

Schadstoffströme bei der Entsorgung von Holzasche



Schadstoffströme bei
der Verbrennung natur-
belassener Hölzer und
holzartiger Biomassen
im Hinblick auf die
Ascheentsorgung



Schadstoffströme bei der Entsorgung von Holzasche

März 2003

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELE	9
2	RECHTLICHE ASPEKTE DER HOLZASCHEENTSORGUNG	11
2.1	HOLZASCHE ALS ABFALL	11
2.2	ENTSORGUNGSWEGE FÜR HOLZASCHEN	11
2.3	RECHTLICHE RAHMENBEDINGUNGEN DURCH DAS KREISLAUF- WIRTSCHAFTS- UND ABFALLGESETZ	12
2.4	SCHADSTOFFBEGRENZUNGEN BEI DER BESEITIGUNG.....	13
2.5	SCHADSTOFFBEGRENZUNGEN BEI DER AUSBRINGUNG AUF BÖDEN	13
3	ANALYSENMETHODIK.....	15
3.1	PROBENVORBEREITUNG.....	15
3.2	ANALYSENVERFAHREN.....	16
3.2.1	<i>Schwermetallbestimmung im Feststoff</i>	16
3.2.2	<i>Bestimmung von Fluorid und Chlorid in den Brennstoffen</i>	17
3.2.3	<i>Bestimmung des AOX in den Ascheproben</i>	18
3.2.4	<i>Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen in den Ascheproben</i>	18
3.2.5	<i>Bestimmung von PCDD und PCDF in den Ascheproben</i>	18
3.2.6	<i>Bestimmung von PCB in den Ascheproben</i>	18
3.2.7	<i>Bestimmung von PAK in den Ascheproben</i>	19
3.2.8	<i>Bestimmung der Eluatparameter</i>	20
3.3	QUALITÄTSSICHERUNG.....	22
3.4	VERWENDETE GERÄTE	23
4	VERBRENNUNGSVERSUCHE.....	25
4.1	VERSUCHSANLAGE	25
4.2	VERBRENNUNG AUSGEWÄHLTER BRENNSTOFFE UNTER KONSTANTEN FEUERUNGSBEDINGUNGEN	26
4.2.1	<i>Versuchsdurchführung</i>	26
4.2.2	<i>Brennstoffcharakterisierung</i>	27
4.2.2.1	Herkunft der Brennstoffe	27
4.2.2.2	Chemische Eigenschaften der Brennstoffe.....	27
4.2.3	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	28
4.2.3.1	Grobasche	29
4.2.3.2	Feinaschen.....	34
4.2.3.3	Spezielle Betrachtung des Chroms in den Verbrennungsrückständen.....	37

4.3	VERBRENNUNG EINES BESTIMMTEN BRENNSTOFFES UNTER VARIABLEN FEUERUNGSBEDINGUNGEN.....	40
4.3.1	<i>Versuchsdurchführung</i>	40
4.3.2	<i>Brennstoffauswahl</i>	41
4.3.3	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	42
4.3.3.1	Grobaschen	42
4.3.3.2	Feinaschen.....	44
4.3.3.3	Spezielle Betrachtung des Chroms in den Verbrennungsrückständen.....	46
4.4	RÜCKSTÄNDE IN ASCHEN AUSGEWÄHLTER PRAXISANLAGEN.....	49
4.4.1	<i>Auswahl der Praxisanlagen</i>	49
4.4.2	<i>Eingesetzte Brennstoffe</i>	50
4.4.3	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	51
4.4.3.1	Grobaschen	51
4.4.3.2	Feinasche.....	55
4.4.3.3	Spezielle Betrachtung des Chroms in den Verbrennungsrückständen.....	58
5	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	64
6	LITERATUR	68
7	ANHANG	69

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

AbfAbfV	Abfallablagerungsverordnung
AbfG	Abfallgesetz
AbfKlärV	Klärschlammverordnung
AbwV	Abwasserverordnung
AOX	Absorbierbare organisch gebundene Halogene
AQS	Analytische Qualitätssicherung
AVV	Abfallverzeichnisverordnung
BA _K	Brennstoff-Asche Kennzahl, dimensionslos
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutzverordnung
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BioAbfV	Bioabfallverordnung
DepV	Deponieverordnung
DüngemittelV	Düngemittelverordnung (Entwurf)
GF-AAS	Graphitrohr-Atom-Absorptions Spektrometer
GC-MSD	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
Hybrid-AAS	Hybrid-Atom-Absorptions Spektrometer
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy
IVD	Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Uni Stuttgart
KrW	Kreislaufwirtschaftsgesetz
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/PCDF	Polychlorierte Dibenzo Dioxine/ Furane
TS	Trockensubstanz
$\lambda_{\text{primär}}$	Luftzahl in der Primärverbrennungszone
λ_{gesamt}	Gesamtluftzahl

VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tabelle 1: Verwendete Analysemethoden und Verfahren für die Feststoffbestimmung	17
Tabelle 2: Verwendete Methoden für die Eluatbestimmung	20
Tabelle 3: Wiederfindung von Chrom(VI) in Laubholzaschen durch Aufstockung.....	22
Tabelle 4: Wiederfindung von Chrom(VI) in Pappelholzaschen durch Aufstockung.....	22
Tabelle 5: Charakterisierung der eingesetzten Brennstoffe	28
Tabelle 6: Analysedaten von Grobaschen im Vergleich mit verschiedenen Grenzwerten.....	30
Tabelle 7: Nährstoffgehalte der Grobaschen aus den eingesetzten Holzbrennstoffen.....	31
Tabelle 8: Analysedaten von Feinaschen im Vergleich mit vorgeschriebenen Grenzwerten	35
Tabelle 9: Aschebilanzierung am Beispiel Chrom.....	37
Tabelle 10: Verteilung von Chrom und Chrom(VI) auf Asche und Eluat.....	39
Tabelle 11: Parameter der Variationsversuche	40
Tabelle 12: Brennstoffdaten des eingesetzten Nadelholzes	42
Tabelle 13: Analysedaten von Grobaschen bei Volllastbetrieb im Vergleich mit vorgeschriebene Grenzwerten.....	43
Tabelle 14: Analysedaten von Feinaschen bei Volllastbetrieb im Vergleich mit vorgeschriebenen Grenzwerten.....	45
Tabelle 15: Untersuchte Praxisanlagen	49
Tabelle 16: Qualitäten von in Praxisanlagen eingesetzten Brennstoffen.....	50
Tabelle 17: Analysedaten für Feststoffgehalte von Grobaschen aus Praxisanlagen im Vergleich mit verschiedenen Grenzwerten	52
Tabelle 18: Nährstoffgehalte der Grobaschen aus den untersuchten Praxisanlagen.....	53
Tabelle 19: Analysedaten der Feststoffgehalte von Feinaschen aus Praxisanlagen im Vergleich mit verschiedenen Grenzwerten	56
Tabelle 20: Dreifachbestimmung des Feststoffgehaltes ausgewählter Brennstoffe	69
Tabelle 21: Dreifachbestimmung des Feststoffgehaltes ausgewählter Aschen	69
Tabelle 22: Dreifachbestimmung des Eluats ausgewählter Aschen	70
Tabelle 23: Chrom(VI)-Bestimmung des Eluats mittels verschiedener Verfahren	70
Tabelle 24: Interne Vergleichsmessung von Gesamtchrom und Chrom(VI) im Eluat mittels verschiedenen Methoden	70

Tabelle 25: Versuchsparameter	71
Tabelle 26: Zulässige zusätzliche jährliche Frachten über alle Wirkungspfade nach BBodSchV	71
Tabelle 27: Vergleich der Feststoffgehalte von Grobaschen bei Teillastbetrieb mit verschiedenen Grenzwerten	72
Tabelle 28: Vergleich der Eluatgehalte von Grobaschen bei Teillastbetrieb mit verschiedenen Grenzwerten	73
Tabelle 29: Vergleich der Feststoffgehalte von Feinaschen bei Teillastbetrieb mit verschiedenen Grenzwerten	74
Tabelle 30: Vergleich der Eluatgehalte von Feinaschen bei Teillastbetrieb mit verschiedenen Grenzwerten	75
Tabelle 31: Herkunft der verwendeten Brennstoffe	79

