

u^b

^b
UNIVERSITÄT
BERN



Bestandsaufnahme der Holzraschequalitäten für die Verwertung im Zementwerk

Abschlussbericht



Bern, Dezember 2023
Fachstelle Sekundärrohstoffe



Auftraggeberin:

Wyss Academy for Nature at the University of Bern, Hub Bern
Bundesamt für Umwelt BAFU

Auftragnehmerin:

Fachstelle Sekundärrohstoffe
Universität Bern
Institut für Geologie

Autorenschaft:

Paula Dörfler, Urs Eggenberger, Mirjam Wolffers

Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein die Auftragnehmerin verantwortlich.



Fachstelle Sekundärrohstoffe
Universität Bern
Institut für Geologie
Baltzerstrasse 3
3012 Bern

rohstoff@unibe.ch
<https://fachstelle-sekundaerrohstoffe.unibe.ch>

Kurzzusammenfassung

Durch die vorliegende Studie konnten die nötigen materialtechnischen Grundlagen zu den verschiedenen Holzschichttypen erhoben werden und eine erste Abschätzung des Verwertungspotentials im Zementwerk vorgenommen werden. Die Studie bietet einen Überblick über die chemisch-mineralogischen Qualitäten der Schweizer Holzaschen und deren Potential für eine Verwertung und umfasst die Analyse von knapp 60 Holzschichtproben, welche die Qualitäten von ca. 40 % der Schweizer Holzaschen abdecken. Der umfangreiche Datensatz lässt eine Gruppierung der Holzschichtqualitäten als Funktion des Feuerungstyps (Rost- vs. Wirbelschichtfeuerung), Brennstoffes (Nicht-Holzschichtbrennstoff vs. Holzschichtbrennstoff gemäss Anh. 5 Ziff. 31 Abs. 2 LRV, im Folgenden als Alt- vs. Naturholz bezeichnet) sowie als Funktion der anfallenden Aschefraktion (Rost-/Bettasche, Zyklonasche und Filterasche) zu. Insgesamt lassen sich 12 Schichttypen unterscheiden.

Die 12 Schichttypen unterscheiden sich hinsichtlich der Qualitätsmerkmale Hauptelemente, Alkalien und Schwermetalle. Die Aschen aus der Naturholz-Rostfeuerung sind aufgrund ihrer sehr hohen Ca-Gehalte äusserst vielversprechend für eine Verwertung als Rohmaterialersatz, während die hohen Gehalte an Alkalien den Einsatz aber limitieren. Die Aschen aus der Altholz-Rostfeuerung zeigen ein weniger attraktives Ca:Si Verhältnis und erhöhte Gehalte an Chlor, Schwefel und Schwermetallen, dafür aber tiefere Alkaliengehalte. Die Bettaschen aus der Wirbelschichtfeuerung weisen durch den hohen Anteil an Quarzsand (Bettmaterial) sehr hohe Si-Gehalte auf. Es ist daher für eine nachfolgende Verwertung der Bettaschen im Zementwerk zielführender, ein chemisch attraktiveres Bettmaterial für die Wirbelschicht zu finden. Sowohl die Naturholz- als auch die Altholzrostaschen weisen zudem aufgrund ihrer thermischen Entstehung eine attraktive mineralogische Zusammensetzung mit potentiell reaktiven Phasen auf und könnten somit auch als Zuschlagstoff genutzt werden. In den Altholz-Filteraschen sind die Schwermetallgehalte sehr hoch, wodurch eine Behandlung mit dem FLUWA-Verfahren nahe liegt.

Es zeigt sich, dass eine Unterscheidung in die vorgeschlagenen Holzschichttypen zentral ist für eine hochqualitative Verwertung. Weitere Forschungsgrundlagen sind aber nötig, um die als vielversprechend identifizierten Verwertungswege zu prüfen und auf ihre Umsetzbarkeit zu testen. Neben weiterführenden Tests zur Eignung als Rohmaterialersatz oder Zuschlagstoff sollte abgeschätzt werden sollten zudem auch weiterführende Grundlagen zur Belastung durch organische Schadstoffe erhoben werden. Weiter sollte die kombinierte Verwertung der Altholzaschen zusammen mit den Naturholzaschen als Rohmaterialersatz untersucht werden, da hierbei ein grosses Potential besteht, um u.a. die Problematik der hohen Alkaliengehalte zu mindern. Jedoch halten die untersuchten Altholzaschen die VVEA Grenzwerte zur Verwertung als Rohmaterialersatz nicht ein, daher gilt es in Bezug zu setzen, inwiefern die für eine Verwertung positiven Materialeigenschaften ins Verhältnis zu den Deponiekosten und der aus der Deponierung hervorgehenden Umweltbelastung gesetzt werden kann.

Zusammenfassend lässt sich schliessen, dass die Holzaschen eine kleine, aber aufgrund ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung sehr vielversprechende Quelle darstellen für die Verwertung im Zementwerk, insbesondere auch als CO₂-neutrales Rohmaterial.

Inhaltsverzeichnis

Glossar	4
1 Einleitung	5
1.1 Ausgangslage	5
1.2 Ziele der Studie	8
2 Holzaschengenese und Feuerungstypen	9
2.1 Rostfeuerung	9
2.2 Wirbelschichtfeuerung	10
3 Probenahme und Probenaufbereitung	11
3.1 Probenahmekonzept	11
3.2 Probenaufbereitung	12
3.3 Probenpräparation für die Röntgenfluoreszenanalyse (XRF)	13
3.4 Probenpräparation für die Röntgendiffraktion (XRD).....	13
4 Analyseresultate	13
4.1 Makroskopische Beschreibung	13
4.2 Chemische Zusammensetzung	15
4.3 Mineralogische Zusammensetzung	20
4.4 Diskussion	25
5 Verwertung der Holzasche im Zementwerk	29
5.1 Situation Zementindustrie Schweiz	29
5.2 Rechtliche Rahmenbedingungen	30
5.3 Potential Holzasche als Rohmaterialersatz.....	33
5.4 Potential Holzasche als Zuschlagstoff.....	35
6 Andere Verwertungsmöglichkeiten	36
6.1 Beton	36
6.2 Schwermetallrückgewinnung	36
6.3 Dünger	37
7 Zusammenfassung	37
7.1 Chemisch-Mineralogische Qualitäten.....	37
7.2 Verwertungspotential.....	37
8 Ausblick	40
Literaturverzeichnis	41

Glossar

Brennstoff per LRV	Verwendeter Begriff im Bericht
Nicht-Holzbrennstoffe	Altholz (AH)
Holzbrennstoffe	Naturholz (NH)

Holzaschetyp-Kürzel	Erklärung
R-NH-Aschen	Aschen aus der Naturholzverbrennung in Rostfeuerungen
R-AH-Aschen	Aschen aus der Altholzverbrennung in Rostfeuerungen
W-NH-Aschen	Aschen aus der Naturholzverbrennung in Wirbelschichtfeuerungen
W-AH-Aschen	Aschen aus der Altholzverbrennung in Wirbelschichtfeuerungen

Holzaschefraktion	Erklärung
Bettaschen	Im Brennraum von Wirbelschichtfeuerungen anfallende Aschefraktion
Rostaschen	Über den Rost ausgetragene Aschefraktion in Rostfeuerungen
Zyklonaschen	Asche, die vom Abluftstrom über den Zyklon abgetrennt wird, manchmal auch «Aschen des 2./3. Zuges» genannt
Filteraschen	Asche, die über Gewebe- oder Elektrofilter vom Abluftstrom getrennt werden
Flugaschen	Sammelbegriff für alle Aschen, die den Brennraum über den Abluftstrom verlassen (Zyklon- und Filteraschen)

Weitere Abkürzungen	Erklärung
BAFU	Bundesamt für Umwelt
FLUWA	Filter- und Flugaschenwäsche
FSSR	Fachstelle Sekundärrohstoffe, Universität Bern
HHKW	Holzheizkraftwerk
KVA	Kehrichtverbrennungsanlage
VVEA	Verordnung über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen
ZAR	Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung

1 Einleitung

1.1 Ausgangslage

In der Schweiz fallen jährlich ca. 75'000 t Holzasche an. Obwohl der Holzasche ein grosses Verwertungspotential in der Bauindustrie zugesprochen wird, sind die Verwertungsraten Stand heute vernachlässigbar. Eine Einbindung der Holzasche in die Kreislaufwirtschaft kann nur gelingen, wenn die Qualität der Holzasche bekannt ist. Eine grosse Herausforderung bei der Bestimmung der Holzaschequalitäten ist jedoch die grosse Zahl an Holzascheproduzenten: Holzasche entsteht derzeit in der Schweiz von 522'533 Produzenten unterschiedlichster Art, davon etwa 510'000 von Einzelraum- und Gebäudeheizungen (Ruoss and Hauser, 2023). Aufgrund des sich anbahnenden Deponieengpasses und dem in der Literatur festgestellten grossen Potential für Verwertung einiger Holzaschenfraktionen sollte die Qualität dieses Massenstromes möglichst genau erfasst werden.

In der VVEA werden die Holzaschen nach ihrem **Brennstoff** unterschieden, in Aschen aus Nicht-Holz-brennstoff (kurz: **Altholz**, AH) und Holzbrennstoff (kurz: **Naturholz**, NH) gemäss Anh. 5 Ziff. 31 Abs. 2 LRV (Schweizerischer Bundesrat, 1985). In diesem Bericht wird für die Unterscheidung die Kurzformen Alt- und Naturholz verwendet. Im Weiteren werden **Rost- und Bettaschen von den Filteraschen und -stäuben** unterschieden. Hinsichtlich einer Verwertung müssen jedoch weitere Unterscheidungen getroffen werden. Zum einen hat der Feuerungstyp (**Rostfeuerung** vs. **Wirbelschichtfeuerung**) einen grossen Einfluss auf die Aschezusammensetzung, zum anderen müssen neben Rost- und Bettaschen sowie Filteraschen- und stäuben auch die Zyklonaschen als eigene Fraktion unterschieden werden. Insgesamt gibt es daher 12 verschiedene Holzaschenfraktionen (Tabelle 1) mit grundsätzlich unterschiedlichen Qualitäten und Eigenschaften hinsichtlich einer potenziellen Verwertung. Die Charakteristika der Feuerungsarten und der resultierenden Aschen werden in Kapitel 2 erläutert.

Tabelle 1: Überblick über die bei verschiedenen Feuerungstechnologien anfallenden Aschefraktionen. Oft wird für die Mischfraktion aus Zyklon- und Filteraschen der Begriff Flugasche verwendet.

	Rostfeuerung	Wirbelschichtfeuerung
Naturholz	<ul style="list-style-type: none"> Rostasche 	<ul style="list-style-type: none"> Bettasche
	Flugasche <ul style="list-style-type: none"> Zyklonasche Filterasche 	Flugasche <ul style="list-style-type: none"> Zyklonasche Filterasche
Altholz	<ul style="list-style-type: none"> Rostasche 	<ul style="list-style-type: none"> Bettasche
	Flugasche <ul style="list-style-type: none"> Zyklonasche Filterasche 	Flugasche <ul style="list-style-type: none"> Zyklonasche Filterasche

In Tabelle 2 sind die Studien zusammengefasst, welche sich mit den Schweizer Holzaschequalitäten befasst haben. Nebst der jährlich herausgegebenen Schweizer Holzenergiestatistik (Ruoss and Hauser, 2023) und dem HARVE-Schlussbericht haben insbesondere die Studien zur Verwertung einzelner Holzaschefraktionen, z.B. im Zement (Dörfler, 2022), in der FLUWA (Fromm et al., 2021; Wolffers et al., 2021), oder als Pflanzendünger (Keel, 2019) wesentlich zum Verständnis einzelner Fraktionen beigetragen.

Auf Basis dieser Studien kann eine grobe Abschätzung der jährlich anfallenden Menge pro Fraktion erstellt werden (Abbildung 1). Die grösste Aschemenge wird von Naturholz-Rostfeuerungen produziert. Die mit Abstand grösste Fraktion bilden darunter die Rostaschen (R-NH-Aschen, ca. 29'000 t/a), gefolgt von den Flugaschen (ca. 14'000 t/a). Altholz-Rostfeuerungen sind die zweitgrösste Gruppe der Holzascheproduzenten. Hier fallen jährlich ca. 18'000 t Rostasche und 4'500 t Flugasche an. Die Wirbelschichtfeuerungen produzieren insgesamt ca. 9'000 t Asche pro Jahr. Hier ist der Grossteil Flugasche (ca. 6'000 t/a).

Tabelle 2: Zusammenfassung bisheriger Studien zum Thema Holzaschen

Jahr	Beschreibung
2023	XyloMetAsh. Étude des transferts des éléments en traces métalliques entre les chaudières et les cendres issues de la combustion de bois non pollués (Ropp, 2023) Das Projekt XyloMetAsh der Fachhochschule HES SO (Yverdon) bereitet eine Studie zur Verwertung von Aschen aus naturbelassenem Holz als Düngemittel vor. Dafür wurden die Schwermetallgehalte von mehr als 100 Proben aus Anlagen in der Westschweiz analysiert. Ein Augenmerk der Studie lag auf der Herkunft der Schwermetalle und holz- bzw. anlagenspezifischen Anreicherung bestimmter Elemente.
2023 bzw. jährlich	Holzenergiestatistik Schweiz (Ruoss und Hauser, 2023) Die jährlich herausgegebene Analyse zum Stand der Holzenergie umfasst eine Aufführung der Anzahl und Grösse der in der Schweiz betriebenen Holzfeuerungsanlagen und bietet so einen aktuellen Überblick zum Anlagenbestand. Die Ergebnisse der Holzenergiestatistik für das Erhebungsjahr 2022 beruhen auf Angaben zum Absatz von Holzfeuerungen, zur Anzahl der Ausserbetriebsetzungen sowie auf jahresspezifischen Daten.
2022	Optimisation of Biomass Bottom Ash for Cement Production (Dörfler, 2022) Im Rahmen dieser Masterarbeit an der Fachstelle Sekundärrohstoffe (Uni Bern) wurden Möglichkeiten zum Einsatz eines Sekundärrohstoffes als Bettmaterial in Wirbelschichtfeuerungen für Alt- und Naturholz getestet. So sollte die Qualität der Bettaschen hinsichtlich eines Einsatzes als Zuschlagstoff in der Zementproduktion verbessert werden. Im Zuge dieses Projektes wurden die Aschen von 3 Schweizer Wirbelschichtanlagen einer Materialcharakterisierung unterzogen.
2021	Metallrückgewinnung aus Filteraschen der thermischen Altholzverwertung (Fromm et al., 2021) In der gemeinsamen Studie des ZAR und der Fachstelle Sekundärrohstoffe wurde die chemische Zusammensetzung der R- und W-AH-Filteraschen, jeweils bei der Verbrennung von Alt- und Naturholz analysiert und hinsichtlich ihres Verhaltens bei einer FLUWA-Behandlung verglichen. Filteraschen der Rostfeuerungen mit hohen Schwermetallgehalten können problemlos mit den KVA-Filteraschen behandelt werden. Die Filteraschen der Wirbelschichtfeuerungen weisen verhältnismässig geringere Schwermetallkonzentrationen auf, da sie durch das fein abgetragene Bettmaterial verdünnt sind. Zudem weisen die Filteraschen der Wirbelschichtaschen einen hohen Al ⁰ -Anteil auf. Die geringen Schwermetallgehalte und gleichzeitig hohen Al ⁰ -Gehalte erschweren die Metallrückgewinnung der W-AH-Filteraschen.
2020	HARVE (Holzaschen Recycling-Verwertung-Entsorgung, Tobler und Jutz, 2020) Das HARVE-Projekt ist eine Grundlagenstudie zur Situation der Holzaschen in der Schweiz. Es wurde vom BAFU beauftragt und im Zeitraum 2018-2020 durchgeführt. Im Zuge des HARVE-Projektes wurde eine Datengrundlage zur Menge und Art der anfallenden Holzaschen geschaffen sowie Vorschläge zur Optimierung der Anlagen für eine Verwertung der Holzaschen erarbeitet. Auch wurden Daten zur Logistik der Holzaschenentsorgung erhoben.
2019	Waste Wood Fly Ash Treatment in Switzerland: Effects of Co-Processing with Fly Ash from Municipal Solid Waste on Cr(VI) Reduction and Heavy Metal Recovery (Wolffers, 2019; Wolffers et al., 2021) Im Rahmen dieser Masterarbeit an der Fachstelle Sekundärrohstoffe (Uni Bern) wurde die Cr-VI-Reduktion der Flugaschen bei einer Mitbehandlung von W-AH-Flugaschen in der FLUWA untersucht. Die Cr-VI-Reduktion ist erfolgreich, allerdings wird dafür ein höherer Anteil an HCl und H ₂ O ₂ benötigt. Die hohe Pufferkapazität der Holzasche und der damit einhergehende erhöhte Einsatz von Neutralisationschemikalien erschwert jedoch die Wiedergewinnungsrate der Schwermetalle Pb und Cu, wodurch W-AH-Filterasche nur in kleineren Mengen zusammen mit den KVA-Flugaschen mitbehandelt werden sollte.
2019	Filteraschen der Holzverbrennung als Additiv bei der Pflanzenkohleherstellung (Keel, 2019) In dieser Studie wurde untersucht, inwiefern Holzaschen aus der Rostfeuerung als Additiv bei der Pflanzenkohleherstellung verwendet werden können. Der Studie zugrunde liegt der in der Literatur beobachtete Effekt, dass K-reiche Materialien die Herstellung von Pflanzenkohle verbessern. Die Studie kam zu dem Ergebnis, dass die Zugabe von Rostasche den Ertrag an Pflanzenkohle steigert, die Zugabe von Flugasche ihn jedoch verringert.
2016	Entsorgung von Aschen und Filterstäuben aus Holzfeuerungen im Kanton Bern (Zürcher, 2017) Die Masterarbeit der ZHAW befasst sich mit der Entsorgung der Holzaschen im Kanton Bern. Dabei wurde ein umfassender Datensatz ausgewertet, der ca. 40 % der messpflichtigen Anlagen im Kanton Bern erfasst. Insbesondere wurden in der Umfrage die Art des Aschenaustrages, die Ascheentsorgung sowie deponierungsrelevante chemische Parameter diskutiert.

Geschätzte Mengen Holzasche pro Kategorie (in t/a)
Total = ca. 75'000 t/a

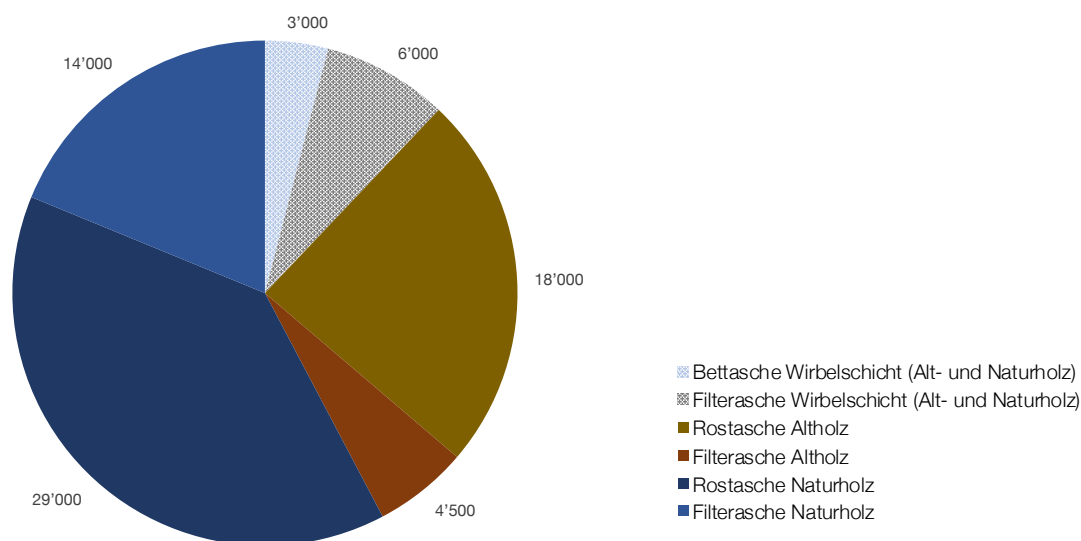


Abbildung 1: Schätzung der jährlich anfallenden Holzaschemengen pro Aschetyp, basierend auf Angaben aus Tobler und Jutz, 2020 sowie Dörfler, 2022 unter Annahme des jährlichen Anfalls von 75'000 t Holzasche/Jahr.

Die **Verwertung und Entsorgung** von Holzaschen ist in der VVEA geregelt (Schweizerischer Bundesrat, 2015). Obwohl die Holzaschen (Natur- und Altholz) auf der Positivliste für eine Verwertung als Zuschlagstoff aufgelistet sind, sind die Verwertungsraten von Holzaschen momentan vernachlässigbar. Holzaschen werden zurzeit überwiegend auf Deponien abgelagert. Ein Überblick über die Entscheidungskriterien und Deponietypen ist in Abbildung 2 dargestellt. Für jeden der vier Aschetypen (Rost-/Bettasche sowie Filteraschen- und Stäube, jeweils aus der Feuerung von Naturholz und Altholz) ist die Entsorgung separat definiert. Holzaschen aus Privathaushalten (mindestens ca. 510'000 Einzelraum- und Gebäudeheizungen) werden über den Hausmüll entsorgt.

Alle Naturholzaschenfraktionen (Rost- und Bettaschen sowie Filter- und Flugaschen) werden mit KVA-Schlacke gemischt und gemeinsam auf Deponien Typ D oder E abgelagert. Altholzrost- und Bettaschen können unter Einhaltung des Grenzwertes von 20 000 mg/kg TOC auf Deponien des Typs D abgelagert werden. Überschreitet der TOC-Gehalt den Grenzwert von 50 000 mg/kg nicht, können sie auf Deponien des Typs E abgelagert werden. Altholzfilteraschen und -stäube dürfen befristet bis 31. Dezember 2025 auf Deponien des Typs D und E abgelagert werden. Danach müssen sie vor der Deponierung voraussichtlich einer Nachbehandlung, z.B. analog zur Metallrückgewinnung aus KVA-Flugaschen (FLUWA), unterzogen werden, bevor sie unter Einhaltung der entsprechenden Grenzwerte deponiert werden.

Die Aschen fallen auf den Holzverbrennungsanlagen in verschiedenen (Misch-)Fraktionen an. In neueren Anlagen werden die drei Fraktionen Rost- bzw. Bettasche, Zyklonasche und Filterasche sinnvollerweise bereits getrennt ausgetragen. Die konsequente Separation der Filteraschen- und Stäube, wie sie im Falle der Altholzaschen für die Gesetzesänderung ab 01.01.2026 nötig sein wird, hat sich jedoch noch nicht auf allen Altholzfeuerungen durchgesetzt.

Die Abholung der Aschen erfolgt in ca. 70 % der Anlagen über externe Unternehmen oder die Holzlieferanten. Diese holen die Aschen zumeist auf Abruf bei den Anlagen ab. Dabei sammeln die Logistikfirmen die Aschen in der Regel bei mindestens 4 Anlagen innerhalb einer Entsorgungstour. Die Routen sind ca. 30 - 50 km lang. Die Entsorgungskosten belaufen sich im Durchschnitt auf ca. 300 CHF/t für gemischte Bett-/Rost- und Filteraschen, 250 CHF/t für Bett-/Rostaschen und ca. 200 CHF/t für Filteraschen (Tobler und Jutz, 2020). Ein wichtiger Akteur bei der Holzaschenentsorgung kleinerer Anlagen in der Region Mittelland ist die Firma Amstutz. Eine der grössten Holzaschedeponien ist momentan die Deponie Cholwald in Luzern.

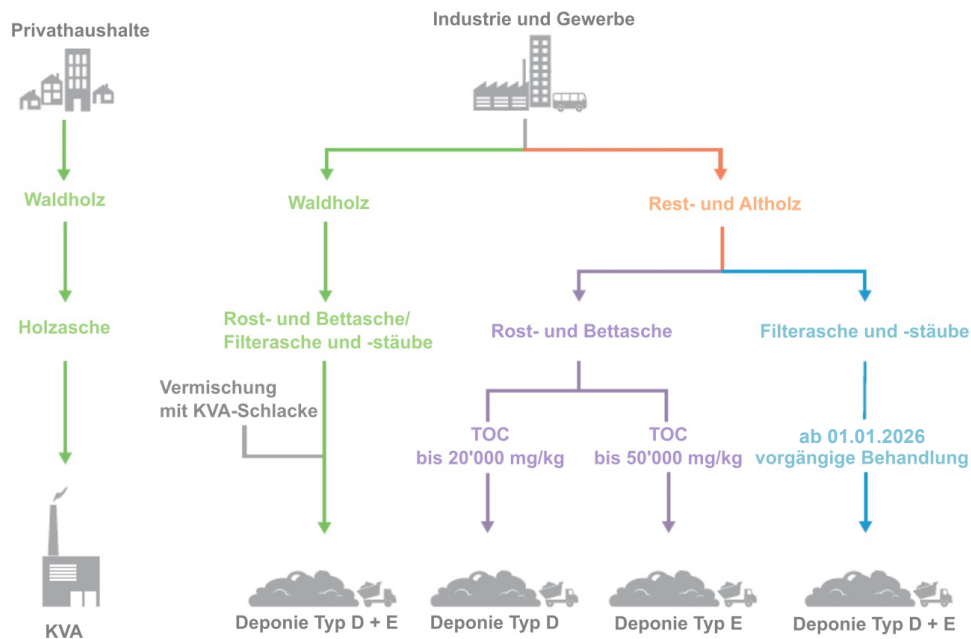


Abbildung 2: Die Entsorgungswege der Holzasche je nach Entstehung und Qualität (BAFU, 2023)

1.2 Ziele der Studie

Die Literaturstudie hat gezeigt, dass grosse Lücken im Verständnis der Materialqualitäten der Schweizer Holzaschen bestehen. Bisher wurden nur Detailstudien für kleinere Massenströme, z.B. Schwermetallanalysen in Vorbereitung der angedachten Schwermetallrückgewinnungspflicht für AH-Filteraschen- und Stäube angefertigt. Auch eine allgemeine Charakterisierung der grössten Holzaschefraktionen (Rostaschen der Natur- und Altholzfeuerungen), die nicht nur die VVEA-geforderten Grenzwertparameter erfasst, stand bislang aus.

Der erste Schritt in dieser Studie ist die Ausarbeitung einer repräsentativen Probenahmestrategie, die einen möglichst grossen Anteil der Schweizer Holzaschen abbildet (Kapitel 3). Die ortsaufgelöste Entnahme der drei Fraktionen Rost- bzw. Bettaschen, Zyklonaschen und Filteraschen soll dabei zu einem erhöhten Prozess- und Qualitätsverständnis beitragen.

Für die Beurteilung des Verwertungspotentials für die Holzaschen ist die chemisch-mineralogische Zusammensetzung ihrer Hauptbestandteile entscheidend. Diese wird in Kapitel 4 beschrieben. Zudem müssen die Anforderungen für die Verwertung definiert werden. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und der potentiell reaktiven Mineralphasenzusammensetzung könnte die Holzasche ein vielversprechendes alternative Rohmaterial in der Zementindustrie darstellen. Aus diesem Grund werden die erhobenen Daten vorrangig in Zusammenhang mit einer Verwertung im Zementwerk analysiert (Kapitel 5). Andere mögliche Verwertungswege ausserhalb des Zementwerks werden in Kapitel 6 skizziert.

2 Holzschengengese und Feuerungstypen

In Kapitel 1 wurden die Fraktionen Rostasche, Bettasche, Zyklonasche und Filterasche eingeführt. Die Rost- bzw. Bettaschenfraktion bezeichnet die im Feuerungsraum anfallende Fraktion. Rostaschen entstehen dabei in Rostfeuerungen und Bettaschen in Wirbelschichtfeuerungen. Zusammen mit dem Abluftstrom verlassen den Brennraum einige leichte Partikel sowie unvollständig verbrannte Holzkohle. Diese werden im Anschluss als Zyklonasche abgeschieden. Je nach Anlagenbauweise wird diese Fraktion auch als Kessel- oder Leerzugasche bezeichnet. Die Filteraschen sind feinkörnige, teilweise aus der Gasphase präzipitierte Aschen, die in Gewebe- oder Elektrofiltern ausgetragen werden. Der Begriff «Flugasche» bezeichnet oftmals die Mischfraktion aus Zyklon- und Filterasche. Der Austrag der Aschen erfolgt entweder mittels Nass- oder im Trockenaustrag. Die Rost- bzw. Bettaschen werden zum Grossteil trocken ausgetragen; ca. 12 % der Anlagen betreiben einen Nassaustrag (Tobler und Jutz, 2020). Die Filteraschen werden immer trocken ausgetragen.

In der Schweiz sind zwei Feuerungstechnologien vertreten: Die Rost- und die Wirbelschichtfeuerung. Die den beiden Technologien zugrundeliegenden Wirkungsweisen werden im Folgenden kurz dargestellt.

2.1 Rostfeuerung

Bei der Rostfeuerung wird der Brennstoff auf einem Rost verbrannt (Abbildung 3). Dabei werden sowohl Brennstoffversorgung als auch Abfuhr der Rostasche über den Rost gesteuert. Die Kapazität von Rostfeuerungsanlagen kann zwischen wenigen kW und einigen MW liegen (Tabelle 3). Kleinere Anlagen tragen häufig zur Autarkie einer Hausgemeinschaft oder Gemeinde bei. Es gibt zudem einige grössere Holzheizkraftwerke, z.B. das HHKW der Axpo Tegra in Ems oder das HHKW Aarberg. Die meisten automatisierten Feuerungen basieren auf der Rostfeuerung. Dies zeigt sich auch unter den Schweizer Anlagen.

Tabelle 3: Holzfeuerungsanlagen gemäss Holzenergiestatistik mit dem Bezugsjahr 2022 sowie Angaben zu Aschemengen aus dem HARVE-Bericht (Tobler und Jutz, 2020).

Anlagen-gruppe	Beschreibung	Anlagen-bestand	Brennstoff [t/a]	Geschätzter Anteil an Gesamtaschemenge	Entsorgung
A	Einzelraumheizungen	451'590	581'816	10 %	Über Hauskehricht
B	Gebäudeheizungen	46'660	509'274	10 %	Über Hauskehricht
C	Automatische Feuerungen > 50 kW (darunter auch die grösseren WKK-Anlagen)	12'256	2'455'691	60%, mind. ca. 45'000 t/a	Per Logistikunternehmen auf Deponie oder in Verwertung
D	Spezialfeuerungen Anlagen für erneuerbare Energien (Kat. 19) & KVA's (Kat. 20)	106	973'899	20% mind. ca. 10'000 t/a	Per Logistikunternehmen auf Deponie oder in Verwertung

Bei den Rostfeuerungen entfallen > 2/3 des Outputs an Verbrennungsrückständen auf die Rostaschenfraktion. Bei grossen Anlagen sind ca. 80-90 Gew. % des gesamten Ascheoutputs Rostaschen. Der Rest entfällt zu je gleichen Teilen auf die Zyklon- und Filteraschen, die heute meist nicht getrennt erfasst werden. Durch die grosse Varianz in der Anlagengrösse sind auch die jeweils anfallenden Aschemengen sehr unterschiedlich und belaufen sich auf ca. 10 - 1'000 t/a pro Anlage. Details zu den beprobten Anlagen sind in Kapitel 3.1, Tabelle 6 aufgeführt.

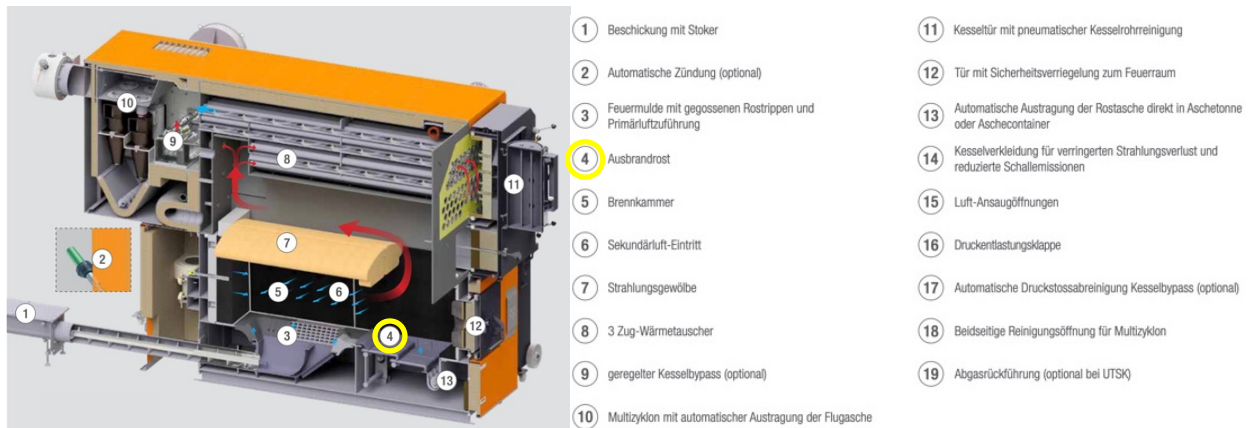


Abbildung 3: Schema einer Rostfeuerung (Quelle: Schmid energy).

2.2 Wirbelschichtfeuerung

In grossen Holzheizkraftwerken (> 25 MW) wird oftmals die effizientere Wirbelschichtfeuerung eingesetzt. Auf Abbildung 4 ist das Schema einer Wirbelschichtfeuerung dargestellt. Das Wirbelbett, bestehend aus einem heissen Bettmaterial, wird von einem Luftstrom in Schwebelage gehalten und sorgt für robuste Verbrennungsbedingungen. Es fungiert als Hitzespeicher, der schwankende Brennstoffqualitäten ausgleicht. Das Wirbelbett wird heute mit Quarzsand erzeugt, der aus den Nachbarländern importiert wird. Dieses Bettmaterial prägt in der Folge die Zusammensetzung aller Aschefractionen.

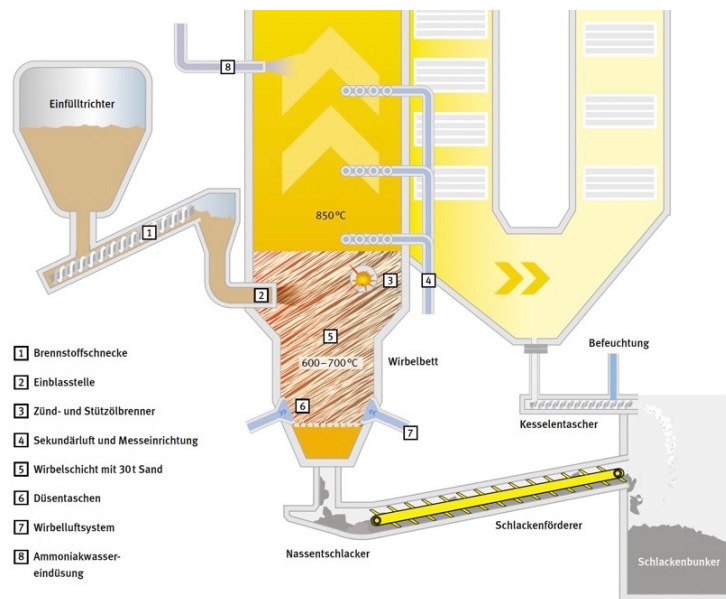


Abbildung 4: Schema einer Wirbelschichtfeuerung (Quelle: iwB Basel).

Bei einer idealen Verbrennung wird das Bettmaterial abrasiv abgetragen und zusammen mit den feinkörnigen Holzaschen im Luftstrom als Flugasche ausgetragen. Bei den beprobten Wirbelschichtanlagen ist diese ideale Verbrennung (= kein Anfall von Bettasche) nur bei der Naturholzfeuerung zu beobachten. Im Wirbelbett kommt es insbesondere bei der Verwendung von Altholz zu Reaktionen zwischen den anorganischen Störstoffen und dem Bettmaterial, die zur Verschlackung führen können. Daher wird das Bettmaterial mit einer konstanten Rate substituiert. Die Bettaschen bestehen dann zu einem Grossteil aus dem Bettmaterial sowie untergeordnet aus Rückständen von anorganischen Störstoffen.

In der Schweiz gibt es insgesamt fünf reine Holzheizkraftwerke, die mit der Wirbelschichttechnologie betrieben werden (Tabelle 4). Sie erzeugen zusammen ca. 9'000 t Asche pro Jahr (ca. 12 % der gesamt anfallenden Holzaschemenge). Dabei entstehen ca. 3'500 t/a Bettasche und ca. 5'800 t/a Flugasche. Schätzungsweise ist innerhalb der Flugaschengruppe der Anteil an Zyklon- bzw. Filterasche in etwa gleich. In Sisseln fällt keine Bettasche an; die Zyklon- und Flugaschen werden als Aschemix gesammelt.

Tabelle 4: Überblick über die grössten Schweizer HHKWs mit Wirbelschichttechnologie.

HHKW	Leistung	Verwendeter Brennstoff	Aschenmenge
Basel I	36 MW	Naturholz (ca. 70 %) Altholz (ca. 30 %)	Ca. 2'300 t/a
Basel II	28 MW	Naturholz (ca. 50 %) Altholz (ca. 50 %)	Ca. 1'300 t/a
Bern	33 MW	Naturholz (ca. 50 %) Altholz (ca. 50 %)	Ca. 2'300 t/a
Sisseln	34 MW	Naturholz	Ca. 2'000 t/a
Zürich-Aubugg	42 MW	Naturholz	Ca. 1'000 t/a

3 Probenahme und Probenaufbereitung

In dieser Studie werden die oben vorgestellten Holzaschenfraktionen charakterisiert, um darauf aufbauend das Verwertungspotential zu beurteilen.

3.1 Probenahmekonzept

Um die Qualität der Aschen aus Rostfeuerungsanlagen möglichst genau zu erfassen, wurde in der Heizsaison 2022/23 eine Probenkampagne gestartet. Insgesamt berücksichtigt diese Studie ca. 40 % der Schweizer Holzaschen. Nebst der Beprobung der drei grössten Wirbelschichtfeuerungen wurden in diesem Projekt zusätzlich die acht grössten Rostfeuerungsanlagen (Altholzverbrennung) identifiziert und beprobt. Zusätzlich wurden auf einer Sammeltour mit der Logistikfirma Amstutz Proben in sechs kleinen Rostfeuerungen entnommen, darunter fünf Naturholzfeuerungen und 1 Altholzfeuerung im Raum Bern (siehe Tabelle 5 für Übersicht, Tabelle 6 für Details).

Tabelle 5: Überblick über die beprobten Anlagen nach Feuerungsart und Brennstoff.

Feuerungstyp	Holztyp	Beprobte Anlagen	Nennleistung	Ascheproduktion der beprobten Anlagen [t/a]	Anteil der Aschen am jährlichen Gesamt von 75'000 t/a
Wirbelschichtfeuerung	Altholz	2	33-36 MW	4'615	6.2 %
	Naturholz	1	36 MW	2'000	2.7 %
Rostfeuerung	Altholz	9	3.4 – 55 MW	23'467	31.3 %
	Naturholz	5	0.3 – 1.9 MW	28	< 0.1 %
Gesamt		17	0.3 – 55 MW	30'110	Ca. 40 %

Die Beprobung der acht grössten R-AH-Feuerungen wurde in Zusammenarbeit mit Michael Tobler (Holz&Forst Consulting) organisiert. Die Probenahme an den kleineren Naturholzfeuerungen sowie einer kleineren Altholzfeuerung wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Amstutz organisiert. Es wurden ortsaufgelöste Stichproben der einzelnen Fraktionen Rost-, Zyklon- und Filterasche genommen. Fielen nur Mischfraktionen an, so wurden diese beprobt.

Zusätzlich wurden folgende relevante Betriebsparameter erfasst: Brennstoff, Anlagentyp, Nennleistung, Feuerungstemperatur und jährlich anfallende Aschemenge. Neben der Entnahme der drei Stichproben wurde zusätzlich, sofern möglich, eine Mischprobe der trocken entnommenen Rostaschen hergestellt. Für diese Mischprobe wurden 10 Proben innerhalb von 2 Wochen entnommen. Diese Mischprobe wurde dann für die Analyse verwendet. Bei den kleineren Naturholzfeuerungen (Anlagen 7 – 11) wurde bei getrennter Lagerung der Aschefraktionen je eine Rohrprobe entnommen. Wurden die Mulden abwechselnd

mit verschiedenen Aschefractionen gefüllt, wurden die Aschen optisch auf Basis der Körnigkeit und der enthaltenen Störstoffe unterschieden. Aus verschiedenen Lagen der gleichen Fraktion wurde dann eine Mischprobe erstellt.

Tabelle 6: Anlagendetails der beprobten Anlagen, *: neue Anlage, ggf. instabile Aschequalität.

Anlage	Hersteller	Leistung [MW]	Altholzanteil [%]	Anfallende Aschefractionen	Details
Rostfeuerungen					
1a	Agro	10	66	Rostasche	Vgl. Kapitel 4.4.4 «Filterascherückführung»
1b	Schmid	3.2	33	Rost- und Zyklonasche	
2a	Wiesloch	13	60	Rost- und Flugasche	
2b	Kablitz	55	60	Rost- und Flugasche	
3	VAS	28	70	Rost- und Flugasche	Vgl. Kapitel 4.4.4 «Nassaustrag»
4	Polytechnik	22	60	Rost-, Zyklon- und Filterasche	*
5a	Kablitz	38	20	Rost- und Flugasche	Nassaustrag, trocken beprobt
5b	Kablitz	38	20	Rost- und Flugasche	
6a	Schmid	2.4	100	Aschenmix (in Lagen)	
6b	Schmid	0.9	100	Aschenmix (in Lagen)	
6x				Aschenmix (in Lagen)	Mischfraktion 6a und b
7	Schmid	1.6	0	Aschenmix (in Lagen)	
8	Schmid	0.55	0	Aschenmix (in Lagen)	
9	Schmid	0.3	0	Aschenmix (in Lagen)	Vgl. Kapitel 4.4.4 «Modellregion»
10	Schmid	0.55	0	Aschenmix (in Lagen)	
11	Schmid	0.45	0	Aschenmix (in Lagen)	
12	Agro	7 & 13	60	Rost-, Zyklon- und Filterasche	*, Mischfraktion 2 Öfen
13	Martin	33	100	Rost- und Flugasche	Vgl. Kapitel 4.4.4 «Nassaustrag»
14a	Schmid	4.2	40	Aschenmix	
14b	Schmid	5	40	Aschenmix	
14c	Schmid	5.5	40	Aschenmix	
14x			40		Mischfraktion 14b und c
15	unbekannt	9.5	0		
Wirbelschichtfeuerungen					
16	Bertsch	36	13	Rost- und Flugasche	
17	Bertsch	33	53	Rost- und Flugasche	
18	Bertsch	36	0	Flugasche	

3.2 Probenaufbereitung

Bei der Probenaufbereitung wurde zwischen Rostaschen und Flugaschen (Zyklon- und Filteraschen) unterschieden. Die **Flugaschen** wurden vor der Aufbereitung zunächst homogenisiert, dann wurde mit einem Stechrohr ein Analysealiquot (ca. 50 g) entnommen und in der Scheibenschwingmühle analysenfein gemahlen. Die **Rostaschen** wurden zunächst mit dem Riffelteiler auf ca. 2-3 kg Material gesplittet. Dabei wurden 2 Aschetypen identifiziert: verschlackte Rostaschen und lose Rostaschen. Verschlackte Rostaschen wurden im Brecher auf ca. 4 mm gebrochen. Sowohl die gebrochenen, verschlackten Rostaschen, als auch die lose anfallenden Rostaschen wurden auf 4 mm gesiebt, um den Gehalt an (nun platt gedrückten) Restmetallen zu bestimmen. Es wurden Fe-Metalle (Magnetseparation), Nicht-Fe-Metalle und bei den lose anfallenden Rostaschen zusätzlich Steine (optische Sortierung) unterschieden.

Vom gebrochenen Material < 4 mm wurde mittels Rotationsprobenteiler eine Fraktion (ca. 100 g) für die Mahlung in der Scheibenschwingmühle abgetrennt. Wurden nach der initialen Mahlung Restmetallpartikel identifiziert, wurden diese über einen Siebprozess wiederum abgetrennt, bis das gesamte Mahlgut das 100 µm Sieb passierte.

3.2.1 Glühverlust (LOI)

Der Glühverlust (engl. **LOI**) wurde an den Flugaschen zunächst bei 850 °C durchgeführt. Weil die Proben schmolzen und so teilweise auch die Tiegel sprengten oder das Probenmaterial vollständig verdampfte (siehe Abbildung 5), wurde bei allen weiteren Proben davon abgesehen, den LOI zu bestimmen.

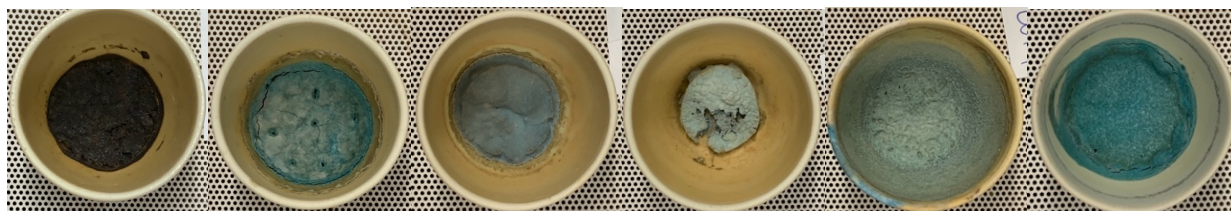


Abbildung 5: Verbackene Rückstände der Filteraschen nach dem Glühen bei 850°C.

3.3 Probenpräparation für die Röntgenfluoreszenanalyse (XRF)

Bei allen Proben wurde eine quantitative **Röntgenfluoreszenanalyse** (engl. **XRF**) durchgeführt. Dafür wurden zwei Probenpräparate hergestellt und am Spektrometer des Instituts für Geologie der Universität Fribourg gemessen. Es wurde das ungeglühte, bei 105 °C getrocknete Material verwendet. Die Glastabletten wurden mit 10.0000 g Flux (pre-fused Flux der Mischung LiT/LiM/LiI = 67/33/0.5) und 1.000 g Probenmaterial im Katanax-P1-Ofen hergestellt mit einem speziell für Verbrennungsrückstände definierten Schmelzprogramm, welches die leichtflüchtigen Elemente bestmöglich konserviert. Die Glastabletten wurden zur Analyse der Hauptelemente (WROXI-Kalibrierung) verwendet. Die Pulverpresslinge wurden aus 9.0000 g Cereox-Hochstwachs und 2.2500 g Probenpulver unter Pressen bei einem Druck von 16 t hergestellt und im Anschluss zur Messung der Spurenelemente mittels ProTrace-Kalibrierung verwendet. Die Messung erfolgte mittels wellenlängendispersiver (WD)-XRF am Panalytical Zetium-Spektrometer (Rhodium-Anode). Die Messbedingungen (Detektor, Diffraktionskristall, Elektronenröhreneinstellungen) sind pro Element optimiert. Die Ergebnisse werden im Bericht auf 100 Gew. % normiert angegeben.

3.4 Probenpräparation für die Röntgendiffraktion (XRD)

Die Rost- und Bettaschen wurden zusätzlich mittels **Röntgenbeugung** (engl. **XRD**) hinsichtlich ihrer mineralogischen Zusammensetzung charakterisiert. Die Proben wurden mit 20 Gew. % Korund (interner Standard) gemischt. Diese Mischung wurde in einer McCrone XRD Mill erneut gemahlen, homogenisiert und in XRD-Scheibenprobeträger für Bragg-Brentano Messungen im Doppel präpariert.

4 Analyseresultate

4.1 Makroskopische Beschreibung

4.1.1 Rostaschen

Die Rostaschen der Naturholzfeuerung fallen als lose Aschen an. Ihre Farbe ist hell- bis dunkelgrau und oft bräunlich. Zu den Störstoffen zählen Steine und Unverbranntes (Abbildung 6 D). Vereinzelt wurden Steine (> 8 cm) oder kleinere Fe-Metalle abgesiebt (Abbildung 7).

Die Rostaschen der Altholzfeuerung können entweder lose oder verschlackt anfallen (Abbildung 6 A-C). Zu den Störstoffen zählen Metalle, Steine und Unverbranntes. Der Anteil an nicht vollständig verbranntem Holz kann bis zu ca. 3 Gew. % betragen (Fromm et al., 2021). Ihre Farbe ist dunkelgrau oder bräunlich. Die Aschen der zwei beprobten Altholzfeuerungen mit Nassaustrag sind schwarz und verschlackt. Durch den Nassaustrag zerbrechen die grössten verschlackten Stücke.



Abbildung 6: Rostaschen. A – verschlackte Rostasche; B – aus A aussortierte Fe-Metalle; C – aus A aussortierte Schlackeaggregate; D – lose Schlacke mit schwarzen Kohlepartikeln und hellen Gesteinskörnern.

Bei den verschlackten Altholzrostaschen wurden vereinzelt sehr grosse Steine > 8 cm und unverbrannte Holzschnitze vorgängig abgetrennt. Der Anteil an Fe- und nicht-Fe Metallen fiel im Mittel geringer aus als bei den losen Altholzrostaschen (< 5 Gew. % Fe-Metalle, < 2 Gew. % nicht-Fe Metalle). Diese Beobachtung ist jedoch nicht signifikant, da nur drei lose Aschen analysiert wurden.

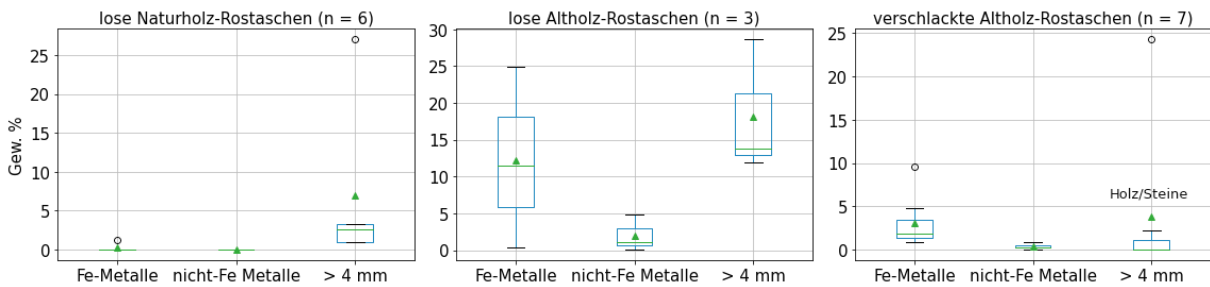


Abbildung 7: Anteilsmässiger Anfall in Störstoffen in Naturholzrostaschen (nur lose Proben) und Altholzrostaschen (lose vs. verschlackte Rostaschen).

4.1.2 Zyklonaschen

Die Zyklonaschen sind ein feinkörniges, hell- bis dunkelgraues Material. Sie enthalten oft feine bis mittel-grosse Kohlepartikel bis ca. 5 mm Länge. Die meisten Naturholz-Zyklonaschen sind heller als die der Altholzfeuerungen (Abbildung 8).

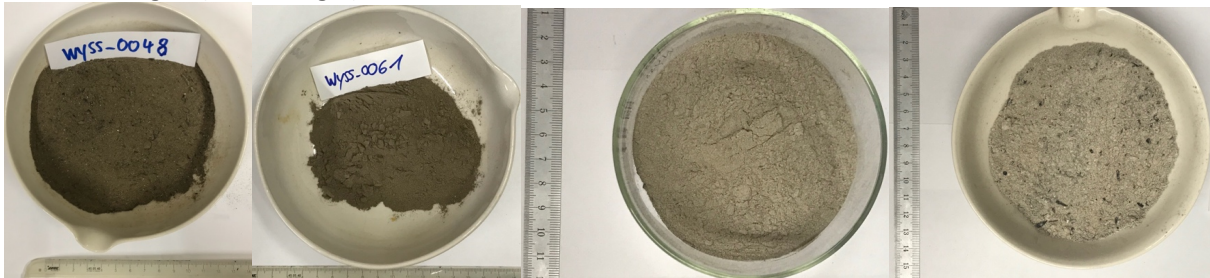


Abbildung 8: Zyklonaschen aus Altholzfeuerung (erste drei von links) und Zyklonasche aus Naturholzfeuerung (rechts).

4.1.3 Filteraschen

Die Filteraschen sind noch feinkörniger als die Zyklonaschen. Ihre Farbe variiert stark zwischen hellgrau-weiss bis dunkelgrau bzw. -braun. Sie enthalten meistens keine grösseren Kohlepartikel (Abbildung 9).

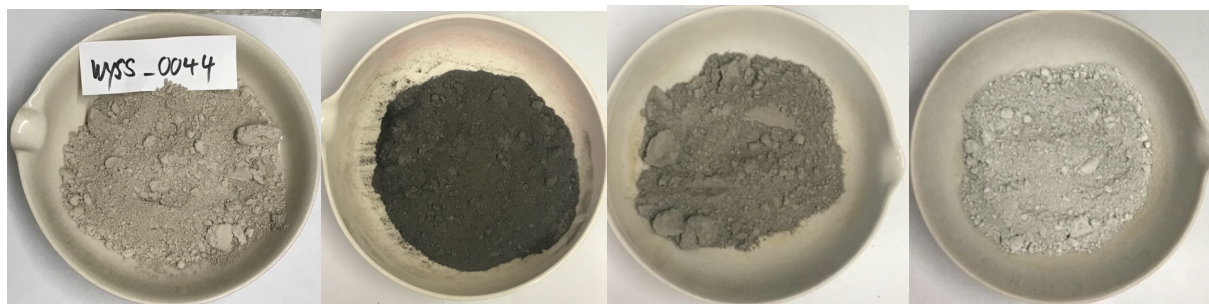


Abbildung 9: Filteraschen aus Altholzfeuerung (erste zwei von links) und aus Naturholzfeuerung (erste zwei von rechts).

4.2 Chemische Zusammensetzung

Das System Holzasche wird chemisch von den drei Komponenten SiO_2 , CaO und K_2O dominiert. Die Analyseergebnisse für die Natur- und Altholzaschen aus der Rostfeuerung sind in Abbildung 10 und Abbildung 11 dargestellt. Die Schwermetallgehalte werden im Zuge der Grenzwerte in Kapitel 5.2.1 diskutiert.

Die Naturholzaschen der Rostfeuerungsanlagen (R-NH-Aschen) haben höhere CaO - und K_2O -Konzentrationen. Charakteristische Nebenelemente sind MgO , P_2O_5 und Mn_3O_4 . Die Altholzaschen aus der Rostfeuerung (R-AH-Aschen) haben höhere SiO_2 -Konzentrationen und eine insgesamt variabelere Zusammensetzung, wobei auch der Gehalt an Nebenelementen (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O) höher ist. Die Konzentration der Spurenelemente und Schwermetalle ist in den Altholzaschen höher als in den Naturholzaschen. Dies gilt insbesondere für die Fraktion der Filteraschen.

Die Chemie der Aschen aus der **Wirbelschichtfeuerung** wird durch die Zusammensetzung des eingesetzten Bettmaterials dominiert. Da dies an allen beprobten Anlagen Quarzsand ist, haben sie durchgehend höhere SiO_2 -Konzentrationen (vgl. Abbildung 12).

4.2.1 Aschen aus der Rostfeuerung: **Naturholzaschen**

Die Naturholz (**NH**) - **Rostaschen** bestehen überwiegend aus CaO (ca. 60 Gew. %, %, Abbildung 10). SiO_2 und K_2O sind etwa zu gleichen Teilen enthalten (ca. 13 Gew. %). Die wichtigsten Nebenelemente sind MgO (ca. 6 Gew. %), P_2O_5 (ca. 4 Gew. %) und Mn_3O_4 (ca. 1 Gew. %). Der Anteil an den Volatilen ist gering (z.B. SO_3 , ca. 1 Gew. %, Abbildung 11). Ebenso ist der Gehalt an Schwermetallen im Vergleich zu den AH-Rostaschen gering und liegt bei ca. 100 ppm für Zn, Cr und Cu, und ca. 5 – 50 ppm für Pb und Co. Die Konzentrationen von As, Sb und As lagen meist unter dem Detektionslimit.

Die **NH-Zyklonaschen** haben hinsichtlich der Hauptelemente eine sehr ähnliche Zusammensetzung wie die dazugehörigen NH-Rostaschen. Die Spurenelemente sind im Vergleich in den Zyklonaschen leicht angereichert und auch die Zn, Pb, und Cu-Konzentrationen sind höher als bei den Rostaschen. Jedoch kann es bei diesen Aschen zu einer fehlerhaften Probenahme gekommen sein, da die Fraktionen aus demselben Container entnommen wurden und lediglich optisch unterschieden wurden. So könnte es zu einer Vermischung der Aschetypen gekommen sein, die die ähnlichen Analyseergebnisse erklärt.

Die **NH-Filteraschen** unterscheiden sich hingegen stark von den zwei oben beschriebenen Fraktionen. Sie bestehen zu einem überwiegenden Teil aus K_2O (ca. 55 Gew. %), CaO (ca. 15 Gew. %) und SO_3 (ca. 20 Gew. %). Auch die Cl-Konzentrationen sind mit ca. 2 Gew. % hoch. Zudem wurden hohe Schwermetallgehalte um die 4000 ppm Zn, und ca. 100 – 300 ppm Cr, Cu und Pb gemessen. Cd und Ni-Konzentrationen liegen bei ca. 10 – 30 ppm. Die gemessenen Tl-Konzentrationen betragen ca. 4 ppm.

4.2.2 Aschen aus der Rostfeuerung: **Altholzaschen**

Die Altholz- (**AH**)-Rostaschen haben im Vergleich mit den NH-Rostaschen höhere SiO₂-Gehalte (ca. 40 Gew. %) und niedrigere CaO-Gehalte (ca. 30 Gew. %, Abbildung 10). Der Anteil an Nebenelementen ist grösser (z.B. Al₂O₃, ca. 7 Gew. %, Fe₂O₃ ca. 5 Gew. %). Jedoch sind die Gehalte an K₂O (ca. 5 Gew. %) und P₂O₅ (ca. 2 Gew. %) und Mn₃O₄ (ca. 0.5 Gew. %) niedriger. Der Gehalt an Schwermetallen ist bei den Altholzaschen höher (Abbildung 11). Der Zn-Gehalt beträgt ca. 1'000 – 3'000 ppm. Pb- und Cu-Konzentrationen betragen ca. 600 – 1'000 ppm und Cr-Konzentrationen ca. 200 – 500 ppm. Auch erhöhte Sn, Ni und Co-Gehalte wurden gemessen (ca. 50 – 100 ppm). Die Gehalte von As und Cd lagen meist unter der Nachweisgrenze.

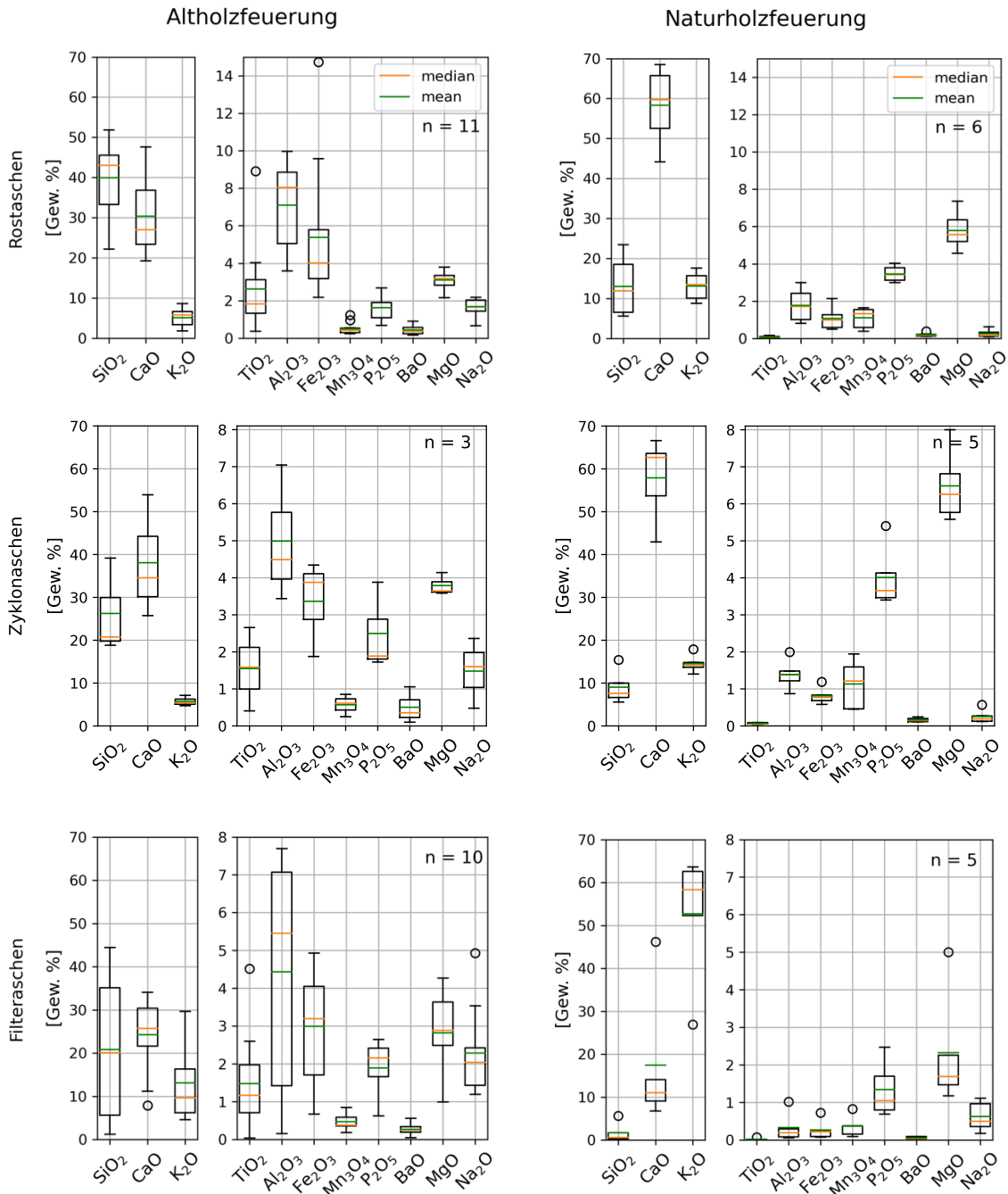


Abbildung 10: Haupt- und Nebenelementgehalte der Aschen aus der Rostfeuerung

Die **AH-Zyklonaschen** unterscheiden sich deutlicher von den AH-Rostaschen als von den NH-Aschen. Sie wurden direkt an Revisionsöffnungen beprobt. Die Zyklonaschen sind reicher an CaO (ca. 40 Gew. %) als an SiO₂ (ca. 30 Gew. %). Die Nebenelemente sind in ähnlichen Konzentrationen vorhanden wie in den dazugehörigen Rostaschen, jedoch ist der Gehalt an Schwermetallen in den Zyklonaschen um ein Vielfaches höher (z.B. Zn ca. 2'000 - 20'000 ppm, Pb ca. 500 – 10'000 ppm, Cr und Cu ca. 100 – 1'000 ppm). Auch der Sb-Gehalt ist hoch (ca. 100 ppm).

Die **AH-Filteraschen** bestehen zu ähnlichen Teilen aus CaO und SiO₂ (ca. 25 Gew. %). Der K₂O-Gehalt (ca. 10 Gew. %) ist zwar hinsichtlich der Rost- und Zyklonaschen erhöht, jedoch nicht dominant wie bei den Naturholzfilteraschen. Volatile sind ein weiterer Hauptbestandteil. Sowohl SO₃ als auch Cl-Gehalte betragen ca. 10 Gew. %. Damit sind auch die Schwermetallgehalte sehr hoch. Zn-Gehalte betragen ca. 10'000 bis 40'000 ppm, Pb-Gehalte ca. 1'000 bis 10'000 ppm. Cd, Sn und Sb-Konzentrationen liegen bei ca. 100 – 500 ppm (Tabelle 11).

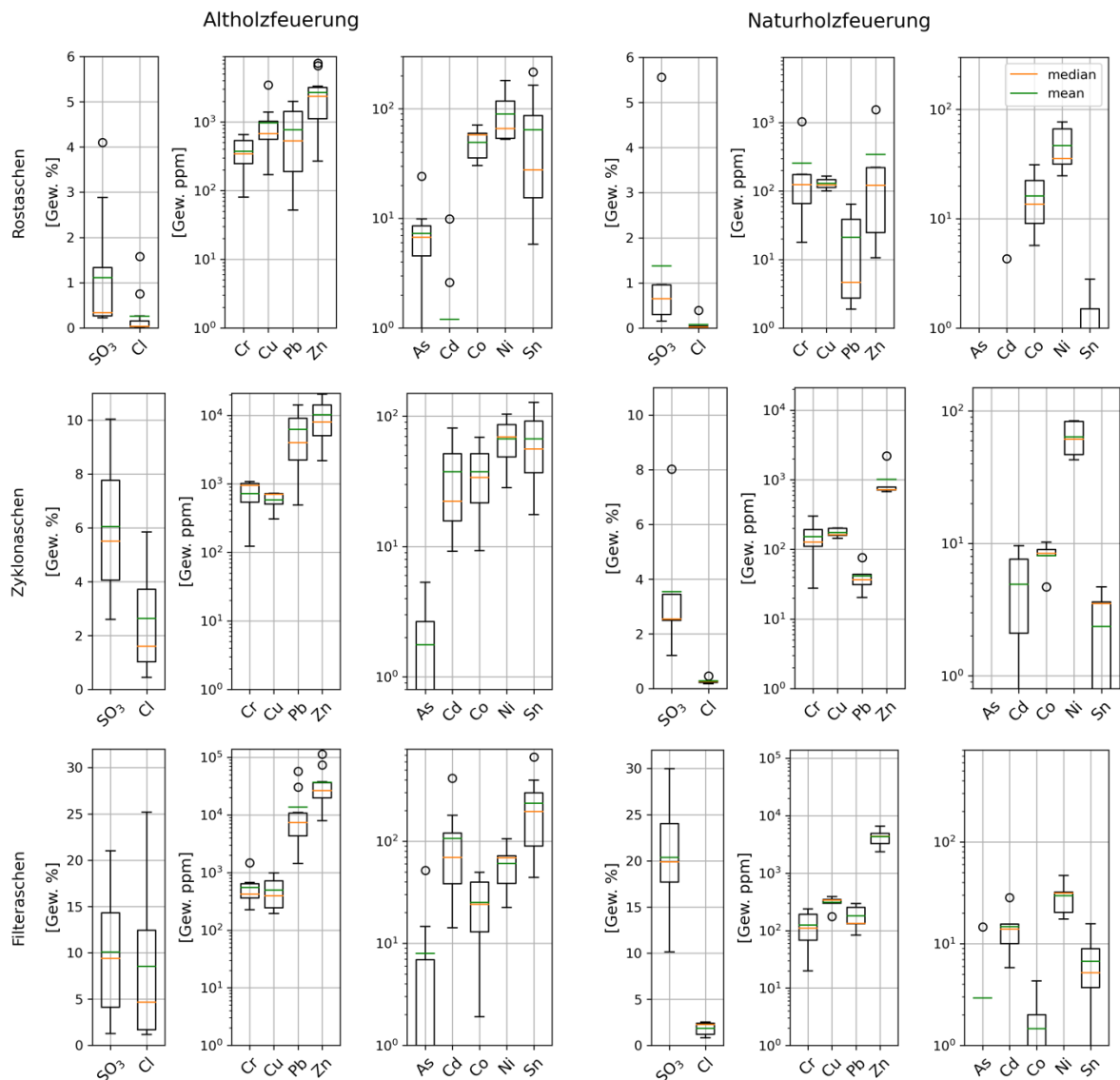


Abbildung 11: Volatil- und Schwermetallgehalte der Aschen aus der Rostfeuerung

4.2.3 Aschen der Wirbelschichtfeuerung

Das Bettmaterial dominiert die chemische Zusammensetzung der Wirbelschichtaschen. Zudem wird die Aschenzusammensetzung durch den eingesetzten Brennstoff beeinflusst. Da es sonst zu Verbackungen im Brennraum kommt, muss das Bettmaterial stetig erneuert werden. Je höher der Altholzanteil in der Brennstoffmischung ist, desto öfter muss neues Bettmaterial eingespeist werden. Unter den Altholzfeuerungen verwendet Anlage 17 einen höheren Altholzanteil als Anlage 16. Bei der beprobten Naturholzfeuerung fällt keine Bettasche an. Das gesamte Bettmaterial zerfällt während der Feuerung und gelangt zusammen mit den Holzaschen in den Zyklon. Hier wurden ortsaufgelöste Proben der Aschen des 2. und 3. Zuges entnommen. Beide Subfraktionen fallen nach Schätzungen der Anlagenbetreiber in ähnlichen Mengen an.

Die Analyseergebnisse sind auf Abbildung 12 und Abbildung 13 dargestellt.

Bei den **Altholzfeuerungen** ist der Anteil an SiO_2 in den Bettaschen > 80 Gew. %. Als Nebenelemente sind CaO (ca. 5-10 Gew. %) und Al_2O_3 und K_2O (1 – 3 Gew. %) vertreten. Hinsichtlich der Schwermetalle sind v.a. Zn-Gehalte erhöht (ca. 1500 – 2000 ppm). Cu und Pb-Konzentrationen liegen im Mittel bei ca. 200 – 500 ppm.

Auch bei den **W-AH-Zyklonaschen** prägt das Bettmaterial die chemische Zusammensetzung. Der SiO_2 -Gehalt beträgt ca. 70 Gew. %. Die wichtigsten Nebenelemente sind CaO (ca. 10 Gew. %), Al_2O_3 (ca. 6 – 8 Gew. %) und K_2O (ca. 2 - 4 Gew. %). Die Schwermetallkonzentrationen von Zn (ca. 3'000 ppm) und Pb (ca. 300 – 800 ppm) sind sowohl im Vergleich mit den Bettaschen als auch mit den W-NH-Zyklonaschen erhöht.

Die **W-NH-Zyklonaschen** an Anlage 18 wurden ortsaufgelöst im 2. und 3. Zug separat beprobt. Die Hauptelementzusammensetzung beider Fraktionen ist vom Bettmaterial geprägt (ca. 40 – 70 Gew. % SiO_2). CaO (ca. 15 – 40 Gew. %) und K_2O (ca. 10 Gew. %) spiegeln die Holzaschenkomponente wider. Die Schwermetallgehalte beider Subfraktionen sind niedriger als in den W-AH-Zyklonaschen. Zn ist das häufigste Schwermetall mit erhöhten Konzentrationen von ca. 1000 ppm.

Die **W-NH-Filterasche** ähnelt der Asche des 3. Zuges. SiO_2 ist die Hauptkomponente (ca. 45 Gew. %), der CaO -Gehalt beträgt ca. 30 Gew. % und der K_2O -Gehalt ca. 10 Gew. %. Jedoch ist die SO_3 -Konzentration mit ca. 2 Gew. % höher. Die Schwermetallkonzentrationen sind in den Filteraschen ähnlich wie in den Zyklonaschen und damit niedriger als bei den W-AH-Filteraschen.

Die **W-AH-Filteraschen** enthalten überwiegend CaO (ca. 30 – 40 Gew. %), SiO_2 (ca. 30 Gew. %), sowie Al_2O_3 und K_2O (ca. 5 – 10 Gew. %). Die Volatilen SO_3 (ca. 5 Gew. %) und Cl (ca. 2 Gew. %) fraktionieren bevorzugt in diese Fraktion. Ebenso haben diese Filteraschen einen hohen Anteil an Schwermetallen, der direkt mit dem Anteil an Altholz im Brennstoffmix zusammenhängt. Besonders folgende Elemente erreichen hohe Konzentrationen: Zn (ca. 10'000 ppm), Pb (ca. 5'000 ppm), Cr, Cu und Ni (alle ca. 500 ppm).

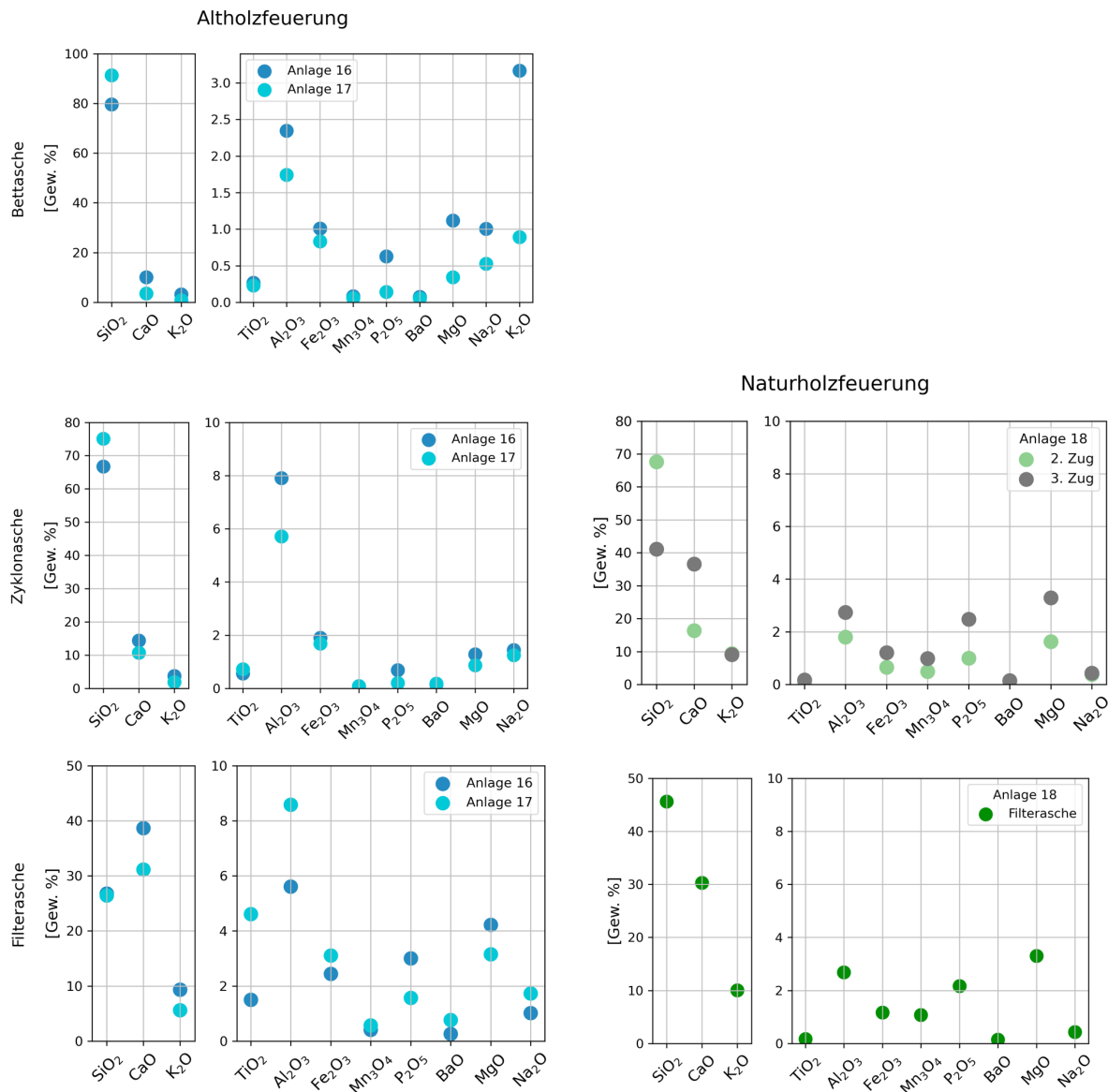


Abbildung 12: Haupt- und Nebenelementgehalte der Aschen aus der Wirbelschichtfeuerung

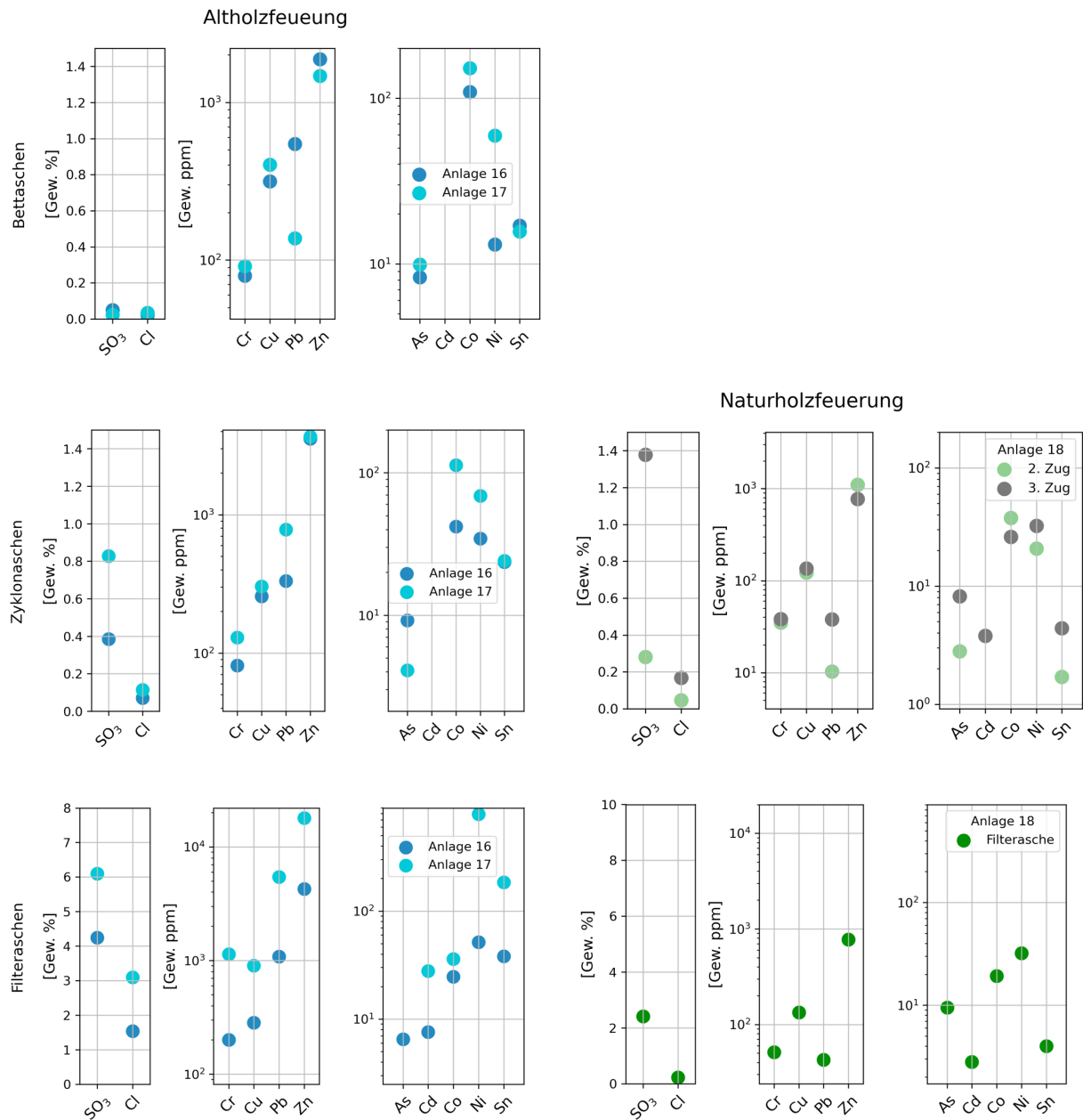


Abbildung 13: Volatil- und Schwermetallgehalte der Aschen aus der Wirbelschichtfeuerung.

4.3 Mineralogische Zusammensetzung

Die Struktur, in denen die chemischen Elemente gebunden sind, ist massgebend für die Reaktivität der Aschen auf der Deponie und bei einer potenziellen Verwertung. An den Rost- und Bettaschen sowie an den W-Zyklonaschen wurden daher zusätzlich XRD – Analysen durchgeführt.

Die zwei Gruppen AH- und NH-Rostaschen sowie die Aschen der Wirbelschichtfeuerungen haben unterschiedliche mineralogische Zusammensetzungen. Bei den Wirbelschichtaschen (Bett- und Zyklonaschen) kontrolliert das Bettmaterial nicht nur die chemische, sondern auch die strukturelle Zusammensetzung. Die Rostaschen bestehen aus den durch den Brennstoff eingetragenen Komponenten. Je nach Brennstoffzusammensetzung formieren diese Komponenten sich im Ofen neu zu charakteristischen Phasen.

So enthalten die NH-Rostaschen weniger Silikate, und der Hauptbestandteil Calcium ist zumeist oxidisch oder als Karbonat gebunden. In den AH-Rostaschen überwiegen Ca-Silikate bzw. Ca-Mg-Silikate. Die breiten Peaks bei beiden Gruppen weisen darauf hin, dass die identifizierten Phasen schlecht auskristallisiert sind. Zudem sind ca. 30 – 50 Gew. % dieser Aschen XRD-amorph.

4.3.1 Naturholz-Rostaschen

Alle Proben dieser Aschenfraktion enthalten eine Mischung aus Branntkalk (CaO), Portlandit (Ca(OH)₂) und Kalzit (CaCO₃). Auch Mg ist in Periklas (MgO) oxidisch gebunden. Jedoch sind die Reaktionen zur Bildung der entsprechenden Hydroxide und Karbonate langsamer; Mg(OH)₂ und MgCO₃ wurden nicht identifiziert.

Zudem enthalten alle Proben Ca-Silikate. Bei Proben mit geringem Si-Gehalt wurden Klinkerminerale (Alit bzw. Belit) identifiziert, bei Proben mit erhöhtem Silikatgehalt vermehrt Akermanit und Bredigit. Auch Phosphor ist teilweise als Silikat (Nagelschmidit) gebunden. Weiter wurden Feldspäte und Quarz in allen Proben identifiziert. Dabei handelt es sich vermutlich um Durchläuferminerale, die sich nicht neu im Ofen gebildet haben.

Die unterschiedlichen Silikatgehalte sind ein Kriterium zur Unterscheidung von Subgruppen (Abbildung 14, Tabelle 7). Der NH-Rostaschen **Typ A** zeichnen sich durch die Präsenz von Klinkermineralien sowie Akermanit und Bredigit aus, während der Gehalt von Branntkalk, Portlandit und Kalzit gering ist. Untergeordnet wurde auch Fairchildit, ein K-Ca-Karbonat, identifiziert. Proben des **Typs B** haben die höchsten Ca-Gehalte, die überwiegend als Ca-Oxide und Verwitterungsprodukte gebunden sind. Zudem wurden im Vergleich zu Typ A höhere Fairchildit-Gehalte identifiziert. Als **Typ C** wurde nur eine Ascheprobe klassifiziert. Sie stellt aufgrund ihres hohen SO₃-Gehaltes, der als K-Sulfat gebunden ist, einen Ausnahmefall dar und könnte auf Kontamination durch die Flugaschenfraktion bei der Probenahme hindeuten.

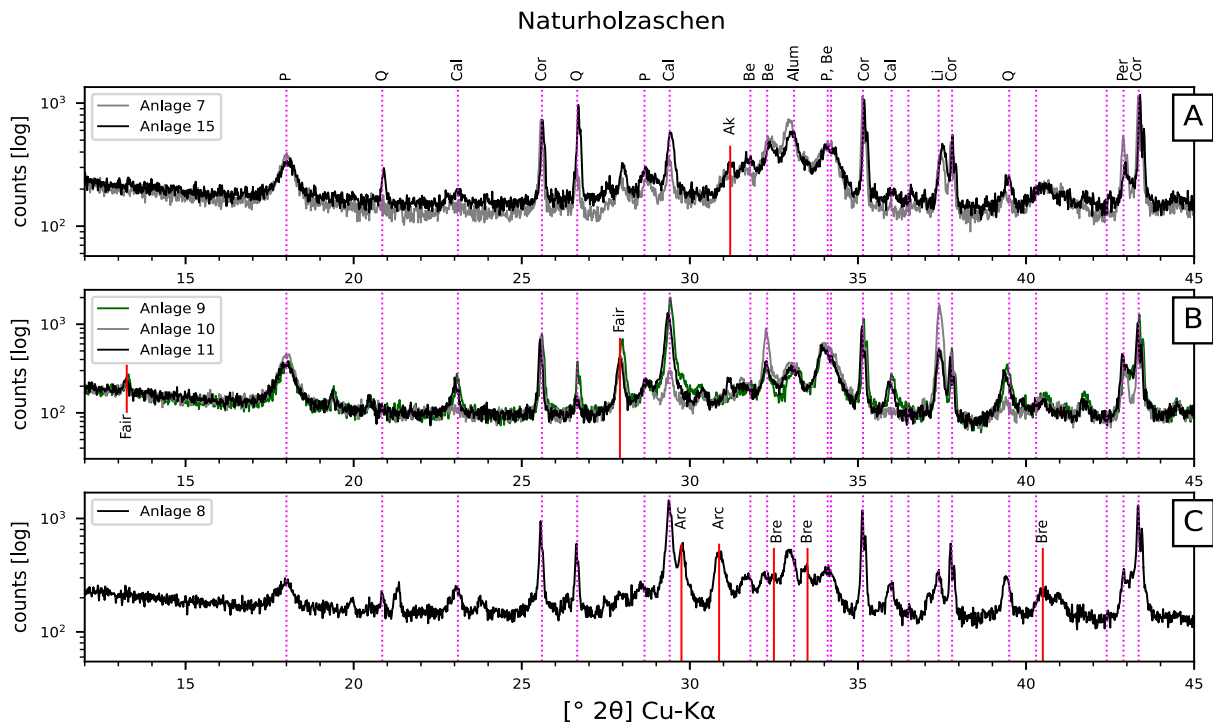


Abbildung 14: Diffraktogramme der NH-Rostaschen. Kürzel: Cor - Korund, Q - Quarz, P - Portlandit, Cal - Kalzit, Li - Branntkalk, Be - Belit, Alum - Aluminat, Per - Periklas, Ak - Akermanit, Fair - Fairchildit, Arc - Arcanit, Bre - Bredigit.

Tabelle 7: Auswertung der Diffraktogramme der NH-Rostaschen (vgl. Abbildung 14). Legende: > 20 Gew. %: +++, 10-20 Gew. %: ++, 5-10 Gew. %: +, 1-5 Gew. %: ●, <1 Gew. %: .

Gruppe	Phase	Formel	A	B	C
Amorph			+++	+++	+++
Ca-Oxide, Karbonate, Hydroxide					
	Branntkalk	CaO	●	+	●
	Portlandit	Ca(OH) ₂	++	+++	+
	Kalzit	CaCO ₃	+	++	++
	Fairchildit	K ₂ Ca(CO ₃) ₂	.	●	
Ca-(Mg-)Silikate					
Ca-Silikat	Alit	Ca ₃ (SiO ₄)O	●	.	.
Ca-Silikat	β - Belite	Ca ₂ SiO ₄	+	.	●
Ca-Mg-Olivin	Bredigit	Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄	.		●
Ca-Mg-Melilith	Akermanit	Ca ₂ Mg[Si ₂ O ₇]	●	.	
Andere Silikate					
	Feldspäte		●	●	.
	Quarz	SiO ₂	●	.	●
P-Silikat	Nagelschmidtit	Ca ₇ (SiO ₄) ₂ (PO ₄) ₂	+	+	●
Oxide					
Mg-Oxid	Periklas	MgO	●	●	●
Aluminate-Perovskit					
	Aluminat	Ca ₃ Al ₂ O ₆	.		
Sulphate					
	Arcanit	K ₂ SO ₄			+

4.3.2 Altholz-Rostaschen

Der allgemein höhere Siliziumanteil in der Gruppe der Rostaschen aus der Feuerung von Altholz-Rostaschen spiegelt sich in der mineralogischen Zusammensetzung wider. Ca-Oxide, -Hydroxide und Karbonate sind zwar in allen Subgruppen präsent, jedoch nicht dominant wie in den Naturholz-Rostaschen. Vielmehr überwiegen Ca-(Mg-)Silikate. Die Klinkerminerale treten gegenüber den stabileren Melilith-, Pyroxen-, und Olivinstrukturen zurück. Auch andere Silikate, z.B. Quarz oder Feldspäte, sind häufiger. Zudem wurde in allen Proben die Anwesenheit einer Aluminatphase (orthorhombisch) identifiziert. Besonderheiten der chemischen Zusammensetzung spiegeln sich auch in der mineralogischen Zusammensetzung wider. Diese speziellen Strukturen führen zu einer Einteilung in drei Gruppen (Abbildung 15, Tabelle 8).

Typ A hat einen hohen Quarzanteil und enthält viele stabile Ca-Mg-Silikate und neben Feldspäten sind auch Feldspatvertreter enthalten, die sich vermutlich im Ofen gebildet haben. **Typ B** ist durch die Anwesenheit von Pyroxenen und Wollastonit gekennzeichnet. Zudem korreliert der hohe Eisengehalt mit der Präsenz von Magnetit. Der erhöhte Schwefelgehalt ist als Anhydrit gebunden. Zudem wurde die Perovskitstruktur identifiziert, der den erhöhten Ti-Gehalt dieser Probe widerspiegelt. Die Perovskitstruktur ist der Aluminatstruktur im Diffraktogramm sehr ähnlich. In **Typ C** ist der Anteil an Branntkalk, Portlandit und Kalzit hoch. Auch Mg liegt zum Teil oxidisch als Periklas vor. Bredigit ist ein häufiges Ca-Mg-Silikat. Zusätzlich wurden untergeordnet Ca-Sulphat (Anhydrit) und K-Chlorid (Sylvit) identifiziert.

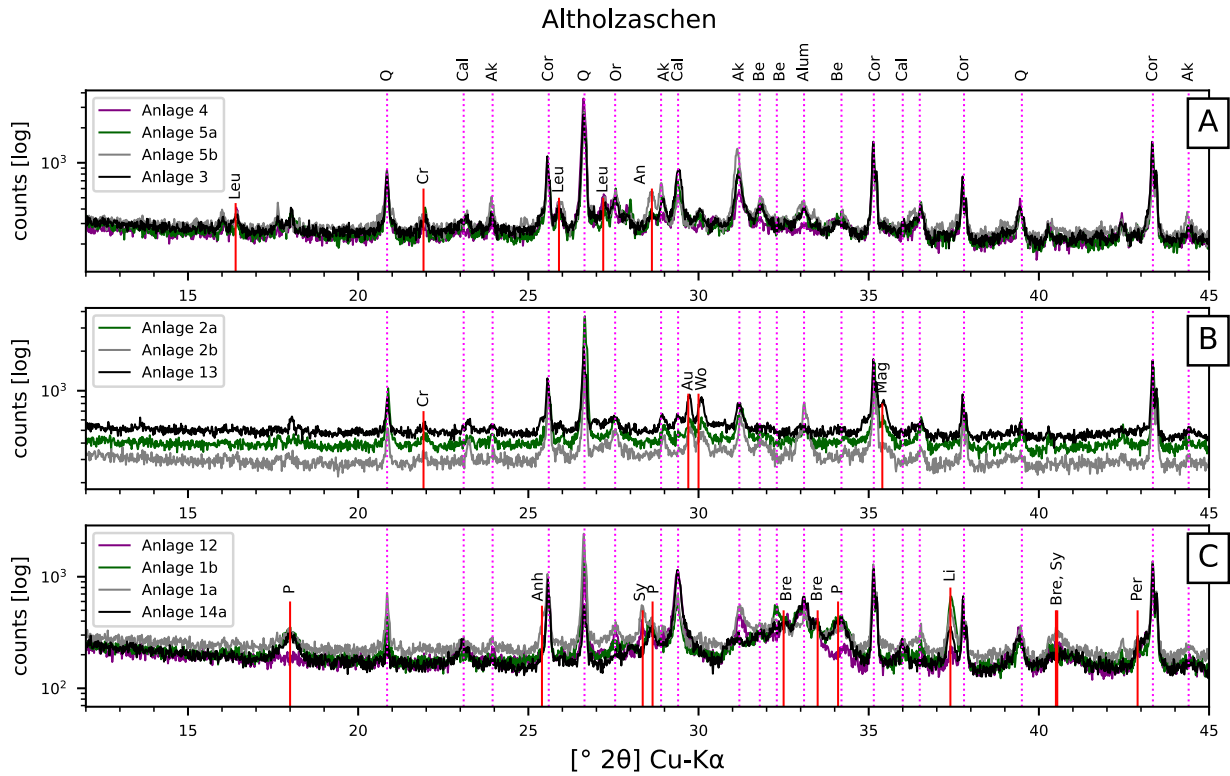


Abbildung 15: Diffraktogramme der AH-Rostaschen. Kürzel: Cor - Korund, Q – Quarz, Cal – Kalzit, Be – Belit, Alum – Aluminat, Ak - Akermanit, Or – Orthoklas (Feldspat), Leu – Leucit, Cr – Cristobalite, An – Anorthit (Feldspat), Au – Augit, Wo – Wollastonit, Mag – Magnetit, P – Portlandit, Anh – Anhydrit, Sy – Sylvit, Bre – Bredigit, Li - Brantkalk, Per – Periklas.

Tabelle 8: Auswertung der Diffraktogramme der AH-Rostaschen (vgl. Abbildung 15). Legende: > 20: +++, 10-20 Gew. %: ++, 5-10 Gew. %: +, 1-5 Gew. %: ●, <1 Gew. %: .

Gruppe	Phase	Formel	A	B	C
Amorph			+++	+++	+++
Ca-Oxide, -Karbonate, -Hydroxide					
	Brantkalk	CaO	.		●
	Portlandit	Ca(OH) ₂	●		+
	Kalzit	CaCO ₃	●	.	+
Ca(-Mg)-Silikate					
Ca-Silikat	α -, β – Belit	Ca ₂ SiO ₄	●	+	+
	Meliolith	Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄			+
Ca-Mg-Olivin	Akermanit	Ca ₂ Mg[Si ₂ O ₇]	++	+	+
	Pyroxen	(Ca _x Mg _y Fe _z)(Mg _{y1} Fe _{z1})Si ₂ O ₆	.	+	
	Pyroxen	Diopsid	.	.	
	Pyroxenoid	Wollastonit	●	+	.
Andere Silikate					
	Feldspäte		●	+	+
Feldspatoid	Leucit	K(AlSi ₂ O ₆)	+		
	Cristobalit	SiO ₂	.	.	
	Quarz	SiO ₂	++	+	+
Ti-Silikat	Titanit	CaTi(SiO ₄)O		.	
P-Silikat	Nagelschmidtit	Ca ₇ (SiO ₄) ₂ (PO ₄) ₂			.
P-Silikat	Silicocarnotit	Ca ₅ [(SiO ₄)(PO ₄)](PO ₄)		.	.
Oxide					
Mg-Oxid	Periklas	MgO			+
Fe-Oxid	Magnetit	Fe ₃ O ₄	.	+	
Fe-Oxid	Hematit	Fe ₂ O ₃	.		.
Aluminate-Perovskit					
	Aluminat	Ca ₃ Al ₂ O ₆	●	.	+
	Perovskit	CaTiO ₃		.	
Sulphate und Halogenide					
	Anhydrit	CaSO ₄		.	.
	Sylvin	KCl			●

4.3.3 Wirbelschichtaschen: Bett- und Zyklonaschen

Für die Wirbelschichtaschen ist der hohe Quarzanteil charakteristisch. Er beträgt sowohl bei den Bett- als auch beiden Zyklonaschen > 20 Gew. %. In den Zyklonaschen ist zudem der amorphe Anteil erheblich. Durchläuferminerale wie Feldspäte oder Schichtsilikate (Muskovit), die über das Holz in das System eingetragen werden, sind häufig. Darüber hinaus unterscheiden sich die Bett- von den Zyklonaschen durch ihre unterschiedlichen Anteile an Nebenmineralen (Klinkerminerale und (Hydr-)oxide).

Auf Abbildung 16 A sind die Diffraktogramme der **AH-Bettaschen** dargestellt. Sie enthalten neben Quarz vor allem Ca-Silikate wie Belit und Spurrit sowie Ca-Karbonat und Branntkalk.

Die **W-AH-Zyklonaschen** (Abbildung 16 B) enthalten einen höheren Anteil an Ca-Oxid, -Hydroxid und -Karbonat. Zudem ist der Feldspatanteil höher.

Die zwei **NH-Zyklonaschenproben** (Abbildung 16 C) unterscheiden sich wiederum voneinander. Die Asche des 2. Zuges enthält mehr stabilere Ca-Si-Silikate und deren Reaktionsprodukte. Die Asche des 3. Zuges enthält neben Ca-Karbonat auch CaO, Ca(OH)₂. Zudem wurde in beiden Subfraktionen auch elementares Al identifiziert.

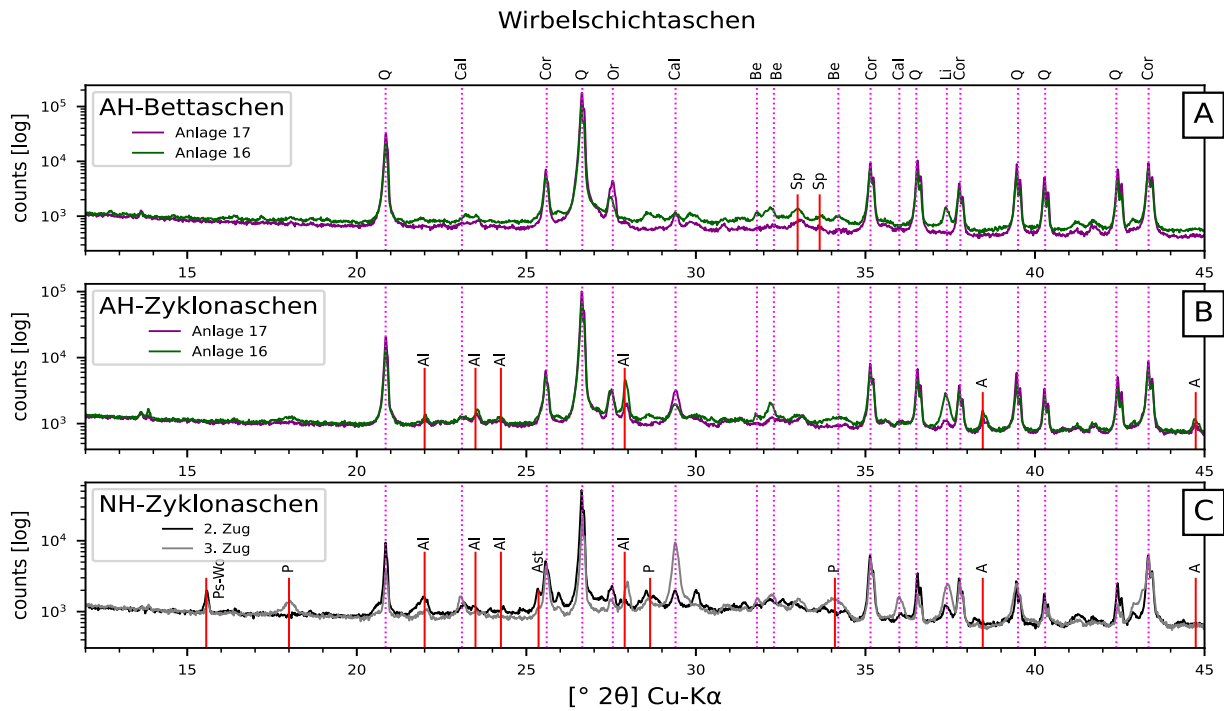


Abbildung 16: Wirbelschichtaschen: Mineralogische Zusammensetzung der Bett- und Zyklonaschen. A: AH-Bettaschen, B: AH-Zyklonaschen, C- NH-Zyklonaschen. Kürzel: Cor – Korund, Q – Quarz, Cal – Kalzit, Or – Orthoklas (Feldspat), Be – Belit, Li – Branntkalk, Sp – Spurrit, A – Aluminium, Al – Aluminat, Ast – Astrophyllit, Ps-Wo – Pseudowollastonit, P – Portlandit

Tabelle 9: Auswertung der Diffraktogramme der Wribelschichtaschen. (vgl. Abbildung 16). Legende: > 20 Gew. %: +++, 10-20 Gew. %: ++, 5-10 Gew. %: +, 1-5 Gew. %: ●, <1 Gew. %: .

Gruppe	Phase	Formel	A	B	C – 2.Zug	C – 3.Zug
Amorph			++	+++	+++	+++
Ca-Oxide, Karbonate, Hydroxide						
	Branntkalk	CaO	.	●	.	●
	Portlandit	Ca(OH) ₂	.	●	.	●
	Kalzit	CaCO ₃	.	●	●	++
	Dolomite	(Ca,Mg)CO ₃
Ca(-Mg-)Silikate						
	Ca-Silikat β – Belit	Ca ₂ SiO ₄	●	●	●	+
	karb. Ca-Silikat Spurrit	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ CO ₃	●	.	+	.
	hydr. Ca-Silikat Tobermorite11A	Ca ₄ Si ₆ O ₁₇ (H ₂ O) ₂ · (Ca · 3H ₂ O)	.	.	●	●
	K-Ca-Silikat K ₂ Ca ₄ Si ₈ O ₂₁		.	.	●	.
	Pyroxenoid Wollastonit	Ca ₃ (Si ₃ O ₉)	.	.	●	.
	Pyroxenoid Pseudowollastonite	Ca ₃ (Si ₃ O ₉)
Andere Silikate						
	Feldspäte	Na[AlSi ₃ O ₈]	●	+	+	+
	Cristobalit	SiO ₂	.	.	●	.
	Quarz	SiO ₂	+++	+++	+++	++
	Schichtsilikat Muscovite	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	●	.	.	.
	P-Silikat Astrophyllite	K ₂ NaFe ²⁺ ₇ Ti ₂ Si ₈ O ₂₆ (OH) ₄ F	.	.	●	.
	P-Silikat Silicocarnotit	Ca ₅ [(SiO ₄)(PO ₄)](PO ₄)
Oxide						
	Mg-Oxid Periklas	MgO	.	.	.	●
	Fe-Oxid Magnetit	Fe ₃ O ₄
	Fe-Oxid Hematit	Fe ₂ O ₃
Aluminate-Perovskit						
	Aluminat	Ca ₃ Al ₂ O ₆	.	.	.	●
Sonstige						
	Sulphat Anhydrit	CaSO ₄	.	.	●	.
	Halogenid Sylvin	KCl
	Element Aluminium	Al

4.4 Diskussion

Die in diesem Bericht vorgestellten Daten lassen eine Gruppeneinteilung hinsichtlich Alt- und Naturholzaschen zu, wobei jeweils Rost-/Bettaschen, Zyklonaschen und Filteraschen zu unterscheiden sind. Zusätzlich lassen sich klare Unterschiede hinsichtlich der zugrundeliegenden Verbrennungstechnologien (Rost- und Wirbelschichtverbrennung) erkennen. Innerhalb der Gruppen gibt es weiterhin eine grosse Streubreite an Aschezusammensetzungen, die auf die Anlagenfahrweise zurückzuführen ist.

Diese Erkenntnisse stehen der bisher weit verbreiteten Meinung entgegen, dass es sich bei den Holzaschen um eine inhomogene Materialgruppe handelt, deren Zusammensetzung sich nicht systematisch einer Verbrennungstechnologie oder einem Brennstoff zuordnen lässt.

Im Folgenden werden die Analyseergebnisse unter Berücksichtigung der internationalen Fachliteratur diskutiert und der Eintrag der Schwermetalle auf bestimmte Werkstoffe zurückgeführt. Die Parameter Ofentyp und Zusammenstellung von Mischfraktionen werden erläutert. Diese Überlegungen bilden die Basis zur Formulierung der Handlungsempfehlungen.

4.4.1 Vergleich mit der Fachliteratur

Der erhobene Datensatz zeigt, dass es systematische Unterschiede in der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Holzaschen aus der Natur- bzw. Altholzrostfeuerung gibt. Diese Beobachtungen stimmen mit den Erkenntnissen der Fachliteratur überein.

Das Review-Paper von (Vassilev et al., 2010) gibt einen Überblick über die chemische Zusammensetzung der Biomasse-Aschen, darunter auch Holzaschen (Abbildung 17). Als Endglieder für das ternäre Diagramm (Abb. 17) wurden Gruppen aus sich ähnlich verhaltenden Elementen gebildet. Diese Einteilung basiert auf Studien zur Korrelation der Elementgehalte. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O und TiO_2 bilden eine Gruppe, CaO , MgO und Mn_3O_4 eine weitere. Die dritte Gruppe setzt sich aus den Komponenten K_2O , P_2O_5 , SO_3 und Cl zusammen. Bei den abgebildeten Mittelwerten für Alt- und Naturholz sowie dem Streufeld aller Biomasseaschen handelt es sich um Analysen der unfraktionierten Asche (Vassilev et al., 2010, 2013). In der vorliegenden Studie wurden jedoch die Fraktionen Rost-/Bettasche, Zyklonasche und Filterasche untersucht.

Die ortsaufgelösten Proben dieser Studie passen sehr gut in das Streufeld aus Vassilev et al., (2013). Zusätzlich lassen sich aufgrund der ortsaufgelösten Beprobung aber auch charakteristische Muster für die unterschiedlichen Aschefraktionen erkennen.

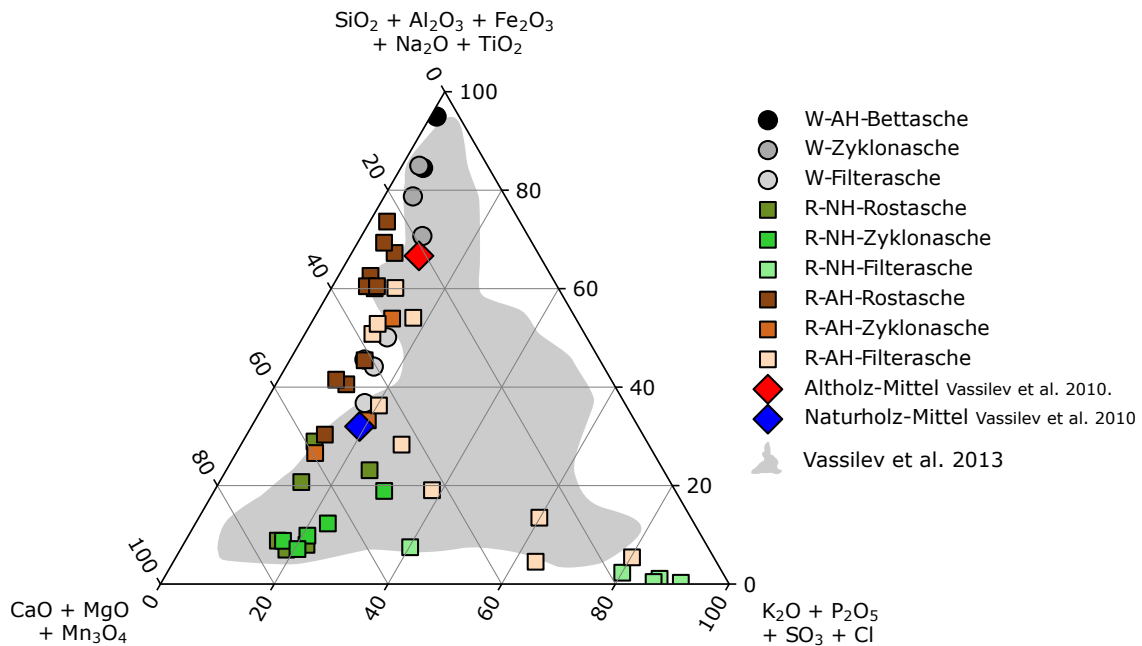


Abbildung 17: Vergleich der Aschenchemie mit Daten aus der Literatur. Das graue Feld bildet die im Reviewpaper abgebildete Streubreite der Holzaschen ab. Sowohl bei den Mittelwerten als auch bei dem Streufeld handelt es sich um Analysen der Holzaschen ohne Fraktionierung in Rost-, Zyklon und Filterasche.

Die **NH-Rost- und Zyklonaschen** fallen in den Bereich von CaO und ähnlichen Elementen. NH-Rostaschen bestehen ca. zur Hälfte aus CaO und ähnlichen Elementen. Jedoch sind auch K_2O und ähnliche Elemente bzw. SiO_2 und ähnliche Elemente zu je ca. 25 % enthalten.

Die **NH-Filteraschen** sind mit K_2O und ähnlichen Elementen angereichert. Im Vergleich zu der mittleren Zusammensetzung der Naturholzaschen sind die in dieser Studie analysierten R-NH-Aschen stärker mit CaO und ähnlichen Elementen angereichert. In den Filteraschen sind zudem K_2O und ähnliche Komponenten aufkonzentriert.

Die **Altholzaschen** fallen im Mittel in den Bereich hoher Konzentrationen an SiO_2 und ähnlichen Elementen. Auch die analysierten Proben von **AH-Rost- und Zyklonaschen** sind mit Elementen dieser Gruppe angereichert. Jedoch gibt es, insbesondere bei den AH-Zyklonaschen, eine Streuung hin zu höheren Gehalten an CaO und ähnlichen Elementen. Ein Teil der AH-Filteraschen enthält zudem einen grossen Anteil an K_2O und ähnlichen Elementen.

Die Abweichungen von den in der Literatur angegebenen Mittelwerten bei den Altholzaschen sind dadurch zu erklären, dass in den beprobten Anlagen ein Mix aus Alt- und Naturholz verwendet wurde, wodurch die Zusammensetzung tendenziell Si-ärmer wird.

Eine eigene Gruppe bilden die **Wirbelschichtaschen**. Bei ihnen prägt das Bettmaterial (Quarzsand, SiO_2) die chemisch-mineralogische Zusammensetzung. Die W-Filteraschen weisen hinsichtlich der für das Diagramm definierten Gruppen eine ähnliche Zusammensetzung wie die an CaO/ähnlichen Elementen reicheren AH-Rostaschen auf.

4.4.2 Holzspezifischer Elementeintrag

Die charakteristischen Nebenelemente der Holzaschen lassen sich oft auf die im Brennstoffmix enthaltenen Holzarten bzw. Holzwerkstoffe zurückführen.

Einige Elemente sind für die jeweilige Holzart charakteristisch oder können durch natürliche Prozesse erklärt werden. Phosphor ist ein essenzieller Pflanzennährstoff und reichert sich besonders in schnell wachsenden 1-jährigen Pflanzen an. Mangan wird zusammen mit CaO als Ca-Oxalaten copräzipitiert, die ein wichtiger Bestandteil von Laub und Rinde sind. Jedoch kann Holz auch auf natürliche Art Schwermetalle (Cu, Cr, Sn, Zn) an Zellulose, Pektin, oder Lignin adsorbieren. Auch oxidiertes Eisen, z.B. Rost, kann so von der Holzstruktur eingebaut werden.

Mit dem Brennstoff werden zudem Gesteine und ähnliche Störstoffe eingetragen, die zu einem Grossteil aus SiO_2 und Al_2O_3 bestehen.

Zudem finden sich die in der Holzverarbeitenden Industrie verwendeten Zusatzstoffe in den Altholzaschen wieder. Aluminium (z.B. in Kaolin) und Titan finden sich häufig als Pigmente in weissen Farbmitteln (Vassilev et al., 2010). In angestrichenem Holz sind zudem hohe Pb und Zn-Gehalte gemessen worden. Anorganische Schadstoffe wie z.B. Cr-Cu-Arsente (CCA), ammoniakalisches Kupfer (ACQ) oder Cu-Azol (CA) und andere Cu-, As-, Zn- oder Sn-Salze, werden auch durch Metallsalze eingetragen, die zur Imprägnierung verwendet werden oder als Insektenschutz dienen (Rowell, 2013). Als Flammenschutzmittel werden z.B. Na-Tetraborat, Di-Ammonium-Phosphat, Tri-Na-Phosphat, Di-Ammonium-Sulfat oder Salze der Borsäure verwendet. Über beschichtetes Sperrholz und Spanplatten gelangt Cl ins System (Huron et al., 2017).

Auch organische Schadstoffe werden in der Holzverarbeitenden Industrie eingesetzt. Diese Schadstoffe wurden in dieser Studie nicht näher analysiert, spielen aber für mögliche Verwertungsanwendungen eine Rolle und sollten für Detailuntersuchungen berücksichtigt werden. Als Klebstoffe werden oft Epoxidharze (Phenole und Formaldehyde), Isocyanate (Polyurethan), oder Vinylacetat verwendet. In Holz-Kunststoffverbindungen, darunter z.B. auch viele Bodenbeläge, beträgt der Anteil an Plastik (PE, PP, PVC) bis zu 60 Gew. % (Rowell, 2013).

4.4.3 Einfluss des Altholzanteils im Brennstoff und der gemischten Lagerung von Aschefraktionen auf Schwermetallgehalte

Die Daten zeigen einen Trend, dass Altholzverbrennungsanlagen mit einem hohen Anteil an Altholz im Brennstoffmix höhere Gehalte an SiO_2 und Schwermetallen aufweisen. Dieser Zusammenhang ist auf Abbildung 18 dargestellt. Tatsächlich zeichnet sich diese Tendenz innerhalb des erhobenen Datensatzes ab,

jedoch nicht systematisch. So werden z.B. die höchsten SiO₂-Konzentrationen von Aschen aus Feuerungen von 60 % Altholz erreicht.

Bei den Spurenelementen und Volatilen werden erhöhte Konzentrationen in Aschen mit einem höheren Altholzanteil erwartet. Jedoch haben auch vereinzelt Naturholzaschen (Altholzanteil = 0 %) einen hohen SO₃ oder Zn-Gehalt.

Zudem sind die Analysen von **Mischfraktionen** aus Rost- und Flugasche, wie sie auf einigen Anlagen heute zur Entsorgung anfielen, dargestellt. Diese als Aschenmix anfallenden Fraktionen verändern die Qualität der Rostaschen systematisch. Insbesondere tragen die Flugaschen erhöhte Volatil- und Schwermetallkonzentrationen ein. Eine Vermischung der mengenmässig grösseren Fraktion der Rostaschen durch die verhältnismässig kleine, aber stark an unerwünschten Schwermetallen angereicherten Flugaschen verschlechtert eine Verwertbarkeit daher deutlich.

Eine einfache Massnahme zur allgemeinen Qualitätsverbesserung der Rostaschen ist die konsequente Trennung der Aschefraktionen.

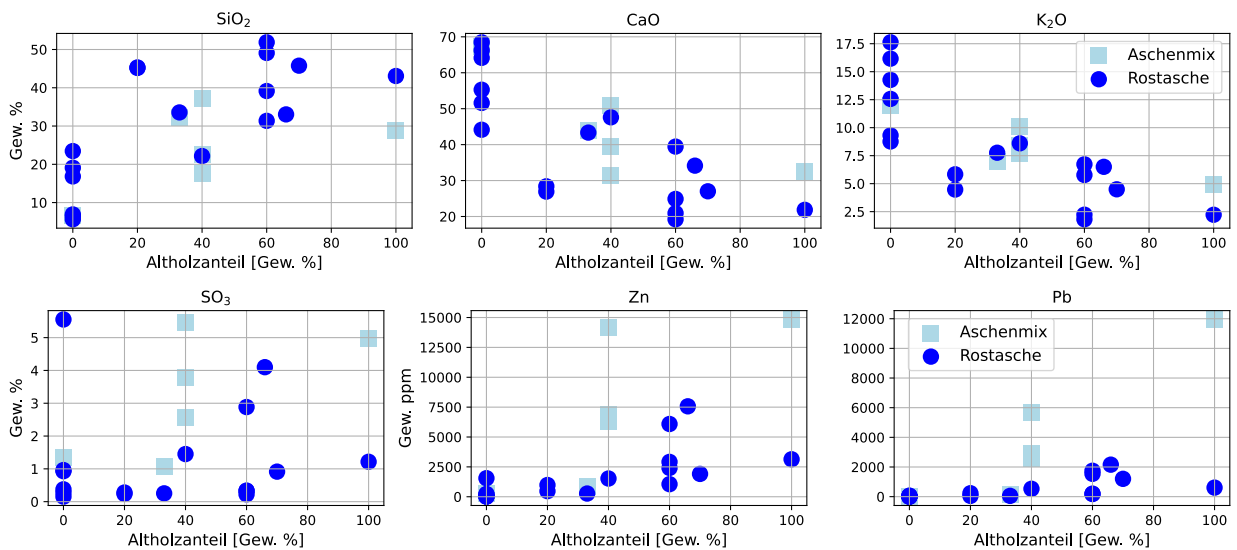


Abbildung 18: Rostaschen nach Altholzanteil (in %) und Einfluss der Mischungen. Oben: Hauptelemente, unten: Volatile und Spurenelemente.

4.4.4 Einfluss des Anlagentyps und der Anlagenparameter

Ofentyp

Neben der Holzart wird häufig die Anlagenbauweise als entscheidendes Qualitätskriterium der Holzaschen diskutiert. Dieses Kriterium wird im Folgenden anhand eines Vergleiches unter Anlagen mit ähnlicher Bauart in der Modellregion Raum Bern überprüft.

Unter den beprobten Naturholzverbrennungsanlagen befinden sich im Umkreis von < 5 km drei Anlagen (Anlagen 9-11), die einen ähnlichen Ofentyp mit ähnlicher Nennleistung befeuern. Auch das eingesetzte Brennholz kommt vorwiegend aus demselben Wald. Die chemische Zusammensetzung der Aschen aus Anlage 10 und 11 sind sehr ähnlich. Die Aschen aus Anlage 9 weisen jedoch stark andere Charakteristika auf (Tabelle 10). Dieser Unterschied wird insbesondere bei den beprobten Filteraschen deutlich. Für die Qualität der Aschen aus der Rostfeuerung liegt auf Basis der Auswertung dieser drei Anlagen die Vermutung nahe, dass vielmehr die Anlagenfahrweise einen Einfluss auf die chemische Qualität hat.

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung der Rost- und Filteraschen baugleicher oder -ähnlicher Anlagen mit ähnlichem Brennstoff. Anlage 9 (lila hinterlegt) hat stark von den anderen Anlagen abweichende Elementkonzentrationen, insbesondere bei den Filteraschen.

	Anlage	Leistung	SiO ₂	CaO	Mn ₃ O ₄	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	SO ₃	Cr	Pb	Zn
	Nr.	MW	Gew. %							ppm		
Rostasche	10	0.55	6.90	68.48	0.41	3.31	5.69	12.57	0.27	177	3	11
	11	0.45	5.63	66.24	1.11	3.88	6.57	14.27	0.38	61	4	23
	9	0.3	6.42	64.15	0.39	2.99	5.45	17.63	0.96	18	6	221
Filterasche	10	0.55	0.23	11.03	0.09	0.80	1.47	62.57	19.90	237	131	4391
	11	0.45	0.13	6.76	0.15	0.69	1.18	63.60	24.01	110	133	4935
	9	0.3	5.62	46.16	0.37	2.47	5.00	26.91	10.14	20	84	2352

Die Systematik von Aschequalitäten als Funktion der Anlagenbauweise zu untersuchen ist zur Qualitätsoptimierung im ersten Schritt nicht zielführend. Vielmehr scheint die Anlagenfahrweise Einfluss auf die Qualität der Holzaschen zu nehmen. Die Anlagenbetreiber optimieren ihre Anlagenfahrweise je nach Bedarf auf optimale Verbrennung, Brennstoffdurchsatz, Wärmegewinnung oder Aschequalität. Eine eindeutige Unterscheidung sollte lediglich hinsichtlich der zwei Feuerungstechnologien Rost und Wirbelschichtfeuerung erfolgen, da die Aschen der Letzteren sich durch einen hohen Anteil an Bettmaterial in allen Aschefractionen deutlich von denen der Rostfeuerungsaschen unterscheiden.

Filterascherückführung

An Anlage 1 werden zwei Ofenlinien betrieben. Der kleine Kessel wird mit ca. 2/3 Naturholz im Brennstoffmix gefahren, während der Anteil an Naturholz im grösseren Kessel bei ca. 1/3 liegt. Die Filteraschen beider Öfen werden nicht direkt ausgetragen, sondern im grösseren Ofen noch einmal verfeuert («Refire»). Es wurden insgesamt drei Proben analysiert. Vom kleineren Kessel (kein Refire) wurden zwei Proben entnommen. Eine Rostaschenprobe wurde direkt von der Austragsschnecke genommen, eine Probe der Mischung aus Rost/Zyklonasche wurde aus der Mulde genommen. Vom grösseren Ofen wurde eine Rostasche-Mischprobe auf Basis einer täglichen Probenahme über 2 Wochen entnommen.

Im direkten Vergleich mit der reinen Rostasche hat die Mischung der Rost- und Zyklonaschen des kleinen Kessels einen niedrigeren Volatil- und Schwermetallgehalt (z.B. SO₃, 0.25 vs. 1.07 Gew. % in der «Refire»-Rostasche oder Zn, ca. 270 vs. 840 ppm in der «Refire»-Rostasche). Im Vergleich zur mittleren AH-Rostasche (SO₃ = 1.11 Gew. % bzw. Zn = 2680 ppm) sind die Konzentrationen jedoch deutlich unter dem Durchschnitt. Diese niedrigeren Konzentrationen könnten auf den geringeren Altholzanteil in diesem Ofen zurückzuführen sein. Hingegen wurden in den «Refire»-Rostaschen die höchsten Volatil- und Schwermetallwerte innerhalb der gesamten Rostaschengruppe gemessen. Der Gehalt von SO₃ in dieser Fraktion ist 4.1 Gew. %, die Zn-Konzentrationen betragen 7167 ppm. Das Beispiel der Anlage 1 zeigt, dass die Schwermetalle sich bei Filteraschenrückführung in der Rostaschenfraktion des Refire-Ofens anreichern. Daher führt der Refireprozess zu einer Verschlechterung der Rostaschenqualität hinsichtlich einer Verwertung und dürfte der Mischung der Flugasche und Rostasche entsprechen.

5 Verwertung der Holzasche im Zementwerk

5.1 Situation Zementindustrie Schweiz

Insgesamt werden in der Schweiz rund 4 Mio. t Zement pro Jahr produziert. Für die Zementherstellung werden knapp 5 Mio. t Rohmaterial und ca. 1 Mio. t Zuschlagstoffe (Gips, Kalkstein) benötigt. Das Rohmaterial für die Herstellung des **Rohmehls** für die Klinkerproduktion stammt heute zum Grossteil noch aus den werkseigenen Steinbrüchen. Der jährliche CO₂-Ausstoss der Schweizer Zementindustrie beläuft sich heute auf etwa 2,4 Mio. Tonnen CO₂ pro Jahr. Von den Gesamtemissionen werden etwa ein Drittel durch die Emissionen von Brennstoffen sowie durch Transport und Elektrizität verursacht (cemsuiss, 2021). Dieses Drittel der Emissionen könnte in nahbarer Zukunft beinahe vollständig klimaneutral gestaltet wer-

den durch die Substitution von fossilen Brennstoffen durch biogene Brennstoffe, ergänzt durch prozessbedingte Energieeffizienzsteigerungen und die Nutzung von erneuerbaren Energien. Etwas mehr als zwei Drittel der Emissionen (1,68 Mio. Tonnen) sind jedoch sogenannte **geogene Emissionen**, die unmittelbar mit der Kalzinierung des Rohmaterials verbunden sind und sich daher nicht mit Effizienzsteigerungen im Brennvorgang senken lassen. Diese geogenen Emissionen lassen sich nur senken, wenn zunehmend auch Sekundärrohstoffe als CO₂-freie oder CO₂-neutrale Rohmaterialien eingesetzt werden (Wolffers et al., 2023). Der Anteil an eingesetzten Sekundärrohstoffen ist in den letzten 5 Jahren um ca. 1/3 gestiegen und betrug im Jahr 2021 ca. 0,5 Mio. t. (ca. 10 % des Rohmaterialbedarfs für die Klinkerproduktion, cemsuisse, 2022). Insbesondere die Ca-reichen Holzaschen zeigen ein grosses Potential, um Kalkstein und somit geogenes CO₂ zu substituieren und somit als CO₂-neutrales Rohmaterial zu fungieren. Die erste Förderanlage für Holzaschen beim Werk Wildeggen der Jura Cement ist seit diesem Jahr operativ.

Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion des CO₂-Fussabdruckes in der Zementindustrie ist die Reduktion des Klinkeranteils im Zement durch den erhöhten Einsatz an **Zumahlstoffen**. In der Schweiz liegt der Anteil an Zumahlstoffen bei Zement bei ca. 1/3 (1,2 Mio. t Zumahlstoffe bei 4.1 Mio t Zement). Als Zumahlstoffe werden in der Schweiz Gips (ca. 0,2 Mio. t), Kalkstein (0,6 Mio. t) und andere (0,5 Mio. t) verwendet (cemsuisse, 2022). Der Einsatz von Zumahlstoffen verbessert die Verarbeitbarkeit des Zements. Zudem verhilft die Zugabe einiger Zumahlstoffe dem Zement zu besonderen Eigenschaften, z.B. einem erhöhten Sulfatwiderstand oder schnellerer Härtung. Zur Herstellung sogenannter Sonderzemente werden oft Sekundärrohstoffe, z.B. gemahlener Hüttensand oder bestimmte Kohleflugascheffaktionen, verwendet. Deren Produktion ist aber rückläufig, und es wird nach Alternativen gesucht.

Es gibt weltweit Bemühungen, weitere alternative Zumahlstoffe nutzbar zu machen und so den Klinkeranteil im Zement weiter zu reduzieren. Die Verwertung von Holzaschen wird in diesem Kontext in der Fachliteratur viel diskutiert, jedoch kaum umgesetzt. Auch die VVEA fördert diesen Verwertungsweg für die Holzaschen (Natur- und Altholzaschen), wodurch diese von einer Grenzwertüberprüfung für den Einsatz als Zumahlstoff befreit sind. Durch die thermische Entstehung und den damit einhergehenden hohen Gehalten an reaktiven Mineralphasen zeigen die Holzaschen, insbesondere die Rost- und Zyklonaschen, ein hohes Potential für den Einsatz als Zumahlstoff. Zudem wurde im Rahmen einer Masterarbeit der Fachstelle Sekundärrohstoffe optimierte Wirbelschicht-Bettaschen als Zementzumahlstoff getestet (Dörfli, 2022).

Sowohl bei einem Einsatz von Sekundärrohstoffen als Rohmaterialersatz sowie als Zumahlstoff sind für das Materialhandling und die Prozessführung neben den im Folgenden diskutierten chemisch/mineralogischen Eigenschaften auch die **physikalischen Eigenschaften** des Materials wichtig. Idealerweise sind diese ähnlich wie die heute aufbereiteten natürlichen Rohstoffe Kalkstein und Mergel. Hier spielen v.a. die Körnung und die Feuchte eine wichtige Rolle. Metalle und Störstoffe müssen vor einer Verwertung entfernt werden. Für grössere Massenströme muss es im Zementwerk zudem ausreichende Lagerungskapazitäten geben.

5.2 Rechtliche Rahmenbedingungen

Gemäss VVEA soll die Verwertung eines Reststoffes der Deponierung vorgezogen werden. Auch für die Verwertung von Abfällen sind für bestimmte Anwendungen Grenzwerte definiert (Schweizerischer Bundesrat, 2015).

5.2.1 Verwertung als Rohmaterialersatz

Im Allgemeinen gelten für die Verwertung von Abfällen als Rohmaterialersatz die Grenzwerte gemäss VVEA, Anhang 4, Ziffer 1.1. Eine Übersicht über die Schwermetallkonzentrationen der Holzaschen sowie der Grenzwerte ist in den Tabelle 12 gegeben. Die Genauigkeit der in dieser Studie gewählten Methode ist für bestimmte Elemente und Konzentrationen, darunter Hg und Tl, nicht ausreichend. Diese zwei Grenzwert-relevanten Elemente sind daher nicht aufgeführt bzw. gekennzeichnet. Für Entscheidungen,

in denen Grenzwerte relevant sind, sollten die Messungen mit besser auflösenden Methoden (z.B. ICP-MS) ergänzt werden sowie zusätzlich die organischen Schadstoffe analysiert werden.

Die **Rost- und Zyklonaschen der Feuerung von Naturholz** halten die im Anhang 4, Ziffer 1.1. festgelegten Grenzwerte für Rohmaterialersatz zumeist ein. Nur vereinzelt wurden in den Rostaschen Cr-Konzentrationen über dem Grenzwert gemessen. Bei den Zyklonaschen werden die Grenzwerte für Cd und Zn in einzelnen Proben übertreten (bis 2-fache Grenzwertkonzentration). Die NH-Filteraschen haben einen hohen Alkalienghalt (vgl. Abbildung 10) und sind daher kein primär für die Zementindustrie interessanter Rohstoff. Zusätzlich könnten auch hier die erhöhten Schwermetallkonzentrationen, insbesondere Zn, Cd, Cu, eine Verwertung limitieren. Die **Altholz-Rostaschen** überschreiten im Mittel für Pb, Cu und Zn die Grenzwerte als **Rohmaterialersatz**. Vereinzelt überschreiten die Cr, As, Cd und Sn-Konzentrationen den Grenzwert. In der **AH-Zyklonasche** sind diese Elemente um ein Vielfaches angereichert. Im Mittel werden die Cr, Cu, Pb, Zn, Cd und Sb-Grenzwerte überschritten, vereinzelt auch der Sn-Grenzwert. Auch die **AH-Filteraschen** sind aufgrund ihres hohen Alkaliengehaltes keine guten Sekundärrohstoffe für die Zementindustrie. Da sie zudem stark an Schwermetallen angereichert sind und z.B. ca. 3.5 Gew. % Zn und 1.4 Gew. % Pb enthalten, würde sich eine Schwermetallrückgewinnung mittels FLUWA anbieten (Kapitel 6.2). Die **Wirbelschichtaschen der Naturholzverbrennung** halten die Grenzwerte für die Verwertung als Rohmaterialersatz ein (Tabelle 12). Die **Altholz-Wirbelschichtaschen** haben höhere Schwermetallkonzentrationen. Die Zyklonaschen haben Pb- und Zn-Konzentrationen, die über die für Rohmaterialersatz geltenden Grenzwerte hinausgehen. Die Filteraschen zeigen für alle grenzwertrelevanten Schwermetalle zu hohe Konzentrationen für eine Verwertung als Rohmaterialersatz.

Tabelle 11: Rostfeuerungen: Relevante Grenzwerte für die Verwertung der Aschen im Zement. Werte, die nicht farbig hinterlegt sind, sind nicht aussagekräftig, da die Messgenauigkeit kleiner als der Grenzwert ist. Es fehlen org. Schadstoffe sowie Hg (Grenzwert für Rohmaterialersatz = 1 ppm) und Tl (Grenzwert Rohmehlkorrekturstoff = 3 ppm).

[Gew. ppm]				Cr	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Co	Ni	Sn	Sb
Rostasche	Naturholz	Mittel	Min	273	129	27	350	n.b.	n.b.	17	51	n.b.	n.b.
			Max	1029	166	64	1'549	<3.0	1	6	31	<1.1	<1.2
Rostasche	Altholz	Mittel	Min	375	966	764	2'682	n.b.	n.b.	49	89	64	21
			Max	654	3'464	1'987	7'167	<3.0	1	30	53	6	3
Zyklonasche	Naturholz	Mittel	Min	152	174	42	1'016	n.b.	5	8	64	n.b.	n.b.
			Max	301	203	76	2'190	<3.8	10	5	181	<1.9	<2.1
Zyklonasche	Altholz	Mittel	Min	719	580	6221	10'165	n.b.	37	37	67	67	101
			Max	1'081	727	14'197	20'367	<3.8	9	9	18	18	14
Filterasche	Naturholz	Mittel	Min	125	311	180	4'306	n.b.	15	n.b.	30	n.b.	n.b.
			Max	237	391	297	6'578	<3.9	6	0	47	<2.1	<2.2
Filterasche	Altholz	Mittel	Min	549	497	13'643	36'899	n.b.	106	25	61	236	305
			Max	1'470	978	57'599	113'735	<4.0	14	2	106	44	34
Grenzwerte Rohmehlersatz, Anh. 4, 1.1				500	500	500	2000	30	5	250	500	100	30

Grenzwerte für Rohmaterialersatz nicht eingehalten
 Grenzwerte für Rohmaterialersatz eingehalten

Tabelle 12: Wirbelschichtfeuerungen: Relevante Grenzwerte für die Verwertung der Aschen im Zement. Werte, die nicht farbig hinterlegt sind, sind nicht aussagekräftig, da die Messgenauigkeit kleiner als der Grenzwert ist.

[Gew. ppm]				Cr	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Co	Ni	Sn	Sb
Bettasche	Naturholz	Mittel	Min										
			Max										
Bettasche	Altholz	Mittel	Min	85	359	341	1'678	9	n.b.	131	36	16	8
			Max	91	403	545	1'883	10	n.b.	109	13	16	6
Zyklonasche	Naturholz	Mittel	Min	37	129	24	938	6	n.b.	32	27	3	2
			Max	35	136	10	770	3	n.b.	26	21	4	3
Zyklonasche	Altholz	Mittel	Min	105	280	556	3'608	7	n.b.	78	52	24	10
			Max	130	303	780	3'665	9	n.b.	113	69	24	11
Filterasche	Naturholz	Mittel	Min	51	134	43	773	10	3	19	32	4	3
			Max										
Filterasche	Altholz	Mittel	Min	668	594	3'259	11'103	n.b.	18	30	422	111	62
			Max	1'135	904	5'435	17'949	<4.7	8	25	792	184	26
Grenzwerte Rohmehlersatz, Anh. 4, 1.1				500	500	500	2000	30	5	250	500	100	30

Grenzwerte für Rohmaterialersatz nicht eingehalten
 Grenzwerte für Rohmaterialersatz eingehalten

5.2.2 Verwertung als Zumahlstoff

Die Verwertung aller Holzschichttypen ist per VVEA über die Positivliste in Anhang 4, Ziffer 3.1., Buchstabe d (Aschen aus der thermischen Behandlung von Holz) zugelassen.

5.2.3 Verwertung als Rohmehlkorrekturstoff

Als **Rohmehlkorrekturstoffe** gelten Abfälle, die überwiegend (> 50 Gew. %) aus einem der vier Klinker-Hauptelemente Calcium, Aluminium, Eisen oder Silizium bestehen. Unter der Bedingung, dass der produzierte Klinker die Grenzwerte nach Ziffer 1.4, VVEA, erfüllt, dürfen solche Materialien verwendet werden, wenn sie bestimmte Grenzwerte einhalten. Für Cd-Konzentrationen gilt ein Grenzwert von 10 mg/kg, für Hg 1 mg/kg, und für Tl 3 mg/kg. Für organische Schadstoffe gelten die allgemeinen Grenzwerte (Ziffer 1.1, VVEA).

Die Rost- und Zyklonaschen der Naturholzfeuerungen haben Ca-Konzentrationen von > 50 Gew. % (LOI-freie Basis). Auch zusammen mit dem verhältnismässig geringen Massenstrom an Filteraschen würde die Naturholzaschenmischfraktion > 50 Gew. % CaO überschreiten und könnten damit potenziell als Korrekturstoffe verwendet werden. Der Cd-Grenzwert ist im Mittel eingehalten, für Tl und Hg müssten ergänzende Analysen mittels ICP-MS durchgeführt werden. Auch einzelne AH-Rost- und Zyklonascheproben sind Ca-reich und könnten dann potentielle Korrekturstoffe (siehe unten) sein, wobei auch hier die Cd- und Hg-Gehalte im Einzelfall mittels ICP-MS geprüft werden müssen (Tabelle 13).

Tabelle 13: Rostfeuerungsaschen als potenzielle Ca-Korrekturstoffe.

[Gew. %]				SiO ₂		CaO		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃	
Rostaschen	Naturholz	Mittel	Min	13.06	5.63	58.32	44.15	1.78	0.82	1.08	0.50
			Max		23.46		68.48		2.99		2.15
	Altholz	Mittel	Min	39.96	22.16	30.34	19.22	7.09	3.58	5.37	2.18
			Max		51.88		47.60		9.96		14.73
Zyklonaschen	Naturholz	Mittel	Min	9.05	5.58	57.91	42.95	1.39	0.87	0.81	0.58
			Max		15.40		66.61		1.99		1.19
	Altholz	Mittel	Min	26.25	18.83	38.08	25.75	4.99	3.44	3.37	1.88
			Max		39.16		53.93		7.05		4.34
Filteraschen	Naturholz	Mittel	Min	1.66	0.13	17.42	6.76	0.33	0.06	0.27	0.07
			Max		5.62		46.16		1.02		0.72
	Altholz	Mittel	Min	20.84	1.20	24.26	7.86	4.43	0.16	2.99	0.67
			Max		44.43		34.05		7.69		4.93

Korrekturstoff

Die Wirbelschichtbetaschen und Zyklonaschen haben aufgrund des grossen Anteils an Bettmaterial hohe SiO₂-Konzentrationen. Sie könnten daher als SiO₂-Korrekturstoff eingesetzt werden (Tabelle 14).

Tabelle 14: Wirbelschichtaschen als potenzielle Si- Korrekturstoffe.

[Gew. %]				SiO ₂		CaO		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃	
Bettasche	Naturholz	Mittel	Min								
			Max								
	Altholz	Mittel	Min	85.43	79.60	6.83	3.52	2.05	1.74	0.92	0.83
			Max		91.26		10.15		2.35		1.01
Zyklonasche	Naturholz	Mittel	Min	54.37	41.12	26.44	16.33	2.27	1.80	0.93	0.66
			Max		67.61		36.55		2.73		1.21
	Altholz	Mittel	Min	70.91	66.73	12.56	10.70	6.81	5.71	1.79	1.68
			Max		75.10		14.42		7.90		1.91
Filterasche	Naturholz	Mittel	Min	45.63		30.27		2.69		1.16	
			Max								
	Altholz	Mittel	Min	26.62	26.45	34.93	31.16	7.10	5.61	2.78	2.45
			Max		26.79		38.70		8.58		3.11

Korrekturstoff

5.3 Potential Holzasche als Rohmaterialersatz

Die diskutierten, per VVEA festgelegten Grenzwerte stellen die rechtlichen und umweltrelevanten Anforderungen an eine Verwertung der Holzaschen als Zementrohstoff. In diesem Unterkapitel werden die produktionsseitigen Anforderungen diskutiert, welche insbesondere die Zusammensetzung der Hauptelemente betreffen.

5.3.1 Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Holzaschen mit anderen Sekundärrohstoffen

In Abbildung 19 sind die relativen Anteile der Hauptelemente abgebildet, welche für das Zementssystem relevant sind. Neben den Holzaschen als potenzielle Rohmaterialersatz sind andere häufig diskutierte Sekundärrohstoffe zum Vergleich dargestellt. Die Zusammensetzung einiger Holzaschen, insbesondere der NH-Rostaschen und einiger AH-Zyklonaschen, fällt in den Bereich der Rohmehlzusammensetzung und ist daher gut für diesen Verwertungsweg geeignet. Einige AH-Rostaschen zeigen jedoch erhöhte SiO_2 -Konzentrationen und sind somit eher Mergelqualität.

Die Wirbelschicht Rost- und Zyklonaschen haben von allen Materialien die höchsten SiO_2 -Konzentrationen. Da sie daher eher als Rohmehlkorrekturstoff als als Rohmaterialersatz geeignet sind, wird diese Holzaschengruppe in diesem Kapitel nicht weiter diskutiert. Eine detailliertere Betrachtung wäre jedoch für die Filteraschen und die Wirbelschichtaschen der Naturholzfeuerungen nötig.

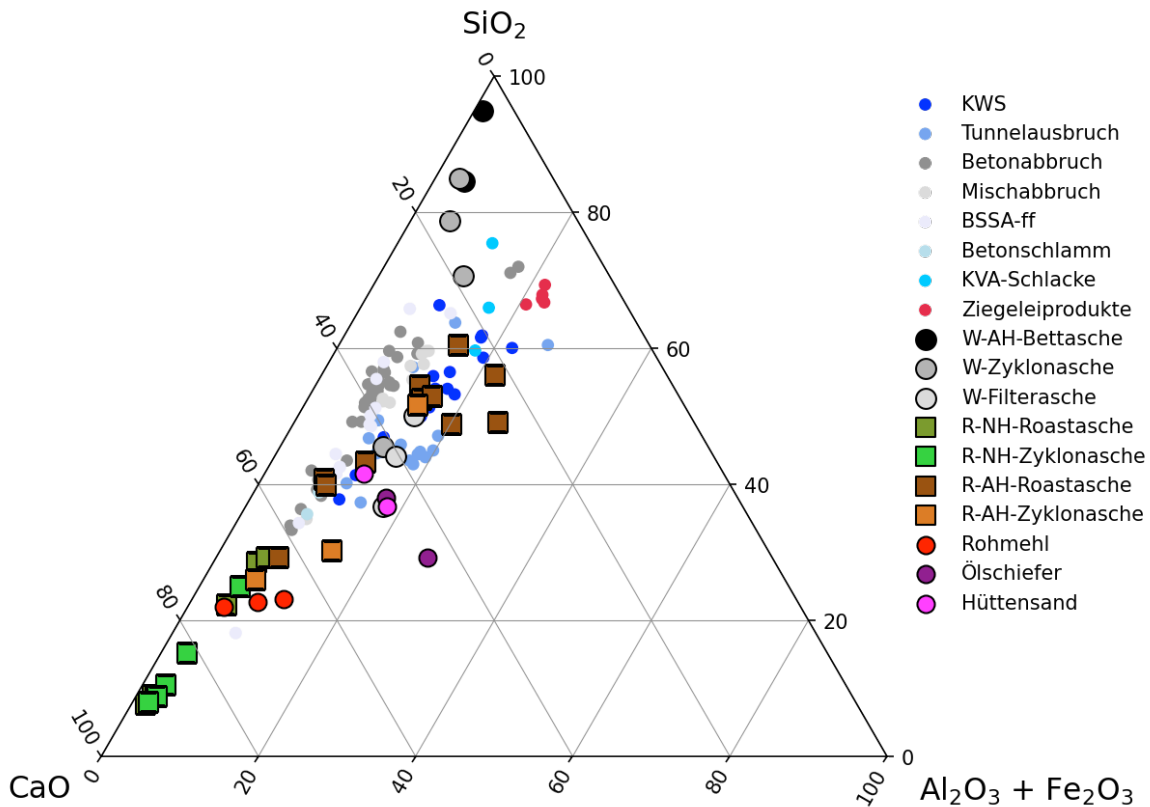


Abbildung 19: Verhältnis der Hauptbestandteile des Zementklinkers zueinander. Vergleich der Holzaschen mit anderen Sekundärrohstoffen. Referenzwerte für Rohmehl, Ölschiefer und Hüttensand aus Locher (2000).

5.3.2 Klinkermodule

Für die chemische Zusammensetzung des Rohmehls werden Grössen wie der Kalkstandard, das Silikatmodul und das Tonerdemodul als werksinterne Richtwerte herangezogen (Abbildung 20).

Der **Kalkstandard** (KSt) setzt den vorhandenen CaO-Gehalt in Verhältnis zum Anteil an CaO, der zur Bildung von Si-, Al- oder Fe-haltigen Klinkerphasen beiträgt. Zur Berechnung wird folgende Formel verwendet:

$$KSt = 100 * \frac{CaO}{2,8 SiO_2 + 1,1 Al_2O_3 + 0,7 Fe_2O_3}$$

Das **Silikatmodul** (SM) ist ein Mass für das Verhältnis zwischen festen und schmelzförmigen Anteilen im Drehrohfen. Zugrunde liegt die Annahme, dass SiO₂ vor allem in den kristallinen Phasen als Alit und Belit gebunden ist, Al₂O₃ und Fe₂O₃ dagegen meist in der Schmelze vorliegt. Ein ausgewogenes Silikatmodul liegt zwischen 2.3 und 2.8. Ein niedriges Silikatmodul deutet darauf hin, dass das Material leicht Anbackungen bildet. Die Berechnung folgt folgender Formel:

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Das **Tonerdemodul** (TM) ist ein weiterer Indikator für die Schmelzbildung. Bei einem Tonerdemodul von ca. 1.4 bis 1.6 würden unter sonst idealen Materialzusammensetzungen das gesamte Al₂O₃ und Fe₂O₃ bei den geringstmöglichen Temperaturen vollständig in die Schmelzphase gehen.

$$TM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Alkali- und Schwefelverbindungen haben schädliche Eigenschaften im Zementofen, da sie interne Kreisläufe bilden. Zu hohe Gehalte im Zement und im Beton wirken sich zudem negativ auf die Dauerhaftigkeit aus. Das Verhalten eines Materials wird über die Parameter **Alkali-** und **SO₃-Exzess** (Abbildung 21) abgeschätzt. Bei oxidierenden Bedingungen und Alkaliüberschuss werden Alkalien zu einem Teil als Alkalisulfate eingebaut, der Überschuss an Alkalien wird als Nebenbestandteil in die Klinkerphasen eingebaut.

Vergleicht man die **Moduli der Holzaschen** mit den betriebsinternen Richtwerten, fällt auf, dass alle Rost- und Zyklonaschen Silikatmodule aufweisen, die innerhalb der geläufigen Bandbreiten liegen. Hinsichtlich des Kalkstandards überschreiten die NH-Rost- und Zyklonaschen die Richtwerte meist und könnten daher als wertvolle Ca-Korrekturstoffe eingesetzt werden. Der Kalkstandard der AH-Rostaschen liegt meist unter dem Idealbereich. Das Tonerdemodul liegt für die meisten Holzaschen innerhalb der Richtwerte. Der hohe Gehalt an K₂O, angegeben als hohes Na₂O-Äquivalent bei gleichzeitig geringem Gehalt an SO₃ in den Rost- und Zyklonaschen, führt zu einer Klassifikation dieser Aschen als Alkali-Exzess. Somit müsste hier mit einem hohen Alkalianteil in den Klinkerphasen gerechnet werden. Der hohe Anteil an Alkali-Elementen muss durch kleinstufige Zudosierung in geringen Mengen geregelt werden, wenn die Holzaschen als Rohmaterialersatz eingesetzt werden sollen.

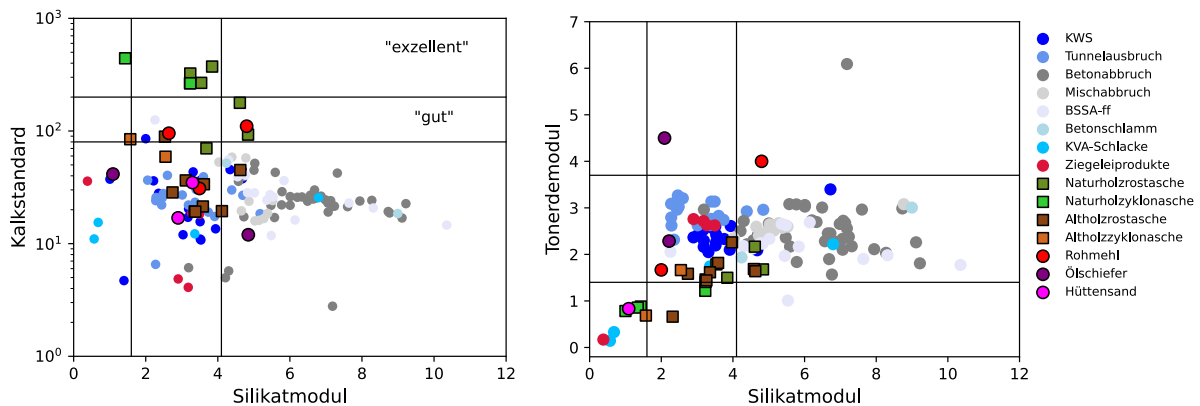


Abbildung 20: Einteilung der Holzaschen und Sekundärrohstoffe anhand ihrer Klinkermodule. Richtwerte für die Moduli (schwarze Linien) entnommen aus Locher, 2000.

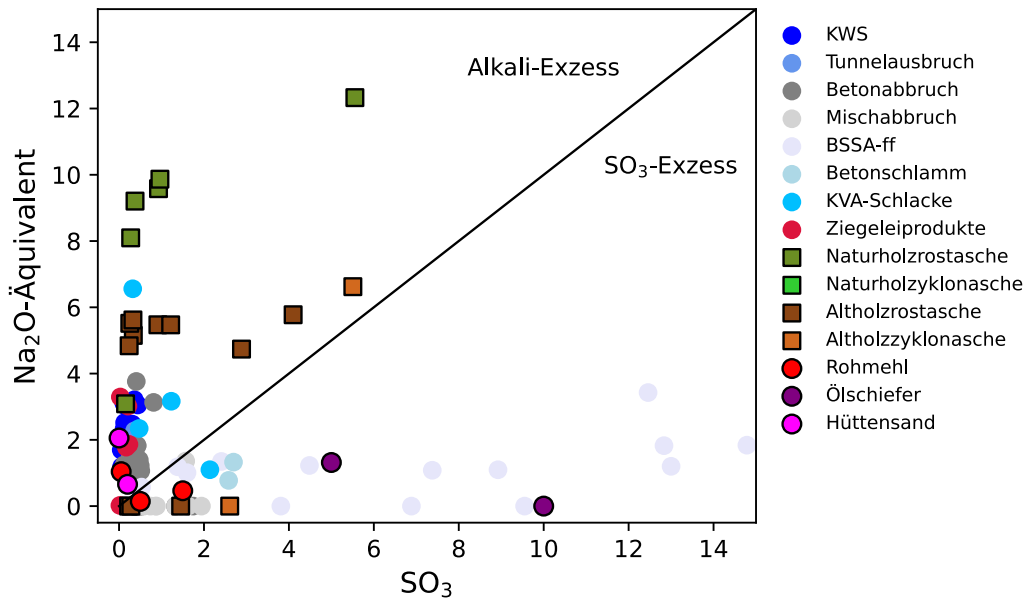


Abbildung 21: Klassifizierung der Aschen hinsichtlich Alkali- bzw. SO_3 -Exzess.

5.3.3 Fazit zur Verwertung der Holzaschen als Rohmaterialersatz

Aufgrund der hohen CaO-Gehalte sind die Rost- und Zyklonaschen aus Rostfeuerungsanlagen für die Verwertung als Rohmaterialersatz denkbar. Die Filteraschen jedoch haben einen hohen Anteil an Volatilen und Alkalien, die während der Klinkerproduktion interne Kreisläufe bilden und dadurch schädlich für die Ofenauskleidungen werden können. Weil die Aschen momentan oft gemischt anfallen und die Filteraschen der Naturholz-Rostfeuerungen einen geringen Anteil von max. 1/3 am gesamten Ascheoutput haben, könnte eine Mitverwertung aus praktischen Gründen dennoch denkbar sein.

Die jährliche Menge an Rost- und Zyklonaschen sowohl aus Alt- und Naturholzverbrennung beträgt schweizweit ca. 50'000 t. Im Vergleich zu den von der Zementindustrie benötigten 5 Mio. t Rohmaterial und ca. 1 Mio. t Zumahlstoffen handelt es sich um eine relativ kleine, aber sehr vielversprechende Quelle alternativer Rohstoffe. Ein Paradigmenwechsel von der Abfallwirtschaft hin zur Kreislaufwirtschaft könnte bedeuten, dass die aktuell geltenden Grenzwerte für eine Verwertung der Holzaschen als Zementrohstoff ins Verhältnis zu den Deponiekosten und der aus der Deponierung hervorgehenden Umweltbelastung gesetzt werden. Im Folgenden wird daher die Eignung der Holzaschen im Zementssystem, die von der Hauptelementzusammensetzung geprägt wird, unabhängig der Grenzwerte betrachtet.

5.4 Potential Holzasche als Zumahlstoff

Um die Anwesenheit potenziell hydraulischer Phasen zu analysieren, wurden Strukturanalysen der Rost- und Bettaschen mittels XRD durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere die NH-Rostaschen einen potenziellen Zumahlstoff darstellen, jedoch auch die AH-Rostaschen potenziell hydraulische bzw. puzzolanische Eigenschaften haben. Als potenziell latent hydraulisch oder puzzolanisch gelten z.B. amorphe Phasen oder Klinkerphasen wie Belit oder Aluminate, sowie Portlandit und Branntkalk.

Die **NH-Rostaschen** enthalten einen erhöhten Anteil an potenziell hydraulisch aktiven Mineralphasen. Identifiziert wurde ein hoher Anteil von > 20 Gew. % an amorphem Material sowie Belit und andere Klinkerphasen. Zudem ist in den meisten Proben Kalzit, ein verbreitetes Füllmaterial, identifiziert worden. Jedoch liegt auch das Mg oxidisch als Periklas (MgO , ca. 5 Gew. %) vor und kann damit potentiell zu einer späten, ungewünschten Volumenzunahme im Beton oder im Mörtel führen.

Auch die **AH-Aschen** haben einen hohen amorphen Anteil von > 20 Gew. %. Auch wenn sie einen tendenziell höheren Anteil an stabilen Silikaten enthalten, sind sie daher dennoch potenzielle Zumahlstoffe.

Bezüglich der Verwertung der Bettaschen wurde eine Masterarbeit an der Uni Bern durchgeführt. Ein Einsatz der Wirbelschichtbettaschen im Zement ist momentan nicht möglich, weil die Aschen v.a. aus dem als Bettmaterial eingesetzten Quarzsand bestehen und somit wenig Reaktivität zeigen. Daher zielte die Masterarbeit auf die Identifikation von alternativen Bettmaterialien ab, welche die Qualität der Bettaschen hinsichtlich ihrer Verwertung als Zementzumahlstoff verbessern sollen. Industrierversuche zu diesem Materialstrom stehen aus.

5.4.1 Fazit zur Verwertung der Holzaschen als Zumahlstoff

Aufgrund des hohen Gehalts an potenziell latent hydraulischen und puzzolanischen Phasen sollte sowohl für NH- als auch für AH-Rostaschen der Einsatz der Rostaschen aus Natur- sowie Altholzfeuerungen im Rahmen von Zementperformancetests (Mörtel- und Festigkeitstests) getestet werden. Bei guten Ergebnissen würden diese Holzaschen die CO₂-Bilanz des Zements nachhaltig verbessern.

Die Holzaschen werden von der Zementindustrie häufig analog zu den Kohleflugaschen betrachtet. Die Kohleflugaschen sind ein anerkannter Zumahlstoff, der aufgrund des hohen Anteils an reaktionsfähigem SiO₂ als puzzolanische, teils auch hydraulische Komponente eingesetzt wird. Auch in den Holzaschen könnte das SiO₂ als reaktive Komponente im amorphen Anteil vorliegen.

Die Zementindustrie hat zwei Gruppen definiert, für die jeweils individuelle Qualitätsvoraussetzungen gelten. So werden SiO₂-reiche von CaO-reichen Flugaschen unterschieden. SiO₂-reiche Flugaschen haben einen Anteil von weniger als 5 Gew. % reaktionsfähigem CaO sowie mind. 25 Gew. % reaktionsfähigem SiO₂. CaO-reiche Flugaschen haben einen Gehalt von mind. 5 Gew. % reaktionsfähigem CaO. Zusätzlich müssen sie bei CaO-Gehalten von 5 -15 Gew. % auch > 25 Gew. % SiO₂ enthalten. Für beide Gruppen darf der Glühverlust nicht mehr als 5 Gew. % betragen, um den Gehalt von Unverbranntem zu regulieren.

Die Einteilung in diese zwei Gruppen zeigt, dass auch die Kohleflugaschen eine heterogene Materialgruppe sind. Um die Akzeptanz der Holzasche zu stärken, bietet sich für eine zukünftige Studie ein systematischer Vergleich der schon heute eingesetzten Kohleflugaschen mit den Holzaschen an.

6 Andere Verwertungsmöglichkeiten

Neben der in Kapitel 5 diskutierten Verwertung der Rost- und Zyklonaschen als Zementrohstoff könnten diese Aschen zudem auch als Zusatzstoff im Beton denkbar sein (Kapitel 6.1). Die Filteraschen hingegen haben eine grundsätzlich andere chemische Zusammensetzung. R-AH-Filteraschen werden in der Schweiz wegen der hohen Pb- und Zn-Konzentrationen hinsichtlich ihrer Mitbehandelbarkeit im FLUWA-Prozess diskutiert (Kapitel 6.2). Die R-NH-Filteraschen sind aufgrund ihrer hohen K₂O und P₂O₅-Gehalte potenzielle Rohstoffe für die Düngemittelindustrie (Kapitel 6.3).

6.1 Beton

Als Zusatzstoff im Erdbeton werden in der Schweiz bereits heute einige W-NH-Aschen eingesetzt. Der Einsatz von W-AH-Aschen sowie R-AH- und R-NH-Aschen ist in der Schweiz jedoch noch nicht getestet worden. In der Literatur wurde die Verwertung von Rostfeuerungsaschen als Betonzusatzstoff untersucht. Der Einsatz von 5- 10 Gew. % AH-Asche erzielte gute Spätfestigkeiten, die auf die puzzolanische Aktivität der Holzaschen zurückgeführt werden (Udoeyo et al., 2006). Die Holzaschen zeigen dabei aufgrund ihrer chemisch-mineralogischen Eigenschaften ein grosses Potential, ähnlich wie die Steinkohleflugasche im Beton eingesetzt zu werden.

6.2 Schwermetallrückgewinnung

Die R-AH-Filteraschen könnten, auch in Mischung mit Zyklonaschen, im Labor gut in der **FLUWA** mitbehandelt werden. Die Filteraschen und -stäube der Wirbelschichtöfen haben im Vergleich geringere

Schwermetallkonzentrationen, da sie durch das abradierte Bettmaterial verdünnt sind. Dennoch ist aufgrund der grösseren anfallenden Mengen dieser Fraktion in Wirbelschichtöfen die Schwermetallfracht insgesamt gross und eine Metallrückgewinnung langfristig notwendig (Fromm et al., 2021; Wolffers et al., 2021).

6.3 Dünger

Durch den hohen Anteil an K_2O (bis zu 60 Gew. %) und P_2O_5 (bis zu 2.5 Gew. %) sind R-NH-Flugaschen potenzielle Rohstoffe für die Düngemittelindustrie. Durch ihre Alkalinität sind sie zudem als Aufkalkungsmittel denkbar. Es gibt Bestrebungen, Holzaschen analog zum MinRec-Projekt zu untersuchen, in dem die Nutzbarmachung von P aus Klärschlämmen diskutiert wird (Mayer et al., 2017). Eine vorbereitende Studie zu Schwermetallkonzentrationen je nach Anlagentyp und verwendetem Brennstoff wurde im Rahmen des Projekts XyloMetAsh angefertigt (Ropp, 2023). Jedoch fehlen aktuelle und regionale Untersuchungen der Filterasche hinsichtlich der organischen Schadstoffe und der Pflanzenverfügbarkeit der enthaltenen Nährstoffe.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Studie wurden die Holzaschequalitäten als Funktion des Holz- und Feuerungstyps untersucht und ausgewertet. Obwohl die Rostfeuerungsaschen bei einem jährlichen Anfall von mind. ca. 66'000 t die grösste Fraktion der Holzaschen bilden, waren sie aufgrund ihres dezentralen Anfalls bisher kaum vertieften Analysen unterzogen worden. In dieser Studie wurde ein repräsentativer Rostaschen-Datensatz erarbeitet und zusätzlich durch Analysen der drei grössten Wirbelschichtaschen ergänzt. Insgesamt berücksichtigt diese Studie Analysen von ca. 40 % der Schweizer Holzaschen.

7.1 Chemisch-Mineralogische Qualitäten

Eine qualitativ hochwertige Verwertung setzt eine genaue Unterscheidung der Holzaschen voraus. Für diese Studie wurden daher insgesamt 12 Holzaschenfraktionen unterschieden. In Tabelle 15 sind die wichtigsten Eigenschaften dieser Fraktionen zusammengefasst.

7.2 Verwertungspotential

Ziel der Studie war die Analyse des Verwertungspotentials der Holzaschen im Zementwerk. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass ein hochwertiger Einsatz der Holzaschen nur bei einer konsequent getrennten Betrachtung der verschiedenen Holzschefraktionen gelingen kann. Die Qualität der Aschen wird durch eine Vermischung der Fraktionen beeinträchtigt, sei es durch eine gemischte Sammlung oder durch die Rückführung von Filteraschen. Einerseits führt dies zur Verdünnung der in der Filterasche konzentrierten Metalle, wodurch wertvolle Rohstoffe für die Metallrückgewinnung mittels FLUWA verloren gehen, andererseits verschlechtert die erhöhte Konzentration von Schwermetallen und flüchtigen Bestandteilen in den Rost- und Zyklonaschen die Qualität dieser Fraktionen für eine potenzielle Verwertung.

Aschen aus Rostfeuerungen

Für eine Verwertung ist insbesondere die mit ca. 47'000 t mengenmässig grösste Fraktion der **Rostaschen** interessant. Sie machen mind. ca. 2/3 des gesamten Ascheoutputs bei dieser Feuerungstechnologie aus. R-NH-Rostaschen fallen lose an und enthalten wenige Störstoffe (< 10 Gew. % Steine und Unverbranntes). Sie haben einen hohen Ca-Gehalt und geringe Schwermetallkonzentrationen, sodass sie im Mittel schon heute als Rohmaterialersatz eingesetzt werden können. Jedoch ist ihre Einsatzmenge wegen des hohen K_2O -Gehaltes limitiert. Da es sich aber innerhalb der Zementherstellung um einen relativ kleinen Stoffstrom handelt, ist eine limitierte Zudosierung denkbar. Der von der VVEA vorgesehene Verwertungsweg als Zumahlstoff wird heute noch nicht begangen, obwohl die Rostaschen auf Basis ihrer mineralogischen Zusammensetzung durchaus ein potenziell geeigneter Zumahlstoff wären.

Tabelle 15: Zusammenfassung der chemisch-mineralogischen Qualitäten der 12 Holzaschefraktionen. Die aufgeführten Grenzwerte gelten für die Verwertung als Rohmaterialersatz.

	Rostfeuerung	Wirbelschichtfeuerung
Naturholz	Rostasche: <u>Chemie:</u> CaO > SiO ₂ , K ₂ O, MgO, P ₂ O ₅ <u>Grenzwerte:</u> nur im Einzelfall Überschreitungen für Cr & Zn <u>Mineralogie:</u> hoher amorpher Anteil, puzzolanische, latent hydraulische Phasen, z.B. Ca-Silikate und Kalzit <u>Verwertung:</u> Grosses Potential für Rohmaterialersatz und Zumahlstoff	Bettasche: Existiert momentan nicht, Material wird vollständig abgetragen und in die Flugaschenfraktionen verfrachtet
	Zyklonasche: Wie Rostasche, jedoch leicht erhöhte Schwermetallgehalte. Ggf. kann es zu einer Entnahme von Mischproben aus Zyklon/Rostaschen gekommen sein.	Zyklonasche: <u>Chemie:</u> SiO ₂ > CaO > K ₂ O <u>Grenzwerte:</u> keine Überschreitungen <u>Mineralogie:</u> v.a. Quarz (Bettmaterial), Klinkerphasen sowie stabile Ca-Silikate <u>Verwertung:</u> Rohmaterialersatz, Zumahlstoff denkbar
	Filterasche: <u>Chemie:</u> K ₂ O > SO ₃ > CaO <u>Grenzwerte:</u> Überschreitungen für Zn & Cd <u>Mineralogie:</u> unbekannt <u>Verwertung:</u> übergangsweise Mitverwertung im Zement denkbar	Filterasche: <u>Chemie:</u> SiO ₂ > CaO > K ₂ O <u>Grenzwerte:</u> keine Überschreitungen <u>Mineralogie:</u> unbekannt <u>Verwertung:</u> Rohmaterialersatz, Zumahlstoff denkbar
Altholz	Rostasche: <u>Chemie:</u> SiO ₂ > CaO > K ₂ O, viele Nebenelemente <u>Grenzwerte:</u> 1.5 – 2fache Überschreitung der Grenzwerte für Cu, Pb, Zn <u>Mineralogie:</u> hoher amorpher Anteil, stabile Ca-Silikate <u>Verwertung:</u> Grosses Potential für Rohmaterialersatz und Zumahlstoff	Bettasche: <u>Chemie:</u> SiO ₂ > CaO > K ₂ O <u>Grenzwerte:</u> nur vereinzelt Überschreitungen (Pb) <u>Mineralogie:</u> v.a. Quarz (Bettmaterial) <u>Verwertung:</u> Rohmehlkorrekturstoff denkbar, Grosses Potential für Rohmaterialersatz und Zumahlstoff mit chemisch attraktivem alternativem Bettmaterial
	Zyklonasche: <u>Chemie:</u> CaO > SiO ₂ > K ₂ O, viele Nebenelemente <u>Grenzwerte:</u> Überschreitungen für Cr, Cu, Pb, Zn, Cd, Sb <u>Mineralogie:</u> unbekannt <u>Verwertung:</u> Grosses Potential für Rohmaterialersatz und Zumahlstoff	Zyklonasche: <u>Chemie:</u> SiO ₂ > CaO > K ₂ O, Al ₂ O ₃ <u>Grenzwerte:</u> Überschreitungen für Pb & Zn <u>Mineralogie:</u> v.a. Quarz (Bettmaterial) & amorphe Phase, Ca-Karbonate & (Hydr-)Oxide <u>Verwertung:</u> Grosses Potential für Rohmaterialersatz und Zumahlstoff
	Filterasche: <u>Chemie:</u> SiO ₂ , CaO > K ₂ O, SO ₃ , viele Nebenelemente <u>Grenzwerte:</u> starke Anreicherung von Cr, Cu, Pb, Zn, Cd <u>Mineralogie:</u> unbekannt <u>Behandlung:</u> FLUWA-Mitbehandlung aufgrund der hohen Fracht denkbar	Filterasche: <u>Chemie:</u> CaO > SiO ₂ > K ₂ O > Al ₂ O ₃ , SO ₃ <u>Grenzwerte:</u> Überschreitungen für Cr, Cu, Pb, Zn, Cd, Sn, Sb <u>Mineralogie:</u> unbekannt <u>Behandlung:</u> FLUWA-Mitbehandlung aufgrund der hohen Fracht denkbar

Auch AH-Rostaschen könnten im Zementwerk aufgrund ihres erhöhten CaO-Gehaltes als möglicher Zementrohstoff eingesetzt werden. Die AH-Rost- und Zyklonaschen sind jedoch auch Si-reicher. Insgesamt sind auch sie für die Zementindustrie ein denkbarer Rohmaterialersatz, auch die mineralogische Zusammensetzung deutet auf positiven Eigenschaften als Zumahlstoff hin (amorphes Silizium). Jedoch halten sie die geltenden VVEA-Grenzwerte für die Verwertung als Rohmaterialersatz meist nicht ein.

Bei beiden Fraktionen AH- sowie NH-Rostaschen wäre eine Untersuchung zielführend, ob der Einsatz als Rohmaterialersatz oder als Zumahlstoff zu einer Verbesserung der Qualität und CO₂-Effizienz führt. Die Voraussetzung für beide Verwertungswege ist eine Konditionierung der Aschen. Hier ist eine Vorabtrennung der Störstoffe eine Grundvoraussetzung. Bei einer Anwendung als Zumahlstoff können nur Aschen, die trocken ausgetragen werden, verwendet werden.

Die **Zyklonaschen** haben eine mittlere Zusammensetzung zwischen Rost- bzw. Bettaschen und Filteraschen. Bei beiden Feuerungsarten haben diese hinsichtlich der Hauptelementzusammensetzung ähnliche

Eigenschaften wie die Rostasche, jedoch auch höhere Schwermetallgehalte. Eine Zuteilung zu einer der beiden Gruppen Rost- bzw. Filteraschen und -stäube muss einzeln definiert werden:

- Die R-NH-Zyklonaschen sind sehr ähnlich zu den R-NH-Rostaschen und sollten daher als eine Gruppe betrachtet werden.
- Die R-AH-Zyklonaschen haben einen im Vergleich zu den R-AH-Rostaschen viel höheren Schwermetall- und Volatilgehalt. Allerdings haben sie auch einen höheren CaO-Gehalt. Die Zyklonaschen sind eine mengenmässig kleinere Fraktion (max. ca. 1/6 des Ascheoutputs) als die Rostaschen (ca. 2/3 des Ascheoutputs). Um den Gehalt an CaO zu nutzen, könnte eine Mitbehandlung mit den Rostaschen zielführend sein. Es muss dafür eine genauere Betrachtung der dabei entstehenden Schwermetallfracht in den Zement angestellt werden.

Die Zusammensetzung der **Filteraschen** unterscheiden sich deutlich von den anderen Aschentypen. Die R-NH-Filteraschen sind aufgrund der hohen Alkalienghalte und erhöhten Schwermetallgehalte für eine Verwertung in der Zementindustrie ungeeignet. Hier fehlen weitere Studien um zu beurteilen, ob andere Verwertungswege möglich und ökologisch sinnvoll sind. Ihr hoher Gehalt an Nährstoffen (K_2O - und P_2O_5) macht diese Fraktion auch zum denkbaren Rohstoff für Dünger. Für die Abschätzung dieser Verwertung fehlen allerdings noch Daten, insbesondere zur Belastung mit organischen Schadstoffen. Bis dahin könnten sie aufgrund ihres mengenmässig geringen und dezentralen Anfalls über die etablierte Zementlogistik als Zementrohstoff eingesetzt werden. Die R-AH-Filteraschen haben sehr hohe Schwermetallgehalte und sind daher nicht geeignet für einen Einsatz in der Zementindustrie, diese sollten z.B. im FLUWA-Prozess behandelt werden.

Aschen aus Wirbelschichtfeuerungen

Die Wirbelschichtaschen werden von der Bettmaterialkomponente «Quarz» dominiert. Weiterführende Forschung zum Ersatz des Quarzes durch einen chemisch attraktiveren Sekundärrohstoff wären zielführend und könnten zu einer starken positiven Veränderung der chemisch-mineralogischen Eigenschaften der Wirbelschichtaschen führen.

Stand heute fallen **Bettaschen** nur bei AH-Wirbelschichtfeuerungen an. Sie entstehen überwiegend aus Quarz und könnten daher als Si-Korrekturstoff eingesetzt werden. An NH-Wirbelschichtfeuerungen wird das gesamte Bettmaterial abrasiv abgetragen und in die Zyklonaschenfraktion verlagert. Bei den Wirbelschicht-**Zyklonaschen** stellt sich, analog zu den Rostfeuerungen, wieder die Frage nach einer Zuordnung zu den Bett- oder Filteraschen. Die W-NH-Zyklonaschen sind von der Bettmaterialkomponente geprägt und haben daher hohe SiO_2 -Gehalte. Sie halten alle geltenden Grenzwerte für die Verwertung als Rohmaterialersatz ein und könnten auch als Zumahlstoff eingesetzt werden. Sie fallen momentan zusammen mit den Filteraschen an, die eine ähnliche, wenn auch Volatil-reichere Zusammensetzung haben und sollten daher weiter gemeinsam betrachtet werden.

Die W-AH-Zyklonaschen machen ca. 1/3 des Aschenoutputs aus, in etwa gleich viel wie die W-AH-Rostaschen. Aufgrund des grossen Massenstroms dieser Fraktion bei im Vergleich zu anderen für die FLUWA vorgesehenen Materialien geringen Schwermetallkonzentrationen von ca. 550 ppm für Pb und ca. 3'600 ppm für Zn sollten die W-AH-Zyklonaschen auf ihre Verwertung im Zement getestet werden.

Die **Filteraschen** der Wirbelschichtfeuerungen machen ebenfalls ca. 1/3 des Aschenoutputs aus. Die W-AH-Aschen haben sehr hohe Schwermetallgehalte und sind daher nicht geeignet für einen Einsatz in der Zementindustrie. Aufgrund der erhöhten Schwermetallgehalte wäre es aber naheliegend, diese z.B. im FLUWA-Prozess zu behandeln. Die W-NH-Filteraschen haben zwar im Vergleich zu den Zyklonaschen erhöhte Schwermetallgehalte, es werden jedoch hinsichtlich Verwertung als Rohmaterialersatz keine Grenzwerte überschritten.

8 Ausblick

Die vorliegende Studie bildet eine wichtige Datengrundlage zu den chemisch-mineralogischen Qualitäten der Schweizer Holzaschen. Es zeigt sich, dass eine Unterscheidung in die vorgeschlagenen Holzaschetypen zentral ist für eine hochqualitative Verwertung. Weitere Forschungsgrundlagen sind aber nötig, um die als vielversprechend identifizierten Verwertungswege zu prüfen und auf ihre Umsetzbarkeit zu testen. Nebst der Prüfung der qualitativen und technischen Eignung sollten zudem auch weiterführende Grundlagen zur Belastung durch organische Schadstoffe erhoben werden. Konkret besteht hinsichtlich folgender Aspekte weiterer Untersuchungsbedarf, um die Verwertung und nachhaltige Entsorgung von Holzaschen zu gewährleisten:

1) Ergänzung der Schadstoffanalyse, insbesondere organische Schadstoffe und Cr(VI)

Ergänzend zu dieser Studie sollten die Gehalte an organischen Schadstoffen, insbesondere Dioxine und PFAS, analysiert werden, sowie auch der TOC-Gehalt. Dabei sollten auch die anorganischen Schadstoffe, darunter Cd, As, Hg und Cr(VI), mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.

2) Rostaschen & Zyklonaschen als Zumahlstoff

Die energetisch optimale Verwertung der Holzaschen besteht in der Nutzung als Zementzumahlstoff. Obwohl die gesetzlichen Rahmenbedingungen (Positivliste) diesen Verwertungsweg erlauben, wird er noch nicht umgesetzt. Daher sollte die Reaktivität der Rostaschen und somit ihre Eignung als Zumahlstoff mittels Zementperformancetests untersucht werden. Als Ansatzpunkt für diese Verwertung könnten die nicht-verschlackten Rostaschen dienen.

3) Qualitätsoptimierung der Rost- und Zyklonaschen

Eine Verwertung der Holzaschen ist nur möglich, wenn Störstoffe abgetrennt werden. Bei den Rostaschen betrifft dies insbesondere (Nicht-)Fe-Metalle und unvollständig verbranntes Material (Kohlepartikel). Bei den Zyklonaschen stehen vor allem die enthaltenen Kohlepartikel einer Verwertung entgegen.

4) Potential der Altholzaschen als Rohmaterialersatz

Die kombinierte Verwertung der Altholzaschen zusammen mit den Naturholzaschen als Rohmaterialersatz zeigt ein grosses Potential, um u.a. die Problematik der hohen Alkalienghalte in den Naturholzaschen zu mindern. Jedoch halten die untersuchten Altholzaschen die VVEA Grenzwerte zur Verwertung als Rohmaterialersatz noch nicht ein. Nebst weiterführenden Tests zur Eignung als Rohmaterialersatz oder Zumahlstoff sollte abgeschätzt werden, inwiefern die für eine Verwertung positiven Materialeigenschaften ins Verhältnis zu den Deponiekosten und der aus der Deponierung hervorgehenden Umweltbelastung gesetzt werden kann.

5) Altholz-Filteraschen (Rostfeuerung)

Die sehr hohen Pb-Gehalte von bis zu 6 Gew. % und Zn-Gehalte bis zu 10 Gew. % sprechen für eine Altholz-Filteraschen-Mitbehandlung z.B. in der FLUWA. In diesem Kontext sollte zwingend eine Strategie zur Behandlung der Filteraschen für die Zeit nach der Übergangsfrist ab 01.01.2026 erarbeitet werden.

6) Qualitätsoptimierung der Wirbelschichtaschen

Der Austausch des Bettmaterials (heute Quarzsand) durch einen chemisch attraktiveren Sekundärrohstoff könnte zu einer starken positiven Veränderung der chemisch-mineralogischen Eigenschaften der Wirbelschichtaschen führen, was diese sehr attraktiv machen würde für eine Verwertung als Zumahlstoff. Auch hier ist noch weiterer Forschungsbedarf vorhanden.

Literaturverzeichnis

- BAFU, 2023, Abfallwegweiser Holzasche: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/abfall/abfallwegweiser-a-z/holzasche.html>.
- cemsuisse, 2021, Roadmap 2050 – Klimaneutraler Zement als Ziel
- cemsuisse, 2022, Jahresbericht cemsuisse 2022
- Dörfler, P., 2022, Optimisation of Biomass Bottom Ash for Cement Production: Uni Bern, Masterarbeit
- Fromm, S., Zucha, W., Eggenberger, U., and Schlumberger, S., 2021, Metallrückgewinnung aus Filteraschen der thermischen Altholzverwertung. Abschlussbericht: Stiftung Zar, Fachstelle Sekundärrohstoffe
- Huron, M., Oukala, S., Lardièrre, J., Giraud, N., and Dupont, C., 2017, An extensive characterization of various treated waste wood for assessment of suitability with combustion process: *Fuel*, v. 202, p. 118–128, doi:10.1016/j.fuel.2017.04.025.
- Keel, A., 2019, Holzaschen in Pflanzenkohlen. Abschlussbericht: BAFU, v. Aktionsplan Holz.
- Locher, F.W., 2000, Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung: Düsseldorf, Verl. Bau und Technik, 522 p.
- Roger Rowell, 2013, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites: CRC Press.
- Ropp, 2023, XyloMetAsh. Étude des transferts des éléments en traces métalliques entre les chaudières et les cendres issues de la combustion de bois non pollués. HEIG (Haut Ecole d'ingénierie et de gestion du Canton de Vaud).
- Ruoss, F., and Hauser, C., 2023, Schweizerische Holzenergiestatistik, Erhebung für das Jahr 2022 (Bundesamt für Energie, Ed.)
- Schweizerischer Bundesrat, 1985, LRV (Luftreinhalte-Verordnung), Stand 1. Januar 2023
- Schweizerischer Bundesrat, 2015, VVEA (Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen), Stand 26. September 2023
- Snellings, R., 2016, Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials: RILEM Technical Letters, v. 1, p. 50–55, doi:10.21809/rilemtechlett.2016.12.
- Tobler, Michael and Jutz, Maurice, 2020, HARVE-Schlussbericht:
- Udoeyo, F.F., Inyang, H., Young, D.T., and Oparadu, E.E., 2006, Potential of Wood Waste Ash as an Additive in Concrete: *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 18, p. 605–611, doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:4(605).
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., and Vassileva, C.G., 2010, An overview of the chemical composition of biomass: *Fuel*, v. 89, p. 913–933, doi:10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., and Vassileva, C.G., 2013, An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification: *Fuel*, v. 105, p. 40–76, doi:10.1016/j.fuel.2012.09.041.
- Wolffers, M., 2019. The Impact of Wood Ash on Acid Fly Ash Leaching Regarding Heavy Metal Recovery and Cr(VI) Reduction. MSc-Thesis Universität Bern.
- Wolffers, M., Häseli, U., Dörfler, P., Weibel, G., and Eggenberger, U., 2023, Mineralische Abfälle als CO₂-neutrale Rohmaterialien in der Klinkerproduktion, *in* Thomé-Kozmiensky ed., Berliner Konferenz Mineralische Nebenprodukte und Abfälle, Thomé-Kozmiensky.
- Wolffers, M., Weibel, G., and Eggenberger, U., 2021, Waste Wood Fly Ash Treatment in Switzerland: Effects of Co-Processing with Fly Ash from Municipal Solid Waste on Cr(VI) Reduction and Heavy Metal Recovery: *Processes*, v. 9, p. 146, doi:10.3390/pr9010146.
- Zürcher, R. 2017, Entsorgung von Aschen und Filterstäuben aus Holzfeuerungen im Kanton Bern: Fachhochschule Nordwestschweiz Masterthesis.