

Abschlussbericht URESOLV

Wasserlösliche Anteile in Holzaschen



Projektleiter

Andreas Gauer

Verantwortlich

Prof. Dr. Rainer Bunge

Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik

Oberseestrasse 10

8640 Rapperswil

Tel: 055 222 48 60

Datum: 26. November 2018

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV)

Su mandato dell'Ufficio federale dell'ambiente (UFAM)

Commissioned by the Federal Office for the Environment (FOEN)

Zusammenfassung

Hintergrund

In der Schweiz fielen 2015 rund 72'000 t Holzasche an. Holzasche hat Abfallcharakter, insbesondere wegen der darin enthaltenen Schwermetalle. Die im Holz nur in sehr niedriger Konzentration vorliegenden Schwermetalle sind in der Asche stark angereichert, auch wenn das verbrannte Holz direkt aus dem Wald stammt. Diese Schwermetalle liegen z.T. in leicht wasserlöslichen chemischen Verbindungen vor. Zusätzlich entstehen bei der Verbrennung neue Schadstoffe, die ebenfalls in der Asche angereichert werden. Zum Beispiel das aus dem im Wesentlichen unschädlichen Chrom(III) im Zuge der Verbrennung entstehende, sehr gut wasserlösliche Chrom(VI) (Chromat) sowie NaOH und KOH, die für den sehr hohen pH der Holzasche im Kontakt mit Wasser verantwortlich sind.

Der Kenntnisstand zum Thema „wasserlösliche Anteile“ ist lückenhaft. Diese Salze enthalten nur zum kleineren Teil wasserlösliche Schadstoffe - der überwiegende Teil besteht aus toxikologisch eher wenig relevanten wasserlöslichen Salzen wie CaCl_2 , K_2CO_3 und dergleichen. Diese Salze, sowie weitere wasserlösliche Bestandteile wie Ammonium, können allerdings von grosser Bedeutung für die Verwertbarkeit (Dünger, baustoffliche Verwertung) und die Ablagerung von Holzaschen sein. Ab November 2018 dürfen Holzaschen zusammen mit KVA-Schlacken im Mengenverhältnis 1:10 deponiert werden. Das Chromat aus der Holzasche wird dabei "in situ" im Deponiekörper durch Korrosion der in der Schlacke enthaltenen Metalle zu unschädlichem Cr(III) reduziert. Mit Blick auf diese neue Praxis ist es von Interesse, Fragen zur Interaktion von wasserlöslichen Anteilen aus Holzaschen mit KVA-Schlacke zu beantworten.

Abgrenzung

Dieses Projekt fokussiert auf Stoffe, die unter Deponiebedingungen aus der Holzasche eluieren können, und einen Einfluss auf co-abgelagerte KVA-Schlacke haben könnten. Nicht untersucht wird, ob diese Stoffe tatsächlich einen Einfluss auf die Eluierung von Schadstoffen aus der co-abgelagerten KVA-Schlacke haben.

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, diese Wissenslücken zu schliessen. Im Detail wurden folgende Fragestellungen untersucht:

1. Ist der wasserlösliche Anteil ein Indikator für die Qualität der Holzaschen hinsichtlich von Schadstoffen, insbesondere Chromat? Die Hypothese war, dass ein hoher Salzgehalt vielleicht auch einen hohen Schwermetall- und Chromatgehalt indiziert und dieser Zusammenhang für einen Schnelltest zur Bestimmung der Holzaschenqualität genutzt werden kann.
2. Wie sieht die Eluierungskinetik der löslichen Salze und von Chromat für verschiedene Korngrössenklassen aus?
3. Welche aus Holzaschen eluierenden Stoffe könnten zu erhöhter Mobilisierung von Schwermetallen aus KVA-Schlacke führen?

Vorgehen und Ergebnisse

Zur Beantwortung dieser Fragestellungen wurden Proben von 11 verschiedene Flugaschen und vier Bettaschen aus sieben Holzverbrennungsanlagen beschafft, 1:10 eluiert und der pH, Leitfähigkeit, Chromatgehalt und der Salzgehalt bestimmt. Die Schwermetallgehalte wurden mittels Röntgen-Fluoreszenz ermittelt. In einem 48h Versuch wurde die Eluierungskinetik von Salzen und von Chromat beobachtet. Die Leitfähigkeit ist ein guter Indikator für den Salzgehalt der Ascheneluate, nicht aber für den Chromatgehalt. Schwermetallgehalte der Holzaschen konnten ebenfalls nicht aus der Leitfähigkeitsmessung abgeleitet werden. Die Parameterkorrelationen für einen leitfähigkeitsbasierten Schnelltest sind nicht gegeben.

Salze und Chromat werden bei Eluierung von Korngrößenfraktionen bis 2 mm innert wenigen Minuten grösstenteils ausgewaschen. Die Chromatkonzentration in den Bettaschen-Eluaten nahm über 48 h kontinuierlich ab. Diese Aschen enthalten möglicherweise metallische Anteile aus der Korrosion von Stahlwerkstoffen im Feuerungsraum der Verbrennungsanlagen, welche Chromat in der Lösung zu reduzieren vermögen.

Dieses Ergebnis schlägt eine Brücke zur Thematik Co-Ablagerung von Holzasche und KVA-Schlacke. Es ist denkbar, die nach der Schlackenaufbereitung als Abfall verbleibende Magnetfraktion < 2 mm ("Feineisenfraktion") direkt mit der Holzasche zu vermischen und zu befeuchten. Diese Feineisenfraktion wird im Verlauf der Schlackenaufbereitung aus verfahrenstechnischen Gründen abgetrennt (vor den Wirbelstromscheidern) und besteht zu einem wesentlichen Teil aus kleinen Eisenpartikeln und Rost aus der Schlackenaufbereitung, ist nicht in Metallhütten verwertbar, und muss ohnehin deponiert werden. Eine Vermischung mit chromathaltiger Holzflugasche hätte wahrscheinlich den im Eluierungsversuch beobachteten Effekt, nämlich die Reduktion von Chromat in der Holzasche. Das bisher angestrebte Mischverhältnis von KVA-Schlacke:Holzasche von 1:10 verschlingt einen Grossteil der deponierten KVA-Schlacken und liesse sich möglicherweise deutlich verringern, wenn überdurchschnittlich chromathaltige Flugaschen mit den in der Feineisenfraktion vorhandenen grossen Eisenmengen vermischt würden (in diesem Projekt waren Werte um 30 mg Cr(VI)/kg "durchschnittlich").

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse stammen aus Laborversuchen mit einer kleinen Anzahl Holzascheproben. Das Probenmaterial darf wohl als im weitesten Sinne "typisch" bezeichnet werden, stellt aber vermutlich keine "repräsentative" Stichprobe der in der Schweiz anfallenden Holzasche dar.

Wir haben guten Grund zu der Annahme, dass die Co-Ablagerung von Holzasche mit KVA-Schlacke zwar die Chromatproblematik löst (siehe auch Ergebnisse des Projekts ChromatEx), können aber nicht ausschliessen, dass Stoffe die aus der Holzasche eluieren, Schadstoffe aus der co-abgelagerten KVA Schlacke mobilisieren. Mögliche Mechanismen:

1. Das in einigen Holzaschen sehr reichlich vorhandene Ammonium kann viele Schwermetalle komplexieren und auf diese Weise mobilisieren (z.B. Cu, Ni...).
2. Der aus Holzaschen eluierende extrem hohe pH (13-14) kann ausgefällte Schwermetallhydroxide als höhere Hydroxidkomplexe remobilisieren.
Beispiel $Zn(OH)_2 + OH^- \Rightarrow Zn(OH)_3^-$.
3. Die aus Holzasche, eluierenden sehr hohen Salzkonzentrationen können in der Schlacke adsorbierter Schadstoffe durch Ionenaustausch desorbieren (z.B. an den Oberflächen von Fe-Oxiden adsorbierter Schwermetalle).