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Untersuchungsprojekts.....	9
Abbildung 2: 240 kW - Rostfeuerungsanlage.....	25
Abbildung 3: Ausbrand in Abhängigkeit vom Glührück-.....	33
Abbildung 4: Verteilung der Chrom- und Chrom(VI)-Konzentrationen.....	38
Abbildung 5: Chrom(VI)-Gehalte der Grobasche-Eluate in Abhängigkeit von $\lambda_{\text{Primär}}$ und von den Feuerraumbedingungen.....	46
Abbildung 6: Chrom(VI)-Gehalte der Grob- und Feinnaschen in Abhängigkeit von $\lambda_{\text{Primär}}$ und der Feuerungsleistung	48
Abbildung 7: Chrom(VI) Gehalte in Eluaten von Aschen aus Praxisanlagen.....	55
Abbildung 8: Chromgehalte in Asche und Brennstoff.....	58
Abbildung 9: Abhängigkeit des Aschen-Chromgehaltes von der Brennstoff-Asche-Kennzahl BA_K	59
Abbildung 10: Gesamtchrom und Chrom(VI)Werte im Grobascheeluat	60
Abbildung 11: Anteile von Chrom(VI) am Chrom in den Aschen und Brennstoffen.....	60
Abbildung 12: Chrom(VI)-Gehalte in Grobaschen nach DIN 19734	61
Abbildung 13: Wiederfindungsraten von Chrom in den Grobaschen.....	62
Abbildung 14: Verhältnis der Chrom(VI)-Gehalte von Grob- und Feinaschen in Praxisanlagen.....	63

1 Einleitung und Ziele

Eine Steigerung des Anteils regenerativer Energien an der Gesamtenergieproduktion auf 12% ist eines der Hauptziele des Weißbuchs (KOM(97) 599 endg.) der Europäischen Kommission. Neben anderen erneuerbaren Energieträgern soll hierfür verstärkt Biomasse eingesetzt werden. Die Bundesregierung hat sich durch ein Förderprogramm des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL) folgende Ziele gesetzt (Schütte 2001):

- Nachhaltige Rohstoff- und Energiebereitstellung
- CO₂-Minderung
- Stärkung der Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Land- und Forstwirtschaft.

Derzeit werden vor allem Holz und holzartige Stoffe als biogene Energieträger genutzt. Als Folge der angestrebten wesentlichen Steigerung der energetischen Nutzung von Biomassen gewinnt die Frage nach umweltverträglichen Entsorgungswegen für die anfallenden Aschen zunehmend an Bedeutung. Zur Beurteilung möglicher Verwertungs- oder Beseitigungswege für diese Verbrennungsrückstände ist eine breitere Datenbasis über das Schadstoffpotenzial dieser Abfälle erforderlich. Es müssen dazu die Schadstoffströme typischer Brennstoffe vom jeweiligen Ausgangsstoff über dessen Konditionierung bis hin zu seinen Verbrennungsrückständen untersucht (Abbildung 1).

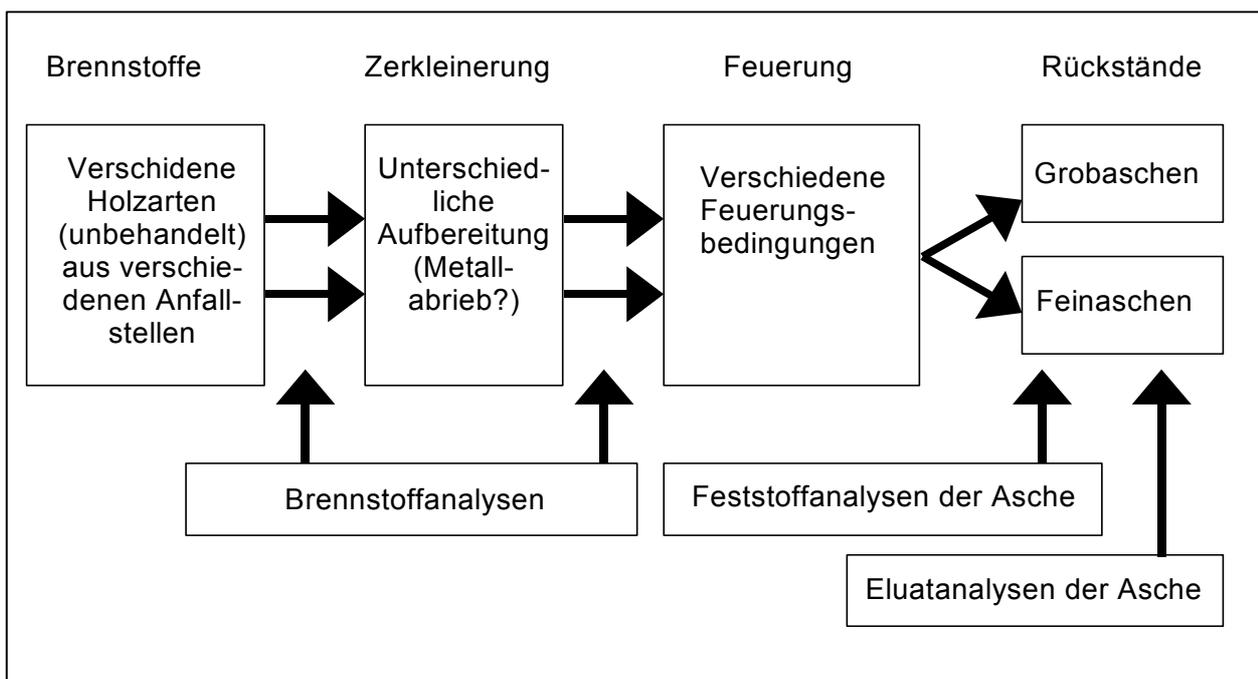


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Untersuchungsprojekts

Das Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart (IVD) hat in seiner Versuchsanlage zur Holzhackschnitzelverfeuerung (mit Vorschubrost, thermische Leistung 240 kW) die folgenden Holzarten eingesetzt, nachdem deren physikalischen und chemischen Eigenschaften umfassend charakterisiert wurden:

- Nadelholz,
- Laubholz,
- Rinde (z. B. aus Sägewerken),
- Straßenbegleitgrün (von Autobahnen oder anderen stark befahrenen Straßen),
- schwaches Weichholz (Kurzumtriebsholz) wie Pappelholz, Weiden.

Die Schadstoffe im Feststoff und Eluat der jeweiligen Verbrennungsrückstände wurden getrennt nach Grobasche (Rostasche) und Flugasche untersucht. Bestimmt wurden im Wesentlichen diejenigen Parameter, die in der Abfallablagerungs- und Deponieverordnung als Zuordnungswerte festgelegt sind. Außerdem wurden die PAK-, PCB- und Dioxin/Furan-Gehalte sowie die mineralischen Bestandteile der Aschen untersucht.

Für einen ausgewählten Brennstoff wurden in der Versuchsanlage des Instituts die Feuerungsbedingungen, wie Luftverteilung, Gesamtluftmenge und Leistung, variiert, um deren Einfluss auf die Schadstoffbildung (insbesondere die von Chrom(VI)) zu erkennen.

Außerdem wurden Holzaschen aus dem laufenden Betrieb anderer Holzfeuerungsanlagen untersucht, die ebenfalls mit den vorgenannten, aber auch mit folgenden Brennstoffen befeuert wurden:

- Häckselgut, kommunal (auch aus Landschaftspflegeholz)
- unbehandelte Resthölzer aus Industrie/Gewerbe (in Anlagen zur Verbrennung von naturbelassenem Holz gemäß Nr. 1.2 a) der 4. Bundes-Immissionsschutzverordnung)
- Verleimtes, gestrichenes, beschichtetes, lackiertes oder anderweitig behandeltes Restholz aus Industrie/Gewerbe ohne Holzschutzmittel und ohne Beschichtungen mit halogenorganischen Verbindungen (in Anlagen zur Verbrennung von gestrichenem, lackiertem oder beschichtetem Holz, Sperrholz, Spanplatten, Faserplatten oder sonst verleimtem Holz gemäß Nr. 8.2 a) oder b) der 4. Bundes-Immissionsschutzverordnung).

Ziel des Untersuchungsprojektes war es, die Datenbasis über Schadstoffgehalte in Holzaschen wesentlich zu erweitern, um die Möglichkeiten für eine umweltverträgliche Verwertung und Beseitigung dieser Abfälle auf der Grundlage der geltenden rechtlichen Bestimmungen besser bewerten zu können.

2 Rechtliche Aspekte der Holzascheentsorgung

2.1 Holzasche als Abfall

Zunächst ist zu prüfen, ob die bei einer Holzfeuerung anfallenden Holzaschen Abfälle im Sinne des Abfallrechts sind. Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) legt hierzu fest, dass eine Sache dann ein Abfall ist, wenn ein Entledigungswille des Besitzers besteht (subjektiv). Darüber hinaus ist ein Entledigungswille auch dann anzunehmen, wenn bei der Nutzung von Materialien Stoffe anfallen, ohne dass der Zweck der Handlung darauf gerichtet ist (§ 3 KrW-/AbfG). Holzasche ist daher allein schon aus dem letztgenannten Grunde Abfall, denn eine Holzfeuerungsanlage wird primär zur Energieerzeugung und nicht zur Produktion von Aschen betrieben.

Abfälle werden je nach Art und Herkunft bestimmten Abfallschlüsseln der Abfallverzeichnisverordnung (AVV), die am 01.01.2002 in Kraft getreten ist und das neue europäische Abfallverzeