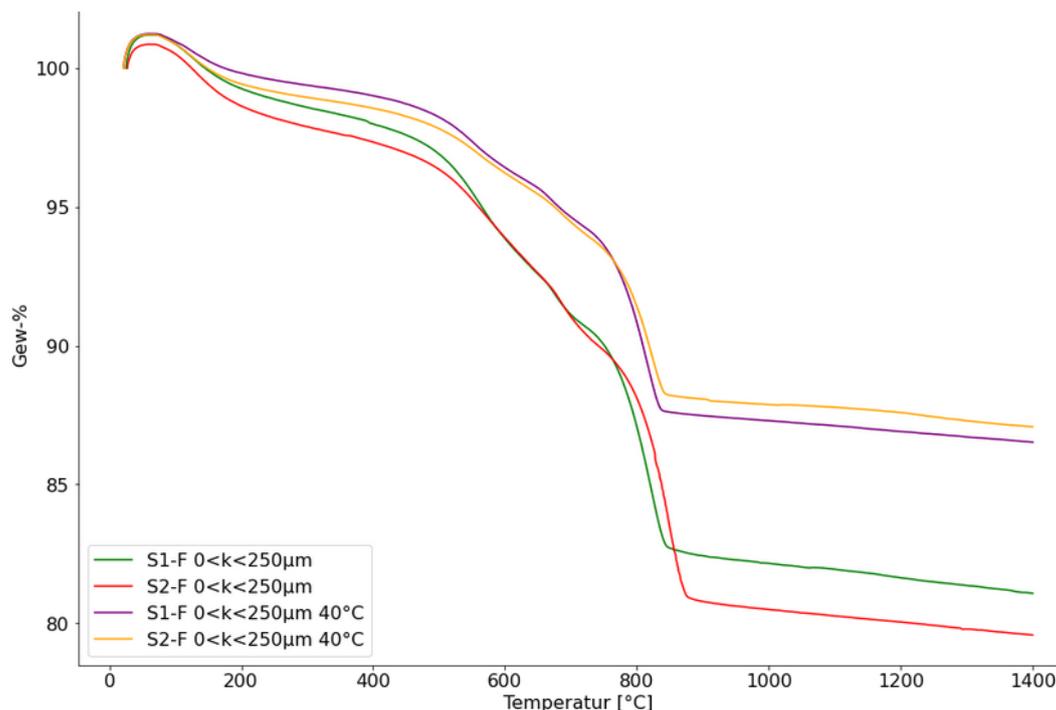


Abbildung 28: Vergleich der TG-Untersuchungen der Schlacken S1-S2 im Korngrößenbereich von 0-250 µm nach Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen sowie unter erhöhter Temperatur (40 °C).

Die Darstellung der Thermogravimetriemessungen der in Kapitel 4.4 beschriebenen LD-Schlacken in Abbildung 29 zeigt bei niedrigeren Temperaturen einen flacheren Verlauf als jene der synthetischen Schlacken. Erst über 700°C weisen alle vier Proben eine verstärkte Massenabnahme auf, wobei diese für LD-2 sehr gering ausfällt. Auffällig erscheint außerdem der große Unterschied zwischen LD-3 und LD-4. Während das Gewicht letzterer um lediglich 9,75 Gew-% abnimmt, verliert Probe Nummer 3 15,85 Gew-%, was wiederum

mehr als die zuvor gespeicherte Menge ist. Beide Materialien enthalten ähnliche Gehalte an flüchtigen Bestandteilen und verzeichnen im Zuge der Sequestrierung nahezu gleiche gravimetrische Zunahmen. Festzuhalten ist hierbei, dass wie aus Tabelle 10 hervorgeht, LD-4 im Vergleich zu LD-3 eine wesentlich größere Ausbeute bezogen auf das Magnesium und Calcium Potential zeigt, was auf einen höheren Karbonatisierungsgrad schließen lässt. Dieser führt aufgrund der Exothermie der Reaktion wiederum zu einem Anstieg der Temperatur in der Suspension wodurch die Hydratisierung weniger stark zum Tragen kommt.

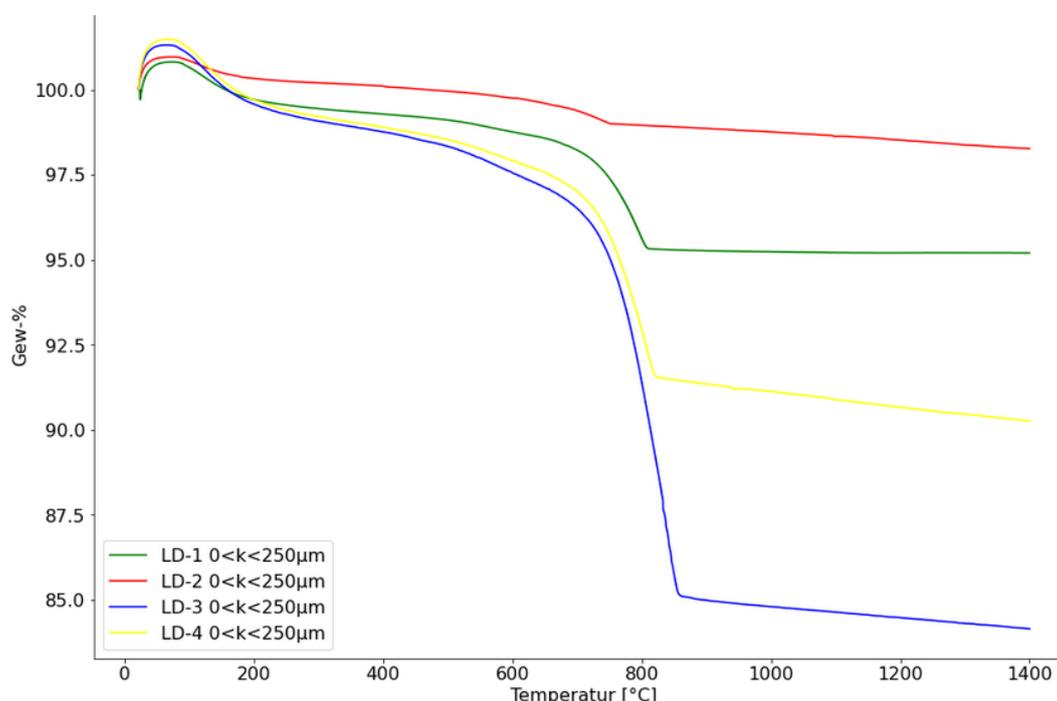


Abbildung 29: TG-Untersuchungen der LD-Schlacken LD-1-LD-4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm nach Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen.

Die nachfolgende Tabelle 14 vergleicht wiederum die relative maximale Massenzunahme bei der Sequestrierung mit dem größten prozentualen Gewichtsverlust im Verlauf der Thermogravimetrie.

Tabelle 14: Gegenüberstellung der maximalen Massenzunahme und -abnahme bei der Sequestrierung bzw. TG der Schlacken LD-1-LD-4 im Korngrößenbereich 0-250 µm

0-250 µm	LD-1	LD-2	LD-3	LD-4
Relative maximale Massenzunahme [Gew.-%]	10,78	6,06	15,03	15,27
Relative maximale Massenabnahme [Gew.-%]	4,80	1,74	15,85	9,75

Die Untersuchungen der Wälzschlacken, welche in Abbildung 30 illustriert sind, zeigen deutliche Unterschiede in ihren Verläufen verglichen mit jenen der synthetischen und der LD-Schlacken. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Darstellungen zeigen alle Kurven zunächst eine steiler werdende Massendegression, welche bei allen drei Proben zwischen 700°C und 800°C mit einem Knick rasch abflacht. Nach einer kurzen nahezu verlustfreien Periode nimmt die Steigung bei 950-1000°C wieder stark zu, ehe sie gegen Ende wieder leicht abklingt. Obwohl die Endwerte der Schlacken W-2 und W-3 nahezu ident sind, scheint bei ersterer bereits bei niedrigeren Temperaturen deutlich mehr Material abzdampfen.

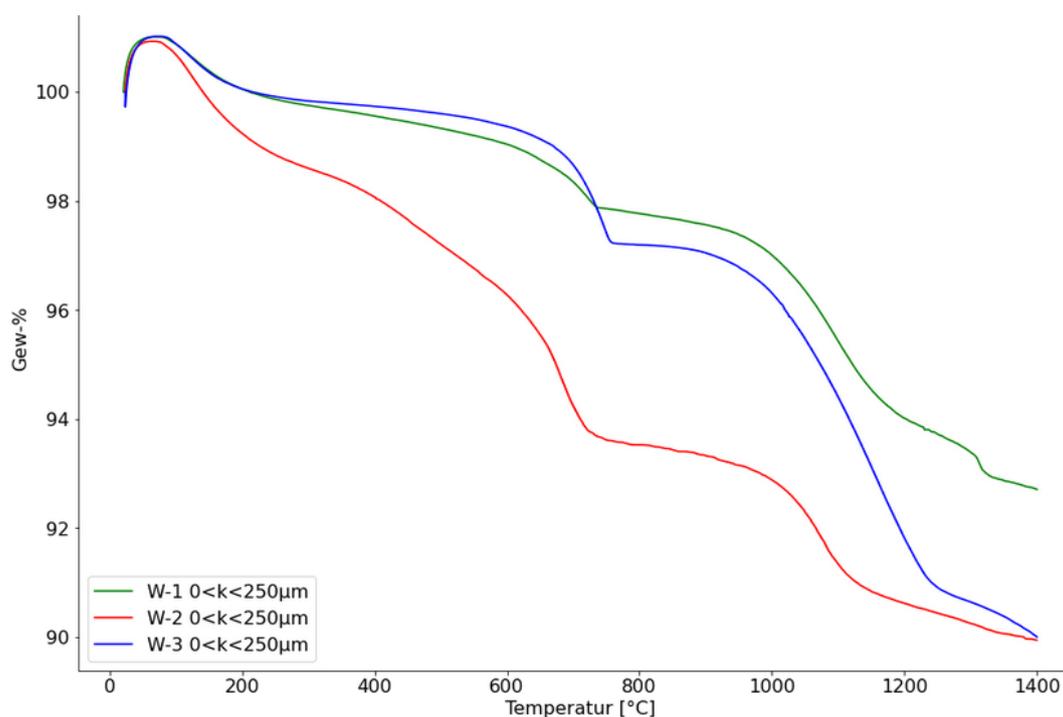


Abbildung 30 :TG Untersuchungen der Wälzschlacken W-1-W-3 im Korngrößenbereich von 0-250 µm nach Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen.

Aus Tabelle 15, welche wiederum die Gewichtszunahmen und -abnahmen vergleicht, geht hervor, dass die Schlacken W-2 und W-3 deutlich mehr an Masse verlieren, als sie einspeichern. Lediglich W-1, zeigt in diesem Fall eine positive Bilanz.

Tabelle 15: Gegenüberstellung der maximalen Massenzunahme und -abnahme bei der Sequestrierung bzw. TG der Wälzschlacken W-1-W-3 im Korngrößenbereich 0-250 µm

0-250 µm	W-1	W-2	W-3
Relative maximale Massenzunahme [Gew-%]	16,66 korr: 13,61	3,69	7,34
Relative maximale Massenabnahme [Gew-%]	7,29	10,06	10,00

4.7 Analyse der Langzeitstabilität

Die Ergebnisse der in Kapitel 3.3.7 erläuterten Auswertung sind in Tabelle 16 dargestellt, wobei ersichtlich ist, dass die Einwaagen zur Langzeitauswertung deutlich geringer sind als die beprobte Masse von 60 g. Dies ist auf Verluste durch Anhaftungen in der Apparatur und durch das händische Sedimentieren bzw. Abfiltrieren zu erklären. Außerdem variiert der Einlagerungszeitraum zwischen den Proben zwischen 85 und 106 Tagen, weswegen, um die Werte dennoch vergleichen zu können, ein Relativwert R aus der Massendifferenz und der Dauer nach Gleichung (17) ermittelt wird.

$$R = \frac{\text{Differenz [Gew - \%]}}{\text{Einlagerungsdauer [Tage]}} * 100 \quad (17)$$

Tabelle 16: Ergebnisse der Langzeitauswertung ausgewählter Reststoffe nach der Sequestrierung

Probe	Einlagerungsdauer [Tage]	Masse vorher [g]	Masse nachher [g]	Differenz [Gew-%]	R	
S1	F	106	45,26	45,32	0,13	0,125
	G	105	42,82	42,83	0,02	0,022
	FT	99	47,51	47,71	0,42	0,425
S2	F	106	47,01	47,09	0,17	0,160
	G	104	42,34	42,36	0,05	0,045
	FT	99	48,53	48,72	0,39	0,395
S3	F	105	43,74	43,43	-0,71	-0,675
	G	104	43,67	43,67	0,00	0,00
	FT	98	44,26	44,37	0,25	0,254
S4	F	105	41,77	41,62	-0,36	-0,342
	G	104	43,39	43,40	0,02	0,022
	FT	98	42,76	42,81	0,12	0,119
LD-1	93	43,40	43,49	0,21	0,223	
LD-2	85	42,02	42,03	0,02	0,028	
LD-3	85	52,02	52,16	0,27	0,317	
LD-4	93	45,01	45,19	0,40	0,430	
W-1	97	37,77	37,93	0,42	0,437	
W-2	97	42,83	43,03	0,47	0,481	
W-3	93	42,42	42,53	0,26	0,279	

Die Ergebnisse in Tabelle 16 zeigen, dass lediglich zwei Proben, nämlich S3-F und S4-F an Masse verlieren, wohingegen für alle anderen Materialien ein gravimetrischer Zuwachs festzustellen ist. Diese beiden Feststoffe verzeichnen bei der Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen auch die geringsten Ausbeuten. Die genannten Gewichtszunahmen deuten auf eine erhöhte Materialfeuchte gegenüber dem

Einlagerungszeitpunkt hin, welche durch erhöhte Luftfeuchte zu Stande kommt. Im Allgemeinen bewegen sich die Unterschiede mit Werten zwischen -0,71 Gew-% und 0,47 Gew-% für alle Untersuchungen deutlich unter einem Prozent. Eine weitere Auffälligkeit stellen die groben synthetischen Schlacken im Korngrößenbereich von 250 µm-500µm dar, da sie verglichen mit den anderen deutlich weniger an Gewicht zulegen. Dies deckt sich mit der Theorie eines höheren Feuchtegehalts, da kleinere Partikel aufgrund des größeren Oberfläche zu Volumen Verhältnisses mehr Wasser binden können.

4.8 Analyse der Eluatwerte

Um die Eluatwerte der Feststoffe mit den Konzentrationen in der Sequestrierungslösung vergleichen zu können, erfolgt die Erstellung einer Massenbilanz auf Basis der Einwaage von 60 g Probe und 1,2 l H₂O. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 17 veranschaulicht, wobei zusätzlich die Gehalte der Analyten Cr und Mn in den Schlacken vor der Sequestrierung angeführt sind. Die Abkürzungen „VS“, „NS“ und „BG“ stehen hierbei für „Vor der Sequestrierung“ bzw. „Nach der Sequestrierung“, sowie „Bestimmungsgrenze“. Grundsätzlich zeigt sich eine, verglichen mit den vorhandenen Gehalten, relativ geringe Löslichkeit beider Metalle bereits vor der Sequestrierung, was auf eine hohe Stabilität der Phasen schließen lässt. Aus den Werten geht hervor, dass für Schlacke LD-2 die Eluierbarkeit von Chrom geringer wird, sich jene von Mangan jedoch verstärkt. Zwar sinken die Konzentrationen beider Analyten nach der Sequestrierung unter die Bestimmungsgrenze, jedoch zeigt die Lösung der Suspension einen höheren Gehalt an Mn als im Eluatversuch vor der Speicherung. Im Gegenzug dazu wird in LD-3 die Löslichkeit beider Metalle durch die Begasung verstärkt, was sich an deutlich größeren Massen in der Flüssigkeit der Suspension bzw. im Eluat nach den Tests, verglichen mit jenen zuvor festmachen lässt.

Tabelle 17: Gegenüberstellung der Eluatwerte für Chrom und Mangan der Schlacken LD 2 und LD 3

Chrom	LD-2	LD-3
Cr-Gehalt VS [Gew-%]	0,301	0,123
Cr-Masse VS [g]	0,018	0,007
Cr-Gehalt Eluat VS [mg/kg]	0,06	<0,001 (BG)
Cr-Masse Eluat VS [mg]	0,0036	<BG
Cr-Gehalt Lösung [mg/l]	0,002	0,008
Cr-Masse Lösung [mg]	0,0024	0,0096
Cr-Gehalt Eluat NS [mg/kg]	<0,001 (BG)	0,049
Cr-Masse Eluat NS [mg]	<BG	0,00294

Mangan	LD-2	LD-3
Mn-Gehalt VS [Gew-%]	5,42	6,58
Mn-Masse VS [g]	0,325	0,395
Mn-Gehalt Eluat VS [mg/kg]	0,006	0,105
Mn-Masse Eluat VS [mg]	0,00036	0,0063
Mn-Gehalt Lösung [mg/l]	0,02	0,788
Mn-Masse Lösung [mg]	0,024	0,9456
Mn-Gehalt Eluat NS [mg/kg]	<0,001 (BG)	0,002
Mn-Masse Eluat NS [mg]	<BG	0,00012

5 Diskussion

Im Zuge der Untersuchungen ergeben sich zahlreiche Erkenntnisse, welche im Folgenden diskutiert und analysiert werden. Grundlegend ist festzuhalten, dass die Sequestrierung ohne Überdruck durch bloßes Durchströmen einer Suspension aus Reststoff und Wasser mit CO_2 ein probates Mittel zur Speicherung des Gases darstellt. Im Zuge der Untersuchungen bestätigen sich, die im Literaturteil gewonnenen Erkenntnisse, dass größere Gehalte an Ca- bzw. Mg-Verbindungen auch zu vermehrter Abbindung führen. Die Experimente mit den aufgeschlämmten Reinstoffen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ belegen eine deutlich schnellere Karbonatisierung in ersterem, wobei jedoch lediglich 80 Gew-% der theoretisch möglichen Kapazität erreicht werden. Dies ist möglicherweise auf gestörte Transportvorgänge, beispielsweise durch Agglomeration der Partikel oder Deckschichtbildung erklärbar. Die Reaktion in der Suspension mit der Magnesiumverbindung hingegen läuft vollständig aber wesentlich langsamer ab, was auf eine schleppende Auflösung der Magnesiumverbindung schließen lässt, da die Gas-Feststoff Reaktion aufgrund der langsamen Geschwindigkeit nur geringen Einfluss hat.

Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Suspensionen erfolgt die Durchführung der Experimente mit einem Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis von 20/1, womit möglicherweise die Diffusion des CO_2 in die Poren der Festkörper behindert wird, was im Folgenden zu geringeren Ausbeuten führt. Die größere Wassermenge sorgt aber für geringere Konzentrationen an Mg und Ca Ionen in der Flüssigkeit, wodurch sich das Gleichgewicht auf die Produktseite verschiebt und es zu weiterer Auflösung kommt.

Die Korngröße der Partikel in einer zu sequestrierenden Suspension stellt einen der wichtigsten Faktoren für den Erfolg der Einspeicherung dar. Eine Vergrößerung der Partikeldurchmesser um das doppelte von 0-250 μm auf 250-500 μm führt zu einer zwischen 70,32 Gew-% - 90,91 Gew-% geringeren Massenzunahme bei der Sequestrierung, was den Angaben im Literaturteil in Kapitel 2.3.3 entspricht. Um jedoch detailliertere Aussagen zum optimalen Korngrößenbereich zu finden, sind weitere Versuche mit feinerem Probegut und engeren Korngrößenbereichen nötig. Da kleinere Partikel mit höheren anlagentechnischen und in weiterer Folge kostentechnischen Anstrengungen verbunden sind, ist hierbei ein Mittelmaß zwischen möglichst großem Abbindungsvermögen und minimalem Zerkleinerungsaufwand zu finden.

Der Einfluss einer Temperaturerhöhung auf die Karbonatisierung im wässrigen Milieu ist auf Basis der Versuchsergebnisse nur eingeschränkt abzuschätzen. Während die synthetischen Schlacken S1 und S3 bei 40 °C im Vergleich zu den Tests unter Umgebungsbedingungen um 39,11 Gew-% bzw. 135,56 Gew-% mehr speichern, fällt die Massenzunahme bei S2 und

S4 unter Wärmeeinbringung um 16,06 Gew-% bzw. 76,48 Gew-% geringer aus. Dieser gravierende Unterschied, scheint mit dem Gehalt an Magnesium in den Schlacken einherzugehen, da die Anteile von 10 Gew-% und 20 Gew-% in letzteren die einzigen Veränderungen in der Zusammensetzung darstellen. Dies zeigt, dass eine Erhöhung der Temperatur das in Lösung gehen der Mg^{2+} -Ionen im Gegensatz zu den Ca^{2+} -Ionen deutlich stärker behindert und somit die Ausbeute in den Experimenten schmälert. Die Reaktion mit Mg läuft langsamer ab als jene mit Ca, wodurch sie mehr Zeit benötigt, um dieselbe Menge CO_2 aufzunehmen. Eine Steigerung der Prozesstemperatur verstärkt diesen Effekt. Die Ergebnisse der Beprobung der LD-Schlacken zeigen, dass LD-4 trotz einer um 25,16 Gew-% geringeren Speicherkapazität verglichen mit LD-3 dennoch mehr an Masse zunimmt. Da deren Verhältnis aus MgO-/CaO-Gehalt mit 0,21 bzw. 0,23 sehr ähnlich ist, scheint der Einfluss des Magnesiums nicht ausschlaggebend zu sein. Um detailliertere Aussagen zum Einfluss des Magnesiumgehaltes zu treffen sind weiterführende Untersuchungen im Hinblick auf die vorhandenen Ca- und Mg-Verbindungen in den Schlacken notwendig, da das Vorhandensein von freien Oxiden für die Karbonatbildung ausschlaggebend ist. Liegen Calcium und Magnesium beispielsweise in Form von Spinellen vor wird eine Aufnahme von Kohlendioxid verhindert. Ein Zusammenhang mit einer verstärkten Kristallwasserbildung in LD-4 könnte ebenfalls eine mögliche Erklärung darstellen, welche jedoch nicht den Daten aus der Thermogravimetrie entspricht. Ein Vergleich der sequestrierten Menge mit der invertierten Massenabnahme bei der TG der beiden Schlacken in Abbildung 31 zeigt, dass LD-4 deutlich weniger Gewicht verliert als sie zuvor speichert. Für LD-3 hingegen lässt sich durch die Gegenüberstellung feststellen, dass sogar mehr Material abdampft, wobei sich der größte Unterschied erst ab etwa 800 °C einstellt.

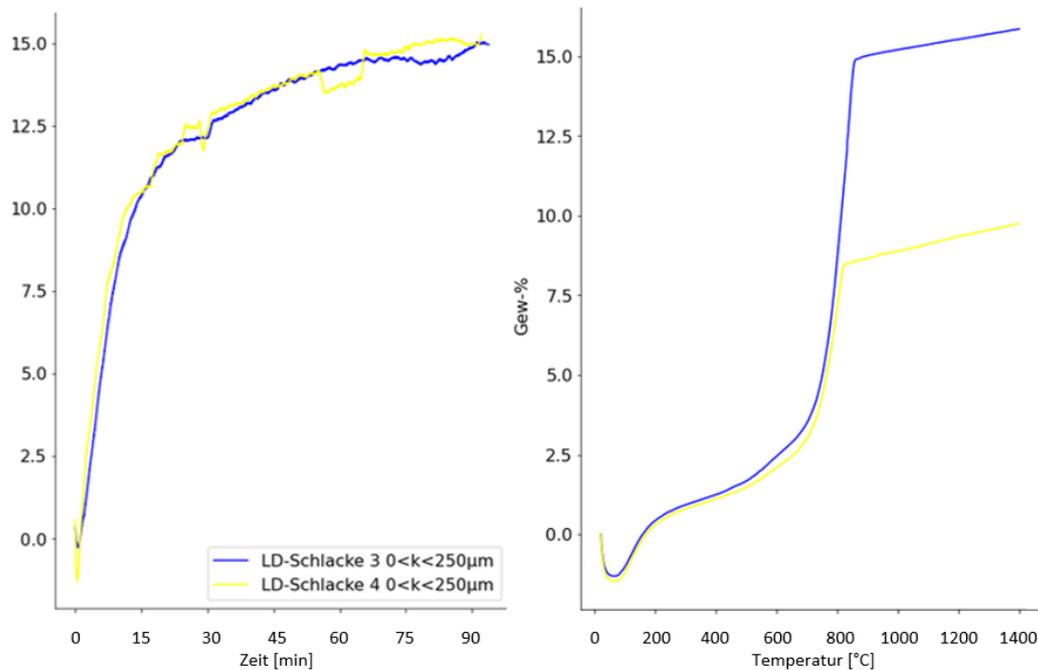


Abbildung 31: Gegenüberstellung der Massenzunahmen bei der Sequestrierung mit den invertierten TG-Werten der Schlacken LD-3 und LD-4

Die Gehalte an flüchtigen Bestandteilen, wie beispielsweise Schwefel, sind in beiden Schlacken ähnlich, wodurch deren Einfluss zu vernachlässigen ist. Eine mögliche Erklärung für die geringere Ausbeute bei der Sequestrierung von LD-3 könnte eine verstärkte Bildung von Karbonathüllen um einzelne Partikel sein. Diese dünnen Schichten aus CaCO_3 bzw. MgCO_3 verhindern weitere Auflösung und Karbonatisierung des Calciums bzw. Magnesiums in ihrem Inneren. Da dieser Effekt bei kleinerer Korngröße der Schlacken abnimmt, wären Unterschiede im Zerkleinerungsverhalten der beiden Materialien ein möglicher Grund. Sprödere Phasen in LD-4 würden daher zu feineren Körnern nach der Mahlung in der Scheibenschwingmühle führen, was sich durch den breiten Klassenbereich von 0-250 μm erheblich auswirkt, ohne erheblichen Unterschied bei der KG-Verteilung.

Die Untersuchungen der Wälzschlacken zeigen, dass in W-1 trotz des geringsten Speicherpotentials mit 8,17 g/60 g Probe am meisten Masse sequestriert wird. Die Ausbeute von 98,4 Gew.-% liegt deutlich über jener von W-2 und W-3 was durch mehrere Faktoren verursacht werden kann. Zum einen gibt die Elementanalyse keinen Aufschluss über die vorhandenen Ca und Mg Phasen der Schlacken und deren Löslichkeit, weswegen der Einfluss von möglicherweise vorliegenden Spinellen auf das tatsächlich vorhandene Speicherpotential ohne weitere Untersuchung der Verbindungen nicht eruiert werden kann. Zum anderen könnten wiederum die größeren Korngrößenverteilungen die Karbonatisierung der beiden letzteren Schlacken hemmen oder Unterschiede hinsichtlich des Alters der Schlacken, durch Karbonatbildung an der Umgebungsluft, ausschlaggebend sein. Um genauere Aussagen hinsichtlich der Menge an freiem CaO bzw. MgO in den Schlacken und

dem damit verbundenen tatsächlichen Abbindungspotential zu treffen sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

Im Zuge der Langzeitauswertung der Stabilität des gespeicherten Kohlendioxids kann festgehalten werden, dass lediglich zwei Proben an Masse verloren haben. Dies lässt auf eine Restfeuchte im Gut bei der Einlagerung aufgrund zu kurzer Trocknungszeit schließen. Alle übrigen Schlacken zeigen leichte Gewichtszunahmen, welche jedoch alle unter 0,48 Gew-% liegen. Dies kann auf den Zeitpunkt der Ein- und Auslagerung zurückgeführt werden, da erstere in den Frühjahrsmonaten März und April erfolgte in denen die Innenräume noch geheizt werden und diese somit eine relativ geringe Luftfeuchte aufweisen. Die erneute Bestimmung der Masse, fand hingegen an einem heißen Sommertag Ende Juni statt, wodurch ein erhöhter Wassergehalt in den Proben zu erklären ist.

Die Untersuchungen der Veränderungen der Eluierbarkeit von Chrom und Molybdän widersprechen zumindest teilweise den Angaben der Literatur in Kapitel 2.3.4. Während die Löslichkeit von Cr aus LD-2 nach der Sequestrierung sinkt, verzeichnet sie in LD-3 eine Zunahme. Die Eluatwerte für Mo hingegen steigen für beide Schlacken nach der Einspeicherung des CO₂ an, womit sich offenbar weder schwerlösliche Verbindungen aus den Schwermetallen noch Karbonathüllen um sie gebildet haben. Um jedoch genauere Aussagen treffen zu können, wären Versuche mit mehr Probenmaterial bzw. synthetischen Schlacken mit definierten Mengen an Schwermetallen nötig.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Um die von der europäischen Union festgelegten Klimaziele zu erreichen und den Prognosen des Weltklimarates hinsichtlich globaler Erwärmung zu entgehen, müssen in naher Zukunft eine Reihe von emissionsvermeidenden Technologien entwickelt werden. Eine vielversprechende Herangehensweise stellt hierbei das Sequestrieren – das Speichern von Kohlendioxid, um dessen Ausströmen in die Atmosphäre zu vermeiden – dar. Neben der Einlagerung des Klimagases in geologischen Formationen, wie erschöpften Erdgaslagerstätten, oder in Form eines unterirdischen Sees aus flüssigem CO₂ im Ozean, ist die mineralische Karbonatisierung von Reststoffen als eine weitere Abbindungsmöglichkeit zu nennen. Diese basiert auf einem beschleunigten Verwitterungsprozess, wobei die Bildung von stabilen Karbonatphasen mit den im Reststoff vorhandenen Calcium- oder Magnesiumverbindungen nachgebildet wird. Aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit der Gas-Feststoff Reaktion läuft die Einspeicherung im wässrigen Milieu dominierend in den folgenden Schritten ab [5, 10, 18, 29]:

- In Lösung bringen der Metallionen wie Ca²⁺ und Mg²⁺
- Lösen des CO₂ im Wasser
- Keimbildung und Ausfällung der Karbonate

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit nutzen einen eigens entwickelten Versuchsaufbau, welcher eine Sequestrierung eines aufgeschlämmten Reststoffen ohne Überdruck ermöglicht. Die Messung der Menge an eingespeichertem Gas erfolgt hierbei gravimetrisch. Eine Variation der Zusammensetzung von synthetisch hergestellten Schlacken sowie die Veränderung von Prozessparametern wie Temperatur und Korngröße erlaubt detaillierte Aussagen zum Verfahrensablauf. Neben den Gehalten an Calcium und Magnesium und deren Verbindungen scheint die Feinheit der Einzelpartikel der Reststoffe in der Suspension den größten Einfluss auf die abbindbare Menge an CO₂ zu haben. Eine Vergrößerung der Korngrößenklasse von 0-250 µm auf 250-500 µm verringert die Ausbeute um rund 70-90 Gew-%.

Die Auswirkung einer Temperaturerhöhung kann nicht eindeutig als positiv oder negativ beschrieben werden, da in zwei der untersuchten Schlacken mehr und in zwei weniger als bei Raumtemperatur sequestriert wird. Grundlegend sinkt die Löslichkeit von CO₂ in Wasser mit steigender Temperatur, wodurch die Karbonatisierung beeinträchtigt wird. Die Wärmeeinbringung zeigt für die Schlacken mit höheren Gehalten an Magnesium eine stärker hemmende Wirkung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktion mit Mg im Vergleich zu jener mit Ca langsamer abläuft und eine Temperaturerhöhung diesen Effekt weiter

verstärkt. Die nachfolgende Grafik stellt die theoretischen Ausbeuten (blau) der synthetischen Schlacken ihren tatsächlich experimentell ermittelten Massenzunahmen (Orange) gegenüber.

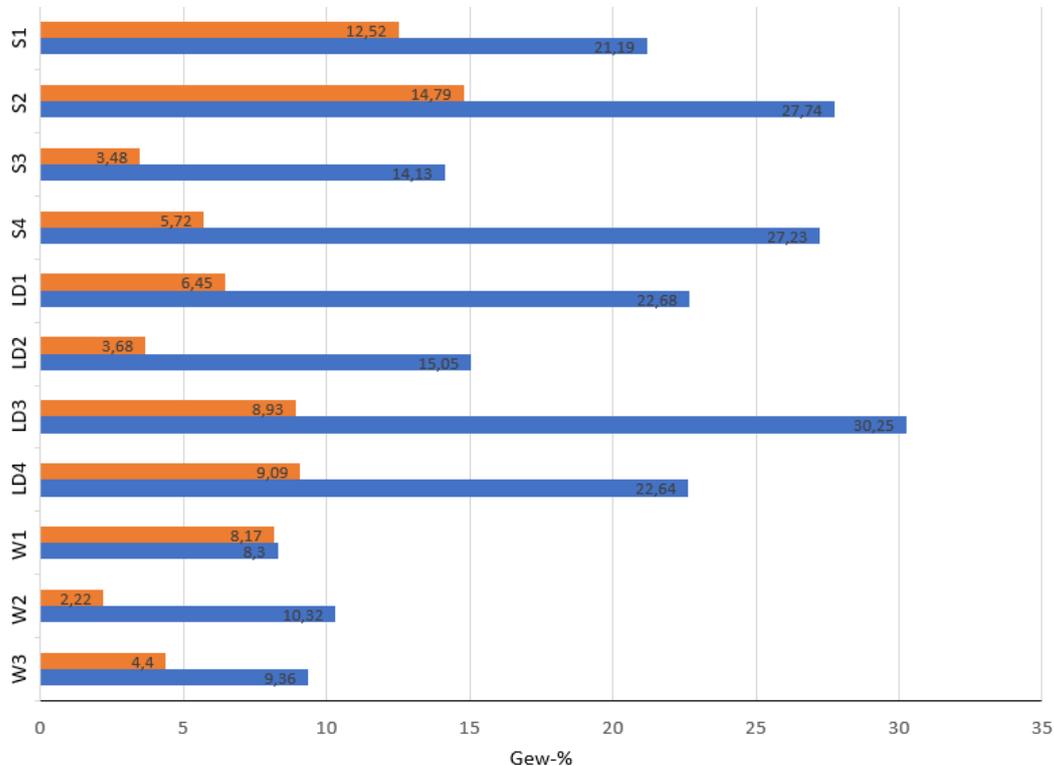


Abbildung 32: Gegenüberstellung der Speicherpotentiale mit den experimentellen Ergebnissen beprobter Schlacken

Aus dieser Grafik geht hervor, dass das rechnerisch ermittelte potenzielle Abbindevermögen keines Reststoffes zur Gänze ausgeschöpft werden kann, wobei sich die Ausbeute der Wälzschlacke W-1 mit über 98 Gew-% deutlich vom Rest abhebt. Die verringerte Speicherfähigkeit ist vor allem auf folgende Umstände zurückzuführen:

- Calcium und Magnesium liegen nicht als freie Oxide vor, wodurch deren Karbonatisierung verhindert wird.
- Verminderte Löslichkeit der Erdalkalimetalle aus ihrer Matrix aufgrund des Vorliegens als stabile Phasen, welche eine Teilnahme an der Reaktion unterbinden.
- Verminderte Diffusion des CO₂ in die Poren der Feststoffe aufgrund eines zu hohen Flüssigkeit/Feststoff Verhältnisses.
- Verminderte Mobilisierung bzw. Aktivierung des Materials durch zu breite Korngrößenklassen und Unterschiede im Zerkleinerungsverhalten.
- Begrenzung der Versuchszeit auf 90 min.
- Bereits vorangeschrittene Karbonatisierung an der Umgebungsluft aufgrund zu langer Lagerzeit.

- Bildung von dichten Hüllen aus CaCO_3 bzw. MgCO_3 um einzelne Partikel, welche weitere Reaktion verhindern.

Die Untersuchungen der Veränderung des Eluatverhaltens für Schwermetalle zeigen lediglich bei einer der beiden Proben und nur für ein Metall eine verringerte Konzentration im Auslaageversuch nach der Durchgasung. Eine Langzeitauswertung der Masse der sequestrierten Schlacken bestätigt, mit Veränderungen von unter 1 Gew-% in rund drei Monaten, die Stabilität der gebildeten Phasen und die Eignung für die dauerhafte Speicherung.

Grundsätzlich scheint sich ein Großteil der beprobten Schlacken für Abbindungszwecke unter Umgebungsbedingungen zu eignen, wobei sowohl von den Schlacken aus der Stahlherstellung (LD-4) sowie aus dem Wälzprozess (W-1) nicht jene mit dem höchsten CaO Gehalten die besten Ergebnisse verzeichnen. Unter Vernachlässigung einer möglichen Hydratisierung speichert LD-4 9,09 g CO_2 in 60 g Schlacke, was einem Relativwert von 15,15 Gew-% entspricht. Bei einer Kalkulation mit dem im Literaturteil in Kapitel 2.3.4 beschriebenen gemittelten jährlichen Anfall von 200 Mio. t [67] ließen sich demnach 30,3 Mio. t des Klimagases darin speichern. Die Wälzschlacke W-1 nimmt im Verlauf der Versuche 8,17 g CO_2 , was 13,61 Gew-% entspricht zu, wodurch bei einer jährlichen Menge von 2,125 Mio. t [52, 63, 64] 289.000 t Kohlendioxid sequestriert werden könnte.

Um beurteilen zu können inwieweit sich die mineralische Karbonatisierung von Reststoffen für die Speicherung von CO_2 im industriellen Maßstab eignet, sind in Zukunft noch weitere Untersuchungen nötig. Vorrangig ist eine Untersuchung der vorliegenden Ca und Mg Verbindungen notwendig, um zu evaluieren wie hoch das reale Abbindungsvermögen in Bezug auf freie Oxide ist. Des Weiteren bestehen Abgasströme aus komplexen Prozessen oftmals nicht nur aus reinem Kohlendioxid, sondern stellen eine breit gefächerte Mixtur dar, weswegen Tests mit realen Abgasen aus der Industrie von Nöten sind. Die Information ob bzw. inwieweit sich die Karbonatbildung bei der Speicherung mit einem Gasgemisch verändert oder verzögert, stellt einen wichtigen Aspekt für die Kopplung einer Sequestrierungsanlage an einen großtechnischen Emitter dar. Zu beachten ist außerdem, dass ein Flüssigkeit/Feststoffverhältnis der Suspension von 20/1 einen enormen Abwasserstrom generiert, welcher im Sinne einer Kreislaufführung einer Aufbereitung zugeführt werden muss. Um eine solche Anlage möglichst kompakt halten zu können sind weitere Versuche mit geringeren H_2O -Mengen bzw. mehr Feststoff erforderlich um den Einfluss auf die Ausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit abschätzen zu können. Neben einer direkten Integration einer Sequestrierungsanlage an einen Reststoffherzeuger bieten auch Deponien von Abfällen der letzten Jahrzehnte Potential. Inwieweit sich deren Aufbereitung zum Zwecke der Kohlendioxidspeicherung lohnt, wird sich in Zukunft zeigen.

Grundsätzlich ist ein zunehmendes Interesse hinsichtlich der Speicherung von CO₂ aufgrund des steigenden Drucks aus der Gesellschaft zu erwarten. Die Bepreisung des Kohlendioxidausstoßes, welche schrittweise erhöht werden soll, stellt neben intensiveren Forschungsbemühungen den wohl größten Faktor diesbezüglich dar. Neben der Europäischen Union, welche diesbezüglich eine Vorreiterrolle einnimmt, investieren beispielsweise auch die USA in den kommenden Jahren 3,5 Mrd. USD in Forschungsprojekte, welche sich mit der Abscheidung des Gases aus der Luft und dessen Speicherung beschäftigen. Mit Hilfe der entwickelten Technologien sollen jährlich mindestens 1 Mio. t des Klimagases abgebunden werden. [71, 72]

Wie groß der Anteil der CO₂ Sequestrierung in Reststoffen zur globalen Emissionsreduktion sein wird, lässt sich zu diesem Zeitpunkt nur schwer abschätzen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Kommission: Fossil CO₂ emissions of all world countries (2020).
- [2] Wirtschaftskammer Österreich: Wirtschaftslage und Prognose (2022).
- [3] Michael Anderl et. al: Austria`s National Inventory Report 2022 (2022).
- [4] United Nations – Übereinkommen von Paris (2015).
- [5] Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2021 (2021).
- [6] Umwelt Bundesamt Deutschland: Klima und Treibhauseffekt. Internet:
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimawandel/klima-treibhauseffekt#grundlagen> (Zugriff: 20.07.2022).
- [7] Hubert Filser: Ein Teufelskreis aus Wasserdampf. Horizonte - Das Schweizer Forschungsmagazin (2019) online proceedings.
- [8] Hauck M., C. Leuschner und J. Homeier: Klimawandel und Vegetation. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg (2019).
- [9] Al-Ghussain L.: Global warming: review on driving forces and mitigation. Environmental Progress & Sustainable Energy, 38 (2019), 13–21.
- [10] Intergovernmental Panel on Climate Change: Klimaänderung 2013 (2013).
- [11] UN: Kyoto Protokoll – Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (2002).
- [12] United Nations – Framework Convention on Climate Change (2014).
- [13] Umwelt Bundesamt Deutschland: Die Treibhausgase. Internet:
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimaschutz-energiepolitik-in-deutschland/treibhausgas-emissionen/die-treibhausgase> (Zugriff: 21.07.2022).
- [14] Singer A. M. et al.: The role of CO₂ emissions from large point sources in emissions totals, responsibility, and policy. Environmental Science & Policy, 44 (2014), 190–200.
- [15] Umweltbundesamt Österreich: AUSTRIAN EMISSIONS TRADING REGISTRY (2021).
- [16] Europäische Kommission – The European Green Deal (2019).
- [17] European Council: Fit for 55. Internet:
<https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/> (Zugriff: 21.07.2022).
- [18] Peter Horvath et al.: The Role of CCS in the EU Green Deal (25.02.2021).

-
- [19] Eve Tamme: Where does CCS feature in the European Green Deal (2020).
- [20] Europäisches Parlament – Richtlinie über die geologische Speicherung von Kohlendioxid (2009).
- [21] Stephen A. Rackley: Carbon Capture and Storage. Elsevier Inc. (2010).
- [22] IEAGHG: A Brief History of CCS and Current Status. Internet:
https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Publications/Information_Sheets_for_CCS_2.pdf
(Zugriff: 21.07.2022).
- [23] Zhang D. und J. Song: Mechanisms for Geological Carbon Sequestration. *Procedia IUTAM*, 10 (2014), 319–327.
- [24] Neelson K.: Lakes of liquid CO₂ in the deep sea. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103 (2006), 13903–13904.
- [25] Aumont O. und L. Bopp: Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies. *Global Biogeochemical Cycles*, 20 (2006), n/a-n/a.
- [26] United States Environmental Protection Agency: TERRESTRIAL CARBON SEQUESTRATION (2011).
- [27] Sanna A. et al.: A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society reviews*, 43 (2014), 8049–8080.
- [28] IPCC special report on carbon dioxide capture and storage (2005).
- [29] Reddy K. R., A. Gopakumar und J. K. Chetri: Critical review of applications of iron and steel slags for carbon sequestration and environmental remediation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 18 (2019), 127–152.
- [30] Bobicki E. R. et al.: Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (2012), 302–320.
- [31] Kunzler C. et al.: CO₂ storage with indirect carbonation using industrial waste. *Energy Procedia*, 4 (2011), 1010–1017.
- [32] Lackner K. S., D. P. Butt und C. H. Wendt: Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management*, 38 (1997), S259-S264.
- [33] Johan Sipilä , Sebastian Teir , Ron Zevenhoven: Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, ABO Akademi University (2008).
- [34] Daval D. et al.: Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology*, 265 (2009), 63–78.

- [35] Huijgen W. J. J., G.-J. Witkamp und R. N. J. Comans: Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. *Environmental science & technology*, 39 (2005), 9676–9682.
- [36] Gunning P. J., C. D. Hills und P. J. Carey: Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. *Waste management (New York, N.Y.)*, 30 (2010), 1081–1090.
- [37] Bonenfant D. et al.: CO₂ Sequestration by Aqueous Red Mud Carbonation at Ambient Pressure and Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008), 7617–7622.
- [38] Bonenfant D. et al.: CO₂ Sequestration Potential of Steel Slags at Ambient Pressure and Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008), 7610–7616.
- [39] Yadav V. S. et al.: Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of hazardous materials*, 176 (2010), 1044–1050.
- [40] Rendek E., G. Ducom und P. Germain: Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal of hazardous materials*, 128 (2006), 73–79.
- [41] Li X. et al.: Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes. *Waste management (New York, N.Y.)*, 27 (2007), 1200–1206.
- [42] Liu W. et al.: CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments. *Chemical Engineering Journal*, 416 (2021), 129093.
- [43] Lukas Holzmann: Evaluierung des Sequestrierungspotentials von CO₂ in Wälzschlacken, Montanuniversität, Leoben (2021).
- [44] KODAMA S. et al.: Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution. *Energy*, 33 (2008), 776–784.
- [45] Eloneva S. et al.: Steel Converter Slag as a Raw Material for Precipitation of Pure Calcium Carbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008), 7104–7111.
- [46] Teramura S., N. Isu und K. Inagaki: New Building Material from Waste Concrete by Carbonation. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12 (2000), 288–293.
- [47] Huntzinger D. N. et al.: Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. *Environmental science & technology*, 43 (2009), 1986–1992.
- [48] Larachi F., I. Daldoul und G. Beaudoin: Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (2010), 3051–3075.

- [49] Teir S. et al.: Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing*, 83 (2007), 36–46.
- [50] Teir S. et al.: Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. *International Journal of Mineral Processing*, 85 (2007), 1–15.
- [51] Teir S. et al.: Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. *Applied Energy*, 86 (2009), 214–218.
- [52] Uliasz-Bocheńczyk A. et al.: Estimation of CO₂ sequestration potential via mineral carbonation in fly ash from lignite combustion in Poland. *Energy Procedia*, 1 (2009), 4873–4879.
- [53] Uibu M., O. Velts und R. Kuusik: Developments in CO₂ mineral carbonation of oil shale ash. *Journal of hazardous materials*, 174 (2010), 209–214.
- [54] Pérez-López R. et al.: Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere. *Applied Geochemistry*, 23 (2008), 2292–2300.
- [55] Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft Österreich – Deponieverordnung (2008).
- [56] Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft Österreich – Recycling-Baustoffverordnung – RBV (2002).
- [57] Zhang H. et al.: Stainless steel tailings accelerated direct carbonation process at low pressure: Carbonation efficiency evaluation and chromium leaching inhibition correlation analysis. *Energy*, 155 (2018), 772–781.
- [58] Xu B. und Y. Yi: Treatment of ladle furnace slag by carbonation: Carbon dioxide sequestration, heavy metal immobilization, and strength enhancement. *Chemosphere*, 287 (2022), 132274.
- [59] Khairul M. A., J. Zanganeh und B. Moghtaderi: The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. *Resources, Conservation and Recycling*, 141 (2019), 483–498.
- [60] Wang M. und X. Liu: Applications of red mud as an environmental remediation material: A review. *Journal of hazardous materials*, 408 (2021), 124420.
- [61] Snars K. und R. J. Gilkes: Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science*, 46 (2009), 13–20.
- [62] US National Minerals Information Center: Mineral Commodity Summary, Reston, Virginia (2021).

-
- [63] Maria Polak: Reduktion von Wälzschlacke auf einem kohlenstoffhaltigen Eisenbad, Montanuniversität Leoben, Leoben (2010).
- [64] Grudinsky P. I. et al.: State of the Art and Prospect for Recycling of Waelz Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing. *Inorganic Materials: Applied Research*, 10 (2019), 1220–1226.
- [65] Menad N., N. Kanari und M. Save: Recovery of high grade iron compounds from LD slag by enhanced magnetic separation techniques. *International Journal of Mineral Processing*, 126 (2014), 1–9.
- [66] Das B. et al.: An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 50 (2007), 40–57.
- [67] Fernández-González D. et al.: The treatment of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag with concentrated solar energy. *Solar Energy*, 180 (2019), 372–382.
- [68] Python Software Foundation: Python Language Reference. Internet: <https://www.python.org/> (Zugriff: 21.07.2022).
- [69] The pandas development team: pandas - Python Data Analysis Library. Internet: <https://pandas.pydata.org/about/citing.html> (Zugriff: 18.07.2022).
- [70] Virtanen P. et al.: SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python. *Nature methods*, 17 (2020), 261–272.
- [71] Der Standard: USA stellen 3,5 Milliarden Dollar für CO₂-Speicherung bereit. Internet: <https://www.derstandard.at/story/2000135897272/usa-stellen-3-5-milliarden-dollar-fuer-co2-speicherung-bereit> (Zugriff: 21.07.2022).
- [72] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung: CO₂ hat einen Preis. Internet: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/weniger-co2-emissionen-1790134> (Zugriff: 21.07.2022).