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	i
1 Einleitung.....	1
1.1 Aufgabenstellung	1
1.2 Vorgehen.....	2
2 Material und Methoden.....	3
2.1 Beschaffung Holzaschen	3
2.2 Aufbereitung Holzaschen.....	3
2.3 Eluierungsversuche und Analytik.....	4
2.3.1 Chromat- und Ammonium-Analytik	4
2.4 Charakterisierung der Holzaschen	5
2.4.1 pH, Leitfähigkeit, Cr(VI), Ammonium und wasserlösliche Anteile.....	5
2.4.2 XRF Screening	5
2.4.3 Korngrößenanalysen.....	6
3 Ergebnisse Aschencharakteristik und Versuchsreihen	7
3.1 Korngrößenverteilung	7
3.2 Chemische Parameter und Elementzusammensetzung der Holzaschen	8
3.2.1 Vergleiche mit Literaturwerten	8
3.3 Ergebnisse Leitfähigkeit und lösliche Salze	9
3.3.1 Interpretation Leitfähigkeit und lösliche Salze	10
3.4 Leitfähigkeit und Chromatgehalt	10
3.5 Schwermetalle im Feststoff und Leitfähigkeit.....	11
3.5.1 Interpretation Schwermetallgehalte im und Leitfähigkeit	13
3.6 Versuchsserie Eluierungskinetik	14
3.6.1 Versuchsbeschreibung Eluierungskinetik.....	14
3.6.2 Ergebnisse Eluierungskinetik.....	14
3.6.3 Interpretation Eluierungskinetik.....	16
4 Diskussion der Ergebnisse	17
5 Literaturverzeichnis.....	18

Begriffe und Abkürzungen

Legende aller verwendeten Begriffe und Abkürzungen, z.B.

AWEL	Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft Kanton Zürich
BAFU	Bundesamt für Umwelt
VVEA	Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen
Cr(VI)	Sechswertiges Chrom (Chromat)
Naturbelassenes Holz	Auch als Frischholz bezeichnet → Waldholz mit anhaftender Rinde, bspw. in Form von Scheiter, Reisig, Zapfen und Hackschnitzel, sowie Schwarten, Spreissel, Sägemehl aus Sägereien und bindemittelfreie Holzbriketts (LRV, Anhang 5 Ziffer 31)
Frischholz	Auch als "naturbelassenes Holz" bezeichnet, siehe Definition oben.
Restholz	Holz aus der holzverarbeitenden Industrie und dem holzverarbeitenden Gewerbe, soweit das Holz nicht druckimprägniert oder halogenorganisch beschichtet ist.
Altholz	Definition gemäss Luftreinhalteverordnung (LRV) Ziffer 31)2) a: Alt-holz aus Gebäudeabbrüchen, Umbauten oder Renovation, Restholz von Baustellen, Altholz aus Verpackungen einschliesslich Paletten und alte Holzmöbel, sowie Gemische davon mit Holzbrennstoffen nach Absatz 1.
Aschengemische	Gemische aus Rost-, Bett-, Zyklon- und Flugasche
Bettasche	Umfasst sowohl Rost- als auch Bettasche. Rostasche fällt im Rost einer Feuerungsanlage an. Bettasche fällt im Wirbelbett einer Wirbelschichtfeuerung oder Wurfschwebefeuерung an.
Flugasche	Asche, die in den Rauchgasen mitgeführt wird und im Zyklonabscheider anfällt oder an Elektro- und Gewebefilter (= Filterasche) abgeschieden wird.
HHKW	Holzheizkraftwerk
KVA	Kehrichtverbrennungsanlage
NE	Nichteisen-Metalle: Aluminium, Kupfer, Zink und rostfreier Stahl
FE	Eisenmetalle

1 Einleitung

Im Rahmen der Energiewende soll der Ausbau der Kapazität an Biomassefeuerungen gefördert werden. Allerdings entsteht bei der Verbrennung eine geringe Menge Holzasche als Rückstand. Einerseits hat die Asche Abfallcharakter, insbesondere wegen der darin enthaltenen Schwermetalle. Die im Holz nur in sehr niedriger Konzentration vorliegenden Schwermetalle sind in der Asche stark angereichert, auch wenn das verbrannte Holz direkt aus dem Wald stammt. Sie liegen zum Teil in leicht wasserlöslichen chemischen Verbindungen vor. Zusätzlich entstehen bei der Verbrennung neue Schadstoffe, die ebenfalls in der Asche angereichert werden. Zum Beispiel das aus dem unschädlichen Chrom(III) im Zuge der Verbrennung entstehende, sehr gut wasserlösliche Chrom(VI) (Chromat). Andererseits enthält die Holzasche Wertstoffe, die beispielsweise als Düngemittelersatz dienen können (z.B. Kalium). Außerdem besteht die Möglichkeit die Asche aufgrund ihrer hydraulischen Abbinde-eigenschaften als gebundenen Baustoff zu verwerten.

In der Fachliteratur liegen ausführliche Studien zu den Schadstoffgehalten verschiedenster Holzaschen vor, aber der Kenntnisstand zum Thema „wasserlösliche Anteile“ ist lückenhaft. Diese Salze enthalten nur zum kleineren Teil wasserlösliche Schadstoffe - der überwiegende Teil sind toxikologisch eher wenig relevante wasserlösliche Salze wie CaCl_2 , KOH , K_2CO_3 und dergleichen. Diese Salze sowie weitere wasserlösliche Bestandteile wie Ammonium können allerdings von grosser Bedeutung für die Verwertbarkeit (Dünger, baustofflicher Verwertung) und die Ablagerbarkeit von Holzaschen sein. Dies insbesondere mit Blick auf die Co-Ablagerung von Holzaschen zusammen mit KVA-Schlacken, welche voraussichtlich ab 2019 praktisch umgesetzt wird.

1.1 Aufgabenstellung

Ziel der hier durchgeführten Untersuchungen ist es, einige der genannten Lücken im Kenntnisstand zu schliessen um die umweltrelevanten Auswirkungen der in Holzasche enthaltenen Salze abschätzen zu können.

Im Detail soll über folgende Mechanismen Klarheit geschaffen werden:

1. Der Anteil wasserlöslicher Salze könnte ein Indikator sein für die Qualität der Holzasche hinsichtlich von Schadstoffen, insbesondere Chromat. Die Hypothese ist, dass ein hoher Salzgehalt vielleicht auch einen hohen Chromatgehalt indiziert. Läge tatsächlich eine solche Korrelation zwischen Salzgehalt und Schadstoffgehalt vor, so könnte ein Schnelltest entwickelt werden mit dem der Chromatgehalt über eine Leitfähigkeitsmessung ermittelt wird. Nach einem Screening von Holzaschen nach der Leitfähigkeit könnte man ggf. „verdächtige“ Holzaschen auf einfache Weise identifizieren und für detaillierte Abklärungen in ein Labor überstellen. Dieser Ansatz wird zunächst auf Chromat fokussiert und dann auf andere Schadstoffe erweitert.
2. Salze können Schadstoffe „indirekt“ freisetzen, z.B. durch Desorption. Es ist bekannt, dass viele wasserlösliche Schadstoffe an Bodenpartikeln adsorbieren, insbesondere durch Ionenaustauschmechanismen. Allerdings ist dieser Mechanismus reversibel:

durch einen „Schub“ von hochkonzentrierten Salzen können die adsorbierten Schadstoffpartikel wieder mobilisiert werden. Solche Mechanismen können auch bei der Ablagerung von mit Holzasche vermischter KVA-Schlacke auf Deponien wichtig sein (Interaktion der löslichen Anteile aus der Holzasche mit anderen abgelagerten Abfällen).

3. Es besteht der Verdacht, dass Flugaschen aus der Holzverbrennung aufgrund der Rauchgasreinigung erhöhte Ammoniumwerte aufweisen. Ammonium reagiert in alkalischem Milieu zu Ammoniak, welches potentiell als gutes Mobilisationsreagenz für Schwermetalle agiert. Die Co-Ablagerung von KVA-Schlacke und Holzasche könnte also die Auswaschbarkeit von Schwermetallen, insbesondere Kupfer erhöhen.

1.2 Vorgehen

Für die Untersuchungen wurden zahlreiche Proben von Holzaschen (Bett/Rost- sowie Flugaschen) beschafft. In einem anderen Projekt am UMETC wurde bereits Literatur zum Thema Holzaschen zusammengestellt. Diese Literatur wurde gezielt auf die für URESOLV relevanten Passagen gesichtet. Auf dieser Basis konnte im Voraus durch Messung der relevanten Parameter entschieden werden, ob die jeweilige Asche als „typisch“ bezeichnet werden kann und für die Versuchsserien geeignet ist.

Die Aschenproben wurden zunächst charakterisiert hinsichtlich:

- Korngrößenverteilung
- pH (1:10 Eluat)
- Leitfähigkeit (1:10 Eluat)
- Gehalt an wasserlöslichen Anteilen (1:10 Eluat)
- XRF-Screening: Schwermetalle: Cr, Pb, Zn, Cd, Cu, As, Hg, Sb, weitere Metalle: Fe, K, Ca
- Chromatgehalt (1:10 Eluat)

Die Daten wurden analysiert, gegeneinander aufgetragen und auf Korrelationen untersucht, welche zur Klärung der zu untersuchenden Fragenstellungen dienen. Weiter wurde die Eluierungskinetik der wasserlöslichen Anteile und von Chromat untersucht.

2 Material und Methoden

2.1 Beschaffung Holzaschen

Nach Zusicherung von Anonymität und nach engagierter Unterstützung durch die Energieeffizienzagentur konnte eine grössere Menge an Holzaschen beschaffen. Es wurden trocken ausgetragene, unbehandelte Bett/Rost- und Flugaschen beschafft. Die Flugascheproben enthalten je nach Herkunft Anteile aus Elektro- und/oder Gewebefiltern und/oder Zyklonasche. Insgesamt wurden vier Bettaschen und 11 Flugaschen beschafft. Bei den beschafften Holzaschen handelt es sich um Rückstände aus der Verbrennung von unterschiedlichen Gemischen an Brennmaterial (Frischholz, Restholz, Altholz). Die Auflösung nach Brennmaterialmix ist nicht zweckmässig, da diese Probenanzahl nicht repräsentativ ist. Für die Versuche 3.6 und 3.7 wurde mit Mischproben gearbeitet, da die Datenlage zu dünn ist, um statistisch relevante Aussagen zu einzelnen Holzaschenarten zu machen.

Tab. 2.1: Tabelle der Holzaschenproben. F = Flugasche, B = Bett/Rostasche. In Klammer ist vermerkt, wo Bett- und Flugaschen aus dem gleichen Werk stammen.

#	Beschreibung	#	Beschreibung	#	Beschreibung
F1	Gewebe + Zyklon	F6	Elektro + Zyklon	F11	Gewebe
F2	Gewebe	F7	Gewebe	B1	Bett (F5)
F3	Elektro	F8	Elektro	B2	Rost (F6)
F4	Zyklon + Gewebe	F9	Zyklon	B3	Rost (F8,F9)
F5	Zyklon	F10	Elektro + Zyklon	B4	Rost (F10)

2.2 Aufbereitung Holzaschen

Für die Charakterisierung und die Versuchsreihen mussten die magnetischen Metallteile mit einem Magnet aus den Bettaschen entfernt werden. Ebenfalls wurde anderes, mineralisches Fremdmaterial händisch entfernt. Alle Aschen wurden über Riffelteiler geteilt. Für die Eluierungsversuche wurden die Proben auf kleinste Teilmengen von ca. 500 g geteilt.

2.3 Eluierungsversuche und Analytik

2.3.1 Chromat- und Ammonium-Analytik

Die Chromat- und Ammoniumanalytik wurde am UMTEC mittels Schnelltests photometrisch durchgeführt. Die Eluate und Proben von Holzaschen sind stark gepuffert und hoch alkalisch, was für die Cr(VI)-Analyse ein Ansäuern der Messproben mit Salpetersäure erfordert. Teilweise sind die Proben verfärbt oder es entstehen bei der Zugabe von Säure trübe Niederschläge. Beides kann die photometrische Chromatmessung stören. Alle Proben wurden daher in Verdünnungen gemessen. Folgende Schnelltests und Geräte wurden zur Chromatanalytik verwendet:

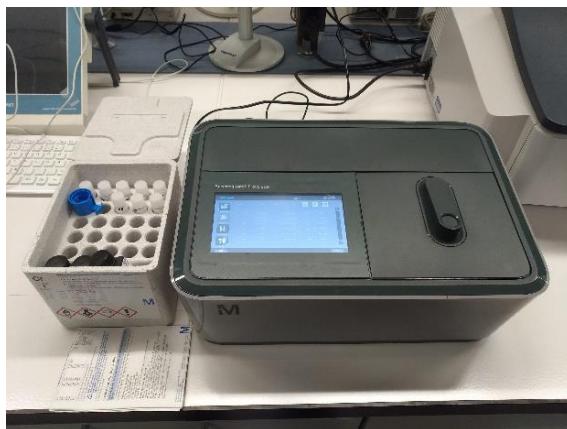


Abb. 2.1: Analysegerät Spectroquant® Prove 300. Weiter wurden für die Chromat- und Ammonium-analytik verwendet:

- Chromat-Kürettentest Spectroquant® 14552
- Spectroquant® Chromat Test Kit 114758
- Spectroquant® Ammonium Test Kit 114752

Die Holzascheneluate wurden in Schottflaschen mit deionisiertem Wasser in Schottflaschen gemischt und 24 h "über Kopf" geschüttelt.



Überkopfschüttler

Heidolph Reax 20/12

- 12 Flaschen
- Drehzahl 1-16 min⁻¹



Probenbehälter für 24 h Fixierungs- und Auswaschversuche

1 + 2 Liter Schottflaschen

Abb. 2.2: Materialen für Eluierungsversuche

2.4 Charakterisierung der Holzaschen

2.4.1 pH, Leitfähigkeit, Cr(VI), Ammonium und wasserlösliche Anteile

Zur Bestimmung dieser vier Parameter wurden jeweils 100 g Holzasche in 1 L Wasser in Schottflaschen für 24 h "über Kopf" geschüttelt. Das Wasser-/Aschegemisch wurde mit Vakuum durch einen Filter < 45um abgenutscht und der Filterkuchen verworfen. In der Lösung wurde der pH und die Leitfähigkeit gemessen.

Für die Chromat- und Ammoniummessung wurde einmal 50 mL Probe genommen und bei Bedarf entsprechend verdünnt. Die Eluatkonzentrationen wurden auf mg/kg Holzasche hochgerechnet. Jeweils 250 mL der filtrierten Eluate wurden in Bechergläsern bei 105°C eingedampft und das Gewicht der residualen Salze gewogen. Daraus ergab sich der prozentuale Anteil löslicher Salze.

2.4.2 XRF Screening

Zur Bestimmung der Schwermetallgehalte wurde der wellendispersive Röntgen-Fluoreszenz Analysator NITON XL3t von Thermo Scientific verwendet. Die verwendete Messmethode war „TestAllGeo“, welche sich zur Messung von Pulverartigen Proben eignet. Die Ascheproben wurden in der Probenkammer mit fixiertem Messgerät gemessen.



Abb. 2.3: Röntgen-Fluoreszenz Analysator NITON XL3t von Thermo Scientific und Messkammer mit aufgelegtem Probenbehälter.

Für die Proben wurden 50 g Material mit einer Kugelmühle auf < 100 um gemahlen und jeweils ca. 7 g in die entsprechenden Probenbehälter wie in Abbildung 2.4 gefüllt. Die Proben wurden fünfmal gemessen, dabei der Probenbehälter auf der Messvorrichtung jeweils leicht verschoben. Es wurden jeweils zwei Messzyklen für alle Filter durchlaufen.



1: Probenbecher mit Mylar Film und Probematerial



2: Filter auf Probematerial



3: Polyesterwatte auf Filter



4: Fertiger Probenbecher für Messung in Probenkammer

Abb. 2.4: Herstellung der Probenbehälter für XRF Screening in der Messkammer.

2.4.3 Korngrößenanalysen

Gemäss [1] entspricht die minimale Probenmenge in Gramm: 20 x (Grösste Maschenweite in mm²). Entsprechend dieser Faustregel wurde die Probemenge über den Riffelteiler vorbereitet. Bis zur Maschenweite 1 mm wurde trocken mit dem Siebturm abgesiebt (1 Minute mit 0.8 G). Vom Siebdurchschlag wurde eine Stichprobe abgewogen und mit dem Partikelgrößenmessgerät Retsch „Camsizer X2“ die Partikelgrößenverteilung < 1 mm bestimmt.

3 Ergebnisse Aschencharakteristik und Versuchsreihen

3.1 Korngrößenverteilung

Die Graphen in den Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen die resultierende Korngrößenverteilungen der Bett- und Flugaschen. Die Bettasche B3 enthielt ca. 23 M% nicht weiter identifizierbare Klumpen > 16 mm. Die Asche wurde zwecks Herstellung repräsentativer Teilproben für die Charakterisierung und Weiterverwendung bei 4 mm abgesiebt und der anteil > 4mm verworfen. Die Flugaschengrafik zeigt eine Auswahl von vier der total 11 Aschen mit je einer Filterart. Es sind die beiden Aschen mit dem niedrigsten und dem höchsten d50 Wert abgebildet. Der d50 Wert liegt bei allen Flugaschen unter denjenigen der Bettaschen.

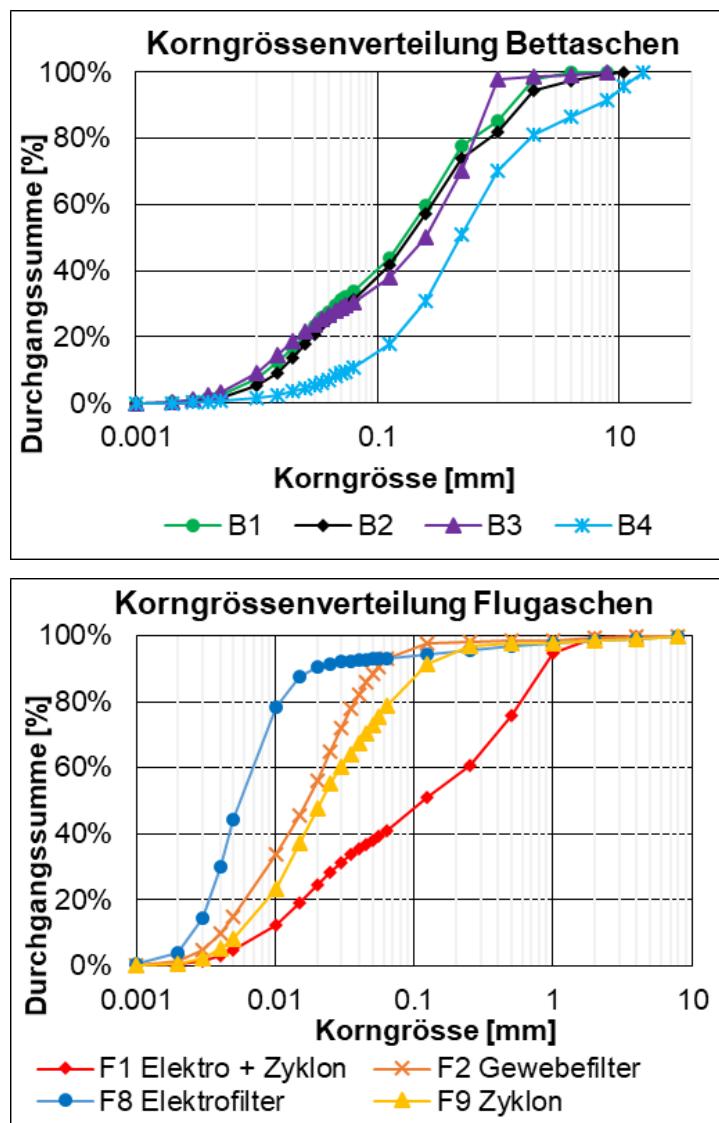


Abb. 3.1: (oben) Korngrößenverteilung der vier Bettaschen

Abb. 3.2: (unten) Korngrößenverteilung von Flugaschen verschiedener Filtertypen. Ganz links und ganz rechts sind die Kurven niedrigstem und grösstem d50 dargestellt.

Tab. 3.1: Übersicht d50 Werte der Holzaschen.

Asche	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	B1	B2	B3	B4
d50 (um)	123	17	26	18	35	50	21	5	22	30	11	200	200	250	495

3.2 Chemische Parameter und Elementzusammensetzung der Holzaschen

Die elementare Zusammensetzung der Holzasche wird in erster Linie durch die Zusammensetzung des Brenngutes bestimmt. Holzascheneluate sind meist hoch alkalisch. Tabelle 3.2 listet die Resultate der chemischen Holzaschencharakterisierung und Elementzusammensetzung auf.

Tab. 3.2: Übersicht der gemessenen chemischen Parameter und Metallen der Holzaschen.
E = Elektrofilter, G = Gewebefilter, Z = Zyklon

Ascheprobe	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	B1	B2	B3	B4
Aschetyp	N G	G	W	N G	N	N W	G	W	N	N E	G	Bett	Rost	Rost	Rost
pH (1:10 Eluat)	12.7	6.4	7.0	12.8	12.9	13.4	12.9	12.6	12.6	11.5	12.5	12.8	13.0	12.5	12.5
Leitf. ms/cm	19.2	31.2	34.9	21.3	29.1	89.4	26.9	42.5	20.2	38	29.2	21.9	23.3	11.6	14.1
Salze %	9	25.1	23.6	9.4	16.7	60.6	12	36	11.7	26.2	15	7.5	6.6	3.1	4.2
Cr(VI) mg/kg	26	<0.5	<0.5	45	5	50	4.5	34	9	271	138	2	2.9	13	179
NH4 mg/kg	32	5500	760	97	65	14	15	19	37	19	9	22	39	10	19
Cr	286	428	1731	370	143	110	75	134	117	3691	599	149	167	226	1188
Pb	3171	16561	33375	2613	215	201	83	1060	166	17465	6522	40	55	28	1765
Zn	5900	60152	79555	7098	1876	4557	603	36359	2540	49542	13540	89	112	259	4409
Cd	10	66	183	11	15	14	< 8	130	33	97	37	< 8	21	10	17
Cu	252	851	2386	291	222	237	116	332	158	4235	721	179	126	192	11129
Ni	83	< 22	64	80	84	86	82	< 22	93	68	79	129	155	121	280
Sb	26	251	371	26	< 15	< 15	< 15	31	37	178	102	< 15	52	38	69
As	83	206	205	76	16	13	6	217	34	143	188	7	9	21	43
Hg	11	< 8	< 8	18	11	10	10	83	15	< 8	28	11	11	10	14
Fe	13167	20605	14777	14404	11771	2164	4848	8099	12440	13871	12956	11089	5577	13986	19308
Ca (tausend)	201	61	113	229	273	116	260	124	285	149	224	361	381	349	284
K (tausend)	44	33	54	48	75	240	71	164	45	85	61	57	58	37	38

3.2.1 Vergleiche mit Literaturwerten

Die Ergebnisse der Elementzusammensetzung wurden mit Literaturwerten verglichen, um festzustellen, ob es sich dabei um "typische" Holzaschenproben handelt. In einer Studie im Auftrag des AWEL und des BAFU aus dem Jahr 2016 wurden verschiedene Bett- und Rostaschen von Altholzfeuerungen auf den Gehalt an Cr(VI), Cd, Pb; Zn der Aschen untersucht [4]. In der Studie der ZHAW aus dem Jahr 2013 [5] wurden in Zusammenarbeit mit dem Projekt "QS-Support Holzasche" der beiden Bundesämter für Energie und Umwelt und Kantonen 50 automatisch beschickte Holzheizungen auf den Elementgehalt der Bettaschen untersucht. Weiter wurden in einer Arbeit am UMTEC [7] Daten zur Elementzusammensetzung

von Bett- und Flugaschen aus verschiedenen Quellen zusammengetragen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Elementgehalte der hier untersuchten Aschen in den gleichen Größenordnungen bewegen wie in den Vergleichsstudien. Einzig die Quecksilber-Werte sind gegenüber den Vergleichswerten erhöht, in welchen meistens kein Quecksilber nachgewiesen wurde. Dies ist womöglich ein Effekt der Messungenauigkeit des hier verwendeten XRF Verfahrens.

Drei der hier untersuchten Proben weisen sehr hohe Chromatwerte auf mit dem Extremwert von 271 mg Cr(VI)/kg bei F10 (Vergleichsliteratur max. 50 mg Cr(VI)/kg). Diese drei Proben wurden als untypisch taxiert und nicht für Mischproben in den Versuchen berücksichtigt. Unerwartet sind ebenfalls die niedrigen pH-Werte von Flugaschen F2 und F3. Sie zeichnen sich gegenüber den anderen Proben durch sehr hohe Ammoniumgehalte aus und eluieren kein Chromat. Auch diese beiden Holzaschen wurden von den Versuchen ausgeschlossen.

3.3 Ergebnisse Leitfähigkeit und lösliche Salze

Abbildung 3.3 stellt die gemessenen Leitfähigkeiten (temperaturkorrigiert) der Holzascheneluate den Anteilen löslicher Salze gegenüber. Höhere Leitfähigkeiten indizieren tendenziell grössere Salzanteile. Die Probe mit der höchsten Leitfähigkeit weist auch den grössten Anteil lösliche Salze auf. Deren Eluat zeichnet sich auch durch die stärkste Gelbfärbung aus. Bettaschen enthalten weniger lösliche Salze als Flugaschen. In Abbildung 3.4 sind die löslichen Salze gegen den jeweiligen Gehalt an Kalium aufgetragen. Ein höherer Salzgehalt geht tendenziell auch mit höherem Kaliumgehalt einher. Die beiden Proben F2 und F3, die wegen der hohen Ammoniumgehalte eliminiert worden waren (siehe oben), genügen diesem Zusammenhang nicht.

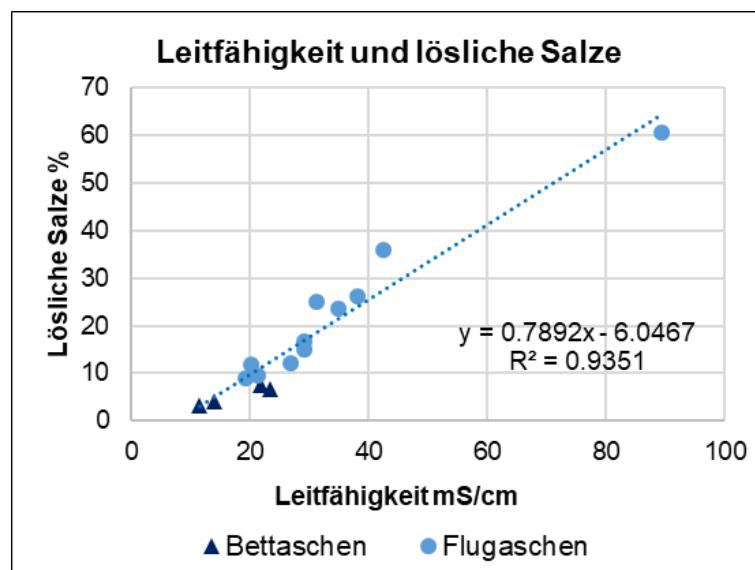


Abb. 3.3: Die Leitfähigkeit der Holzaschenluate korreliert mit dem Salzgehalt.

Aus einem früheren Projekt des UMTEC stammen die mit x bezeichneten Leitfähigkeitswerte und Salzgehalte von KVA-Filteraschen in Abbildung 3.5. Sie sind zusammen mit den Werten der Holzaschen aufgetragen und es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit-Salzgehalt Korrelation für Holzaschen und KVA-Filteraschen durchaus vergleichbar ist.

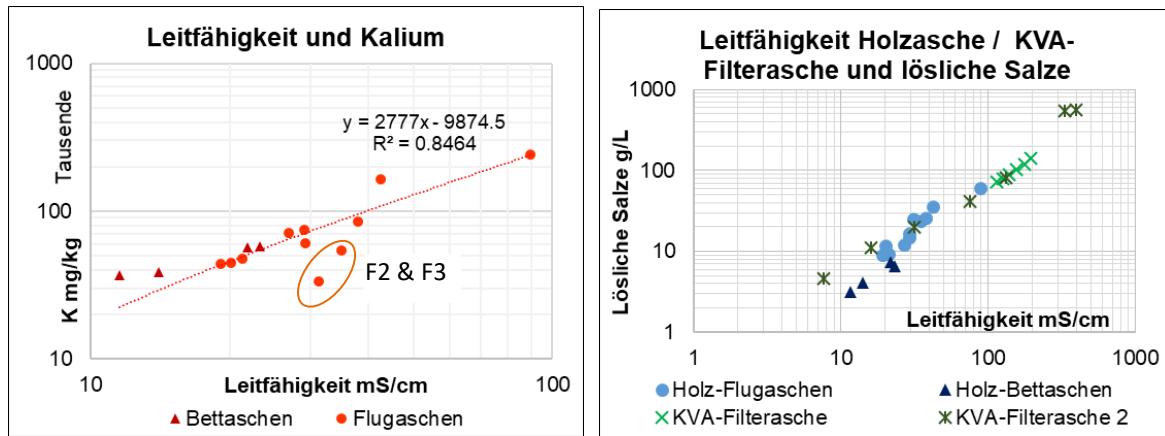


Abb. 3.4: (links) Der Kaliumgehalt im Feststoff korreliert mit der Leitfähigkeit der Ascheneluate (Ausnahmen F2 und F3).

Abb. 3.5: (rechts) Der Zusammenhang Leitfähigkeit zu Salzgehalt für Holzaschen trifft auch auf KVA-Filteraschen zu. Die KVA Werte stammen aus einem früheren Projekt des UMTEC.

3.3.1 Interpretation Leitfähigkeit und lösliche Salze

Mit relativ einfach durchführbaren Leitfähigkeitsmessungen von Holzascheneluaten kann mittels der Abb. 3.5 deren eher aufwändig messbarer Salzgehalt abgeschätzt werden. Ebenfalls besteht eine Korrelation zwischen der gemessenen Leitfähigkeit der Lösungen und dem Kaliumgehalt, also dem "Kaliumdüngepotenzial" im Feststoff (Abb. 3.4). Die beiden Flugaschen F2 und F3 folgen diesem Trend nicht. Sie stellen auch in Bezug auf den niedrigen pH in den Eluaten und die Abwesenheit von Chromat eine Ausnahme dar und sind daher wohl gut begründet als in mehrfacher Hinsicht untypisch zu bezeichnen.

3.4 Leitfähigkeit und Chromatgehalt

In Abbildung 3.6 sind die Chromatgehalte der Aschen (aus 24 h Eluat bestimmt) dargestellt. Die Flugaschen weisen tendenziell höhere Chromatgehalte auf als die Bettaschen. Die Flugaschen F10 und F11 enthalten sehr viel Chromat. Bei den Bettaschen weist B4 einen für Bettaschen sehr hohen Wert auf. Die Chromatgehalte sind gegen die Leitfähigkeit aufgetragen und es zeigt sich keine Korrelation. Die Messung der Leitfähigkeit eines Ascheneluats lässt nicht direkt auf den Chromatgehalt schliessen.

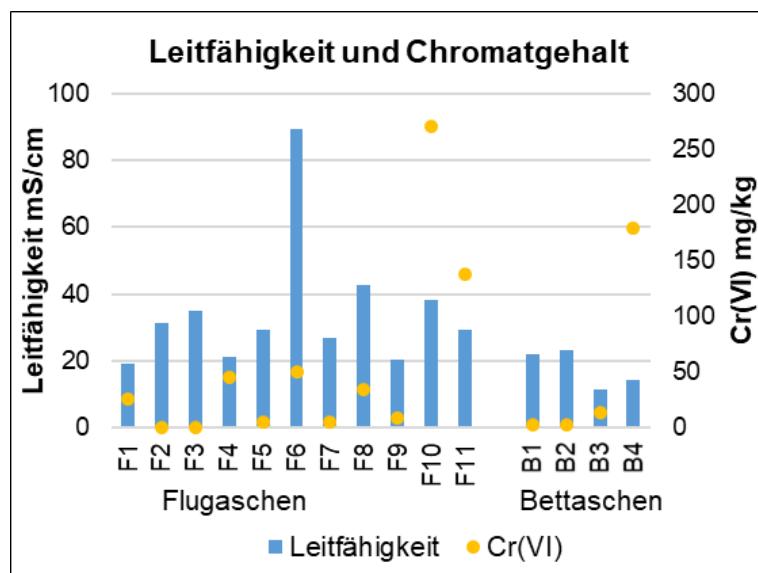


Abb. 3.6 Leitfähigkeit der Holzascheneluate und Chromatgehalt der Holzaschen. Die beiden Parameter zeigen keinen Zusammenhang.

3.5 Schwermetalle im Feststoff und Leitfähigkeit

Die mit XRF gemessenen Schwermetallgehalte in den Holzaschen sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Spannweite der Schwermetallgehalte der Holzaschen ist sehr gross. Typisch ist der hohe Zinkgehalt in der Mehrheit der Flugaschen. Der Vergleich der Schwermetallgehalte mit den Leitfähigkeitswerten der Eluate liess leider keine Korrelationen erkennen.

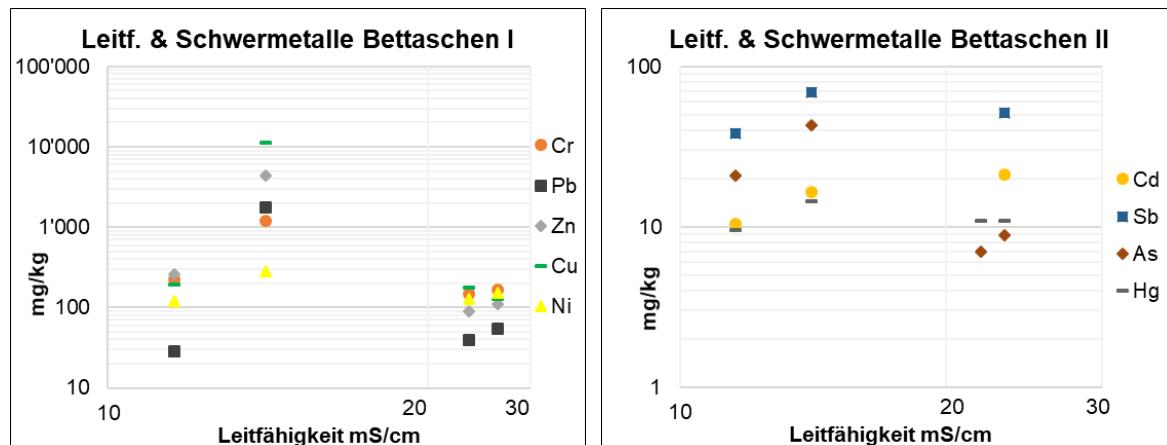


Abb. 3.7: Schwermetallgehalte (XRF) der Bettaschen und Leitfähigkeit. Es sind keine klaren Korrelationen ersichtlich.

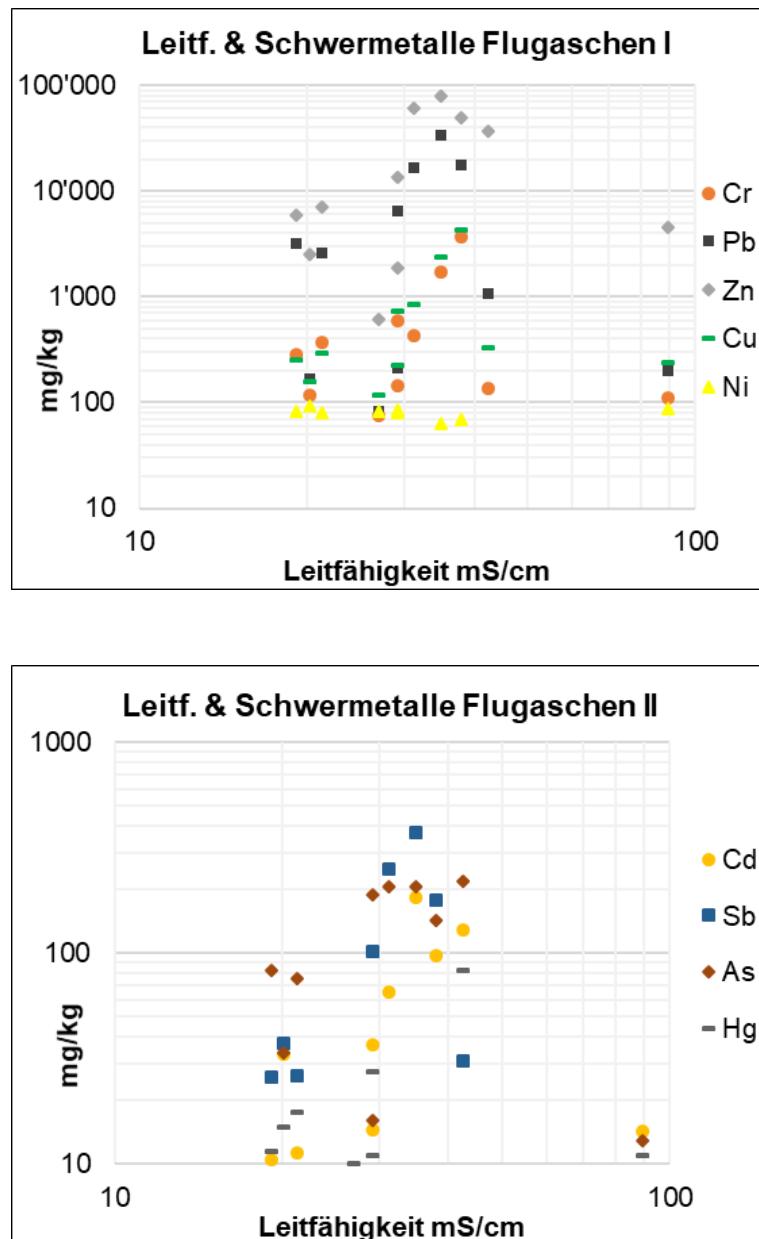


Abb. 3.8: Schwermetallgehalte (XRF) der Flugaschen und Leitfähigkeit. Es sind keine klaren Korrelationen ersichtlich.

Der Vergleich der Chrom(gesamt)-Gehalte mit den Chromatwerten zeigt, dass die Holzaschen mit der höchsten Chrombeladung auch erhöhte Chromatwerte aufweisen (ausser F2 und F3). Im Falle der Bettaschen geht ein höherer Chromatgehalt mit höherem Chrom(gesamt)-Gehalt einher (Abbildung 3.9).

Eine Studie der ZHAW hat ergeben, dass in Aschenrückständen aus Frischholz das Mengenverhältnis von Eisen zu Chrom etwa 100 zu 1 ist [5]. Eisen(II) vermag chemisch Chromat zu Cr(III) zu reduzieren. Abhängig davon, in welcher Form dieses Eisen vorliegt, könnte "auto-genes Reduktionspotential" in der Holzasche vorhanden sein (z.B. wenn das Fe metallisch vorliegt oder als lösliches Fe(II)). Die hier gemessenen XRF Daten für Eisen- und Chrom wurden aufgetragen und es hat sich gezeigt, dass sich zahlreiche Proben im Bereich des Mengenverhältnisses 50 zu 1 bewegen.

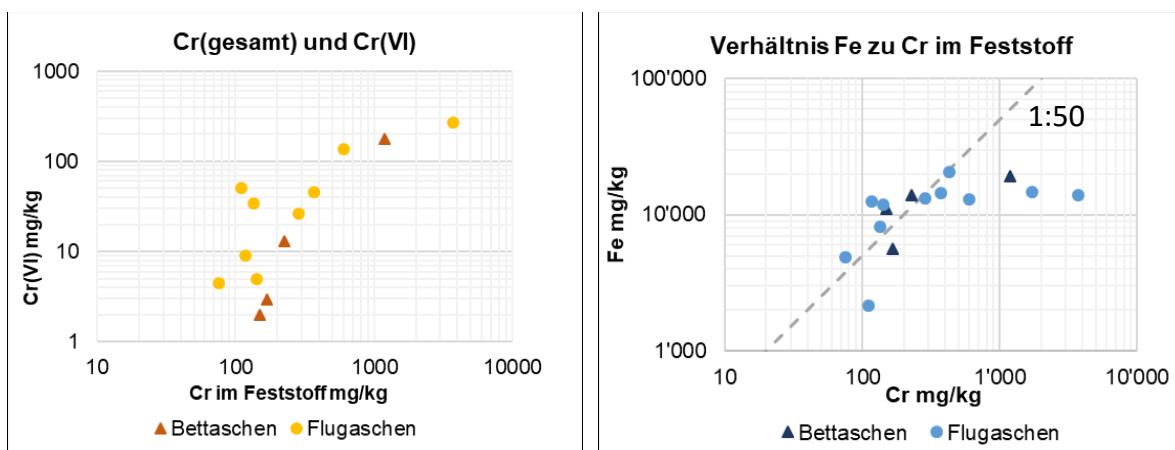


Abb. 3.9: (links) Chrom(gesamt) mit XRF gemessen und Cr(VI) aus Eluat bestimmt. Die höchsten Chrom(gesamt) - Werte gehen mit erhöhtem Cr(VI) einher. Sonst sind keine klaren Tendenzen erkennbar.

Abb. 3.10: (rechts) Mengenverhältnis Fe zu Cr in den Holzaschen.

3.5.1 Interpretation Schwermetallgehalte im und Leitfähigkeit

Die Hypothese, dass die Menge wasserlöslicher Salze respektive die Leitfähigkeit mit dem Gehalt von Schwermetallen in Holzaschen in Zusammenhang steht, kann nicht bestätigt werden. Aus Abbildungen 3.7 lassen sich keine klaren Korrelationen ableiten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein semi-quantitatives Breitband-Screening der Elementzusammensetzung durchgeführt und keine präzise Bestimmung der einzelnen Elemente mittels Standardmessungen. Matrixeffekte und weitere Störungen konnten im vorliegenden Zeit- und Kostenrahmen nicht quantifiziert werden. Dennoch ist davon auszugehen, dass die Elementzusammensetzung akkurat genug abgebildet wurde, um allfällige Korrelationen zu erkennen. Der gegenüber den Literaturwerten erhöhte Quecksilberwert ist wahrscheinlich ein Artefakt, das bei der XRF-Messung aus der Spektrenüberlagerung von Quecksilber bei Anwesenheit von Zink entsteht.

Die Tatsache, dass in F10 und B4 (Flug- und Bettasche aus gleicher Anlage) Chrom(gesamt) sowie Cr(VI)-Werte am höchsten sind, scheint eine Eigenheit des Verbrennungsprozesses oder des Inputmaterials zu sein.

Es besteht ein wesentlicher Überschuss an Eisen gegenüber Cr in den Holzaschen (ca. 50:1). Möglich ist, dass die Holzaschen direkt nach der Veraschung mehr Chromat enthalten, als beim Eluieren austritt, da Eisen(II) in der Asche bereits einen Teil in der Lösung reduziert. Allerdings ist nicht bekannt, in welcher Form (Oxide, Chloride, Sulfate etc.) das Eisen vorliegt.

3.6 Versuchsserie Eluierungskinetik

3.6.1 Versuchsbeschreibung Eluierungskinetik

Die Partikelgrösse, also die spezifische Oberfläche, spielt eine naheliegende Rolle in der Eluierungskinetik von wasserlöslichen Anteilen. In diesem Versuch wurden die Holzaschen in drei Korngrößenfraktionen trocken abgesiebt.

- Fein (f): < 125 um
- Mittel (m): 125 – 500 um
- Grob(g): 500 – 2000 um

Es wurden Gemische innerhalb der Größenklassen aus jeweils drei Bett- und Flugaschen hergestellt. Diese Proben wurden 1:10 mit Wasser in Schottflaschen eingerührt und auf einem Flachschüttler wurde die Kinetik der Freisetzung wasserlöslicher Salze mittels Leitfähigkeitssonde über die Zeit untersucht. Die Leitfähigkeit wurde gemessen nach:

- Minuten: 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64
- Stunden: 2, 4, 8, 24, 48.

In den Proben 8 min, 64 min, 24 h und 48 h wurden die Chromatgehalte gemessen. Dazu wurden jeweils 20 ml Proben mit einer Spritze aufgezogen, filtriert, 1:5 verdünnt und photometrisch gemessen.

Tab. 3.3 Übersicht der Proben für die Versuche Eluierungskinetik

Flugaschen # Einwaage in g	F4	F6	F7	Tot
< 125 um	16.5	16.5	16.5	49.5
125 – 500 um	16.5	16.5	16.5	49.5
500 – 2000 um	16.5	16.5	16.5	49.5

Bettaschen # Einwaage in g	B1	B2	B3	Tot
< 125 um	33.3	33.3	33.3	99.9
125 – 500 um	33.3	33.3	33.3	99.9
500 – 2000 um	33.3	33.3	33.3	99.9

3.6.2 Ergebnisse Eluierungskinetik

Die Abbildung 3.10 zeigt den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeit und der Chromatkonzentration in den Holzaschenlösungen. In allen Aschengemischen löste sich der grösste Teil der

Salze bereits in den ersten Minuten. Die Leitfähigkeit nahm mit der Zeit nur noch langsam zu. Der Verlauf zeigt einen logarithmischen Trend. Bei beiden Aschetypen nimmt der absolute Salzgehalt mit zunehmender Korngrösse ab. Die feinste Fraktion enthält am meisten Salze.

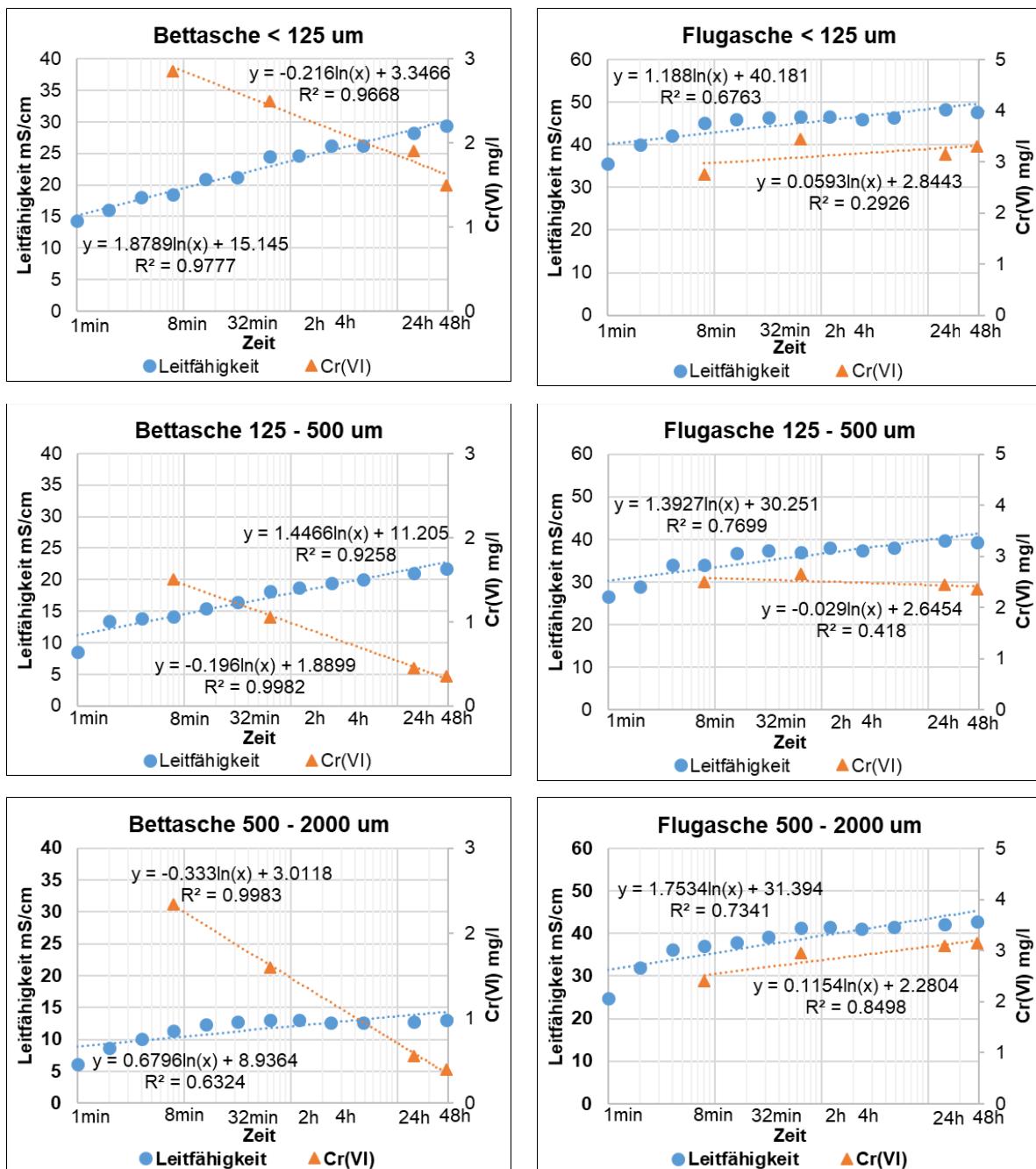


Abb. 3.11: Eluierungskinetik der wasserlöslichen Anteile und Chromat für Holzaschengemische auf drei Siebstufen. Salze wie Chromat lösen sich grösstenteils innert weniger Minuten in Wasser. Die Chromatkonzentration in den Bettaschen sinkt mit der Zeit. Dieser für Bettaschen sehr ausgeprägte Effekt wird interessanterweise in den Flugaschen nicht beobachtet.

Wie die Salze löst sich auch das Chromat aus der Holzasche sehr schnell in Wasser. Bei den Flugaschen steigt die Konzentration nach der ersten Messung (acht Minuten) nur noch langsam an oder bleibt in etwa gleich. In den Lösungen mit Bettaschen sinkt die Chromatkonzentration mit der Zeit. Die Flugaschenfraktionen unterscheiden sich nicht signifikant im Chromatgehalt während bei den Bettaschen die feine Fraktion die höchste Anfangskonzentration aufweist.

3.6.3 Interpretation Eluierungskinetik

Es ist bekannt, dass ein signifikanter Anteil der löslichen Bestandteile von Holzaschen aus Salzen wie CaCl_2 , KOH , K_2CO_3 oder dergleichen bestehen. Diese lösen sich sehr schnell in Wasser und der schnelle Anstieg der Leitfähigkeit in den Eluaten entspricht daher den Erwartungen. Im Falle der Bettasche sind zwischen 40 und 50 % der Salze nach der ersten Minute ausgewaschen im Vergleich zum Wert nach 48 h. Bei den Flugaschen sind dies zwischen 60 und 70 %.

Es darf davon ausgegangen werden, dass auch das Chromat in wenigen Minuten grössten- teils ausgewaschen wird. Die kleinen Konzentrationsunterschiede im Zeitverlauf bei den Flugaschen können auch auf Messunsicherheiten zurückgeführt werden.

Überraschend ist die starke Abnahme der Chromatkonzentration über die Zeit in den Bettaschen-Eluaten. Offensichtlich liegen in der Asche Bestandteile vor, welche Chromat in der Lösung zu reduzieren vermögen. Es handelt sich dabei möglicherweise um Abrieb und Korrosionsprodukte von metallischem Eisen und Eisenchlorid, welche durch Hochtemperaturkorrosion mit chlorhaltigen Verbindungen im Ofenraum (z.B. am Verbrennungsrost) entstehen und mit der Rostasche ausgetragen werden [3].

4 Diskussion der Ergebnisse

Die Messung der Leitfähigkeit eines Holzascheneluates ist ein guter Indikator dafür, wie gross der Anteil löslicher Salze ist. Ebenfalls aus der Leitfähigkeit ableitbar ist der Kaliumgehalt (also das Kalium-Düngerpotenzial). Dieser Zusammenhang ist auch von Interesse, wenn es um die Frage von Verwertung von Holzaschen als Baumaterial geht, denn ein hoher Gehalt an löslichen Anteilen ist in der Regel nicht kompatibel mit dem Einsatz in Zement.

Ein Rückschluss aus der Leitfähigkeitsmessung auf den Chromat- und Schwermetallgehalt im Feststoff ist, zumindest für die Holzaschenproben in dieser Arbeit, nicht möglich. Die Idee einen Schwermetallgehalt-Schnelltest auf Basis der Leitfähigkeitsmessung als Indikator für den Gehalt an löslichen Schwermetallen zu verwenden, muss verworfen werden.

Die zeitliche Dynamik der Salzlösung aus Holzaschen wurde in dieser Arbeit aufgezeigt. Leicht lösliche Salze, und auch in der Holzasche enthaltenes Chromat, werden aus der Korngrösstenklasse bis zwei Millimeter grösstenteils innerhalb weniger Minuten ausgewaschen.

Die über die Zeit abnehmende Chromatkonzentrationen in Bettascheneluaten deuten auf das Vorhandensein von korrodiertem Eisen in der Bettasche hin. Dieser interessante Effekt ist bislang nach unserem Wissen unbekannt und in der Literatur anscheinend nicht belegt. Er schlägt eine Brücke zur Thematik der Co-Ablagerung von Holzasche mit KVA-Schlacke (aktuell laufendes Projekt ChromatEx am UMTEC). Holzaschen sollen in Zukunft zusammen mit KVA-Schlacken im Mengenverhältnis 1 zu 10 deponiert werden und das in der KVA-Schlacke vorliegende Chromatreduktionspotential aus der Korrosion von Eisen und Aluminium dazu genutzt werden, um aus der Holzasche eluierendes Chromat zu reduzieren.

Die hier dargestellten Ergebnisse stammen aus Laborversuchen mit einer kleinen Anzahl Holzascheproben. Das Probenmaterial darf weitgehend als typisch bezeichnet werden, stellt aber keine repräsentative Stichprobe der in der Schweiz anfallenden Holzasche dar.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Bunge, Rainer, 2012: "*Mechanische Aufbereitung. Primär und Sekundärrohstoffe*". Weinheim. Wiley-VCH Verlag & CO. KGaA.
- [2] Keel, A., 2017: "*Holzaschen auf Deponien - Vortrag an der dritten Deponietagung VBSA*", Holzenergie Schweiz, Fisibach.
- [3] Warnecke, R., 2008: "*Chlorhaltige Ersatzbrennstoffe und deren Auswirkungen auf den Kessel*", Seminar des VDI-Wissensforums „Technikforum - Ersatzbrennstoffe für Industrieanlagen“ 28.-29. April 2008 Berlin
- [4] Plüss P., und Bruno S., 2016: "*Bett- und Rostaschen aus der Verbrennung von Altholz - Lösungsansätze bezüglich Entsorgung*", Studie im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU und des Amts für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL,“ GEO Partner AG und Friedlipartner AG, Zürich.
- [5] Lienemann P. und Vock W., 2013: "*Elementgehalte in Holzaschen und Validierung der Holzaschenkontrolle*", Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Institut für Chemie und Biologische Chemie, Wädenswil.
- [6] Zimmermann S., Hässig J., Ladolt W., 2010, "*Literaturreview Holzasche – Wald*",, Eidg. Forschungsanstalt WSL. Studie im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt BAFU
- [7] Wirz Ch., Frank K., Schmid D., 2012: "*Qualität von Rückständen aus der thermischen Behandlung von Holzbrennstoffen und Altholz in automatischen Holzfeuerungen und in der Holzvergasung.*", UMTEC, Auftraggeber: AWEL