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gegenüberstellung der CO ₂ -Äquivalente multipliziert mit der emittierten Menge ausgewählter Treibhausgase zwischen 1990 und 2020 in Deutschland (** Vorjahresschätzung) [13]	3
Abbildung 2: Physikalischer Kohlenstoffkreislauf der Ozeane [22].....	8
Abbildung 3: Biologischer Kohlenstoffkreislauf der Ozeane [22].....	9
Abbildung 4: Stoffflüsse der mineralischen ex-situ CO ₂ Sequestrierung [29]	12
Abbildung 5: Mechanismus der indirekten Karbonatisierung [30].....	12
Abbildung 6: Mechanismus der direkten Karbonatisierung [30]	14
Abbildung 7: REM Aufnahme einer Rotschlammprobe vor (A) und nach (B) der Karbonatisierung [40].....	17
Abbildung 8: REM Aufnahme einer Stahlwerksschlackenprobe vor (A) und nach (B) der Karbonatisierung. (C) Schliffbild eines in Harz eingebetteten Einzelpartikels nach der Karbonatbildung	18
Abbildung 9: Detailansicht der Sequestrierungseinheit.....	25
Abbildung 10: Gesamtaufnahme der Sequestrierungseinheit	25
Abbildung 11: Schwingung der aufgenommenen Massenwerte (blau) um das gefilterten Signal (schwarz) eines Sequestrierungsversuches	27
Abbildung 12: Massenwerte der Blindwertbestimmung unter Umgebungsbedingungen (blau) sowie unter erhöhter Temperatur von 40 °C (grün).....	33
Abbildung 13: pH-Werte der Blindwertbestimmung unter Umgebungsbedingungen (blau) sowie unter erhöhter Temperatur von 40 °C (grün).....	34
Abbildung 14: Detailansicht der ersten 20 min der Massenwerte der Blindwertbestimmung unter Umgebungsbedingungen (blau) sowie unter erhöhter Temperatur von 40 °C (grün)	34
Abbildung 15: Massenwerte der Sequestrierung in den Reinstoffsuspensionen von Ca(OH) ₂ (grün) und Mg(OH) ₂ (rot)	35
Abbildung 16: pH-Werte der der Sequestrierung in den Reinstoffsuspensionen von Ca(OH) ₂ (grün) und Mg(OH) ₂ (rot)	36
Abbildung 17: Massenwerte der Sequestrierung in den Schlacken S1-S4 unter Umgebungsbedingungen im Korngrößenbereich von 0-250 µm.	37
Abbildung 18: pH-Werte der Sequestrierung in den Schlacken S1-S4 unter Umgebungsbedingungen im Korngrößenbereich von 0-250 µm.	38
Abbildung 19: Massenwerte der Sequestrierung in den Schlacken S1-S4 unter Umgebungsbedingungen im Korngrößenbereich von 250-500 µm.	39

Abbildung 20: pH-Werte der Sequestrierung in den Schlacken S1-S4 unter Umgebungsbedingungen im Korngrößenbereich von 250-500 µm.	39
Abbildung 21: Massenwerte der Sequestrierung in den Schlacken S1-S4 unter erhöhter Prozesstemperatur (40 °C) im Korngrößenbereich von 0-250 µm.....	40
Abbildung 22: pH-Werte der Sequestrierung in den Schlacken S1-S4 unter erhöhter Prozesstemperatur (40 °C) im Korngrößenbereich von 0-250 µm.....	41
Abbildung 23: Massenwerte der Sequestrierung in den LD Schlacken LD-1-LD-4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm.	43
Abbildung 24: pH-Werte der Sequestrierung in den LD Schlacken LD-1-LD-4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm.	43
Abbildung 25: Massenwerte der Sequestrierung in den Wälzschlacken W-1-W-4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm.	45
Abbildung 26: pH-Werte der Sequestrierung in den Wälzschlacken W-1-W-4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm.	46
Abbildung 27: TG-Untersuchungen der Schlacken S1-S4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm nach Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen.	47
Abbildung 28: Vergleich der TG-Untersuchungen der Schlacken S1-S2 im Korngrößenbereich von 0-250 µm nach Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen sowie unter erhöhter Temperatur (40 °C).	48
Abbildung 29: TG Untersuchungen der LD-Schlacken LD-1-LD-4 im Korngrößenbereich von 0-250 µm nach Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen.....	49
Abbildung 30 :TG Untersuchungen der Wälzschlacken W-1-W-3 im Korngrößenbereich von 0-250 µm nach Sequestrierung unter Umgebungsbedingungen.....	50
Abbildung 31: Gegenüberstellung der Massenzunahmen bei der Sequestrierung mit den invertierten TG-Werten der Schlacken LD-3 und LD-4.....	56

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gegenüberstellung ausgewählter Treibhausgase und ihrem CO ₂ -Äquivalent.....	3
Tabelle 2: Emissionswerte ausgewählter Klimagase in Österreich zwischen 2011 und 2020 [3].....	5
Tabelle 3: Emissionswerte ausgewählter Sparten zwischen 2011 und 2020 [3].....	5
Tabelle 4: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Sequestrierung mit ausgewählten Reststoffen.....	19
Tabelle 5: Zusammensetzung der Schmelzen der synthetischen Schlacken	29
Tabelle 6: Darstellung des Versuchsplans für die Sequestrierung von synthetischen Schlacken mit variierenden Prozessparametern.....	29
Tabelle 7: Zusammensetzung der untersuchten LD-Schlacken	30
Tabelle 8: Elementare Zusammensetzung der untersuchten Wälzschlacke	31
Tabelle 9: Gegenüberstellung der Massenzunahme der Sequestrierungsversuche in synthetischen Schlacken mit ihrem Speicherpotential	42
Tabelle 10: Gegenüberstellung der Massenzunahme der Sequestrierungsversuche in LD-Schlacken mit ihrem Speicherpotential	44
Tabelle 11: Gegenüberstellung der Massenzunahme der Sequestrierungsversuche in Wälzschlacken mit ihrem Speicherpotential	45
Tabelle 12: Gegenüberstellung der maximalen Massenzunahme und -abnahme bei der Sequestrierung bzw. TG der Schlacken S1-S4 im Korngrößenbereich 0-250 µm.....	47
Tabelle 13:Gegenüberstellung der maximalen Massenzunahme- und -abnahme bei der Sequestrierung bzw. TG der Schlacken S1 und S2 unter Umgebungsbedingungen sowie unter erhöhter Temperatur (40 °C) im Korngrößenbereich 0-250 µm.....	48
Tabelle 14: Gegenüberstellung der maximalen Massenzunahme und -abnahme bei der Sequestrierung bzw. TG der Schlacken LD-1-LD-4 im Korngrößenbereich 0-250 µm.....	49
Tabelle 15: Gegenüberstellung der maximalen Massenzunahme und -abnahme bei der Sequestrierung bzw. TG der Wälzschlacken W-1-W-3 im Korngrößenbereich 0-250 µm.....	50
Tabelle 16: Ergebnisse der Langzeitauswertung ausgewählter Reststoffe nach der Sequestrierung.....	51
Tabelle 17: Gegenüberstellung der Eluatwerte für Chrom und Mangan der Schlacken LD 2 und LD 3	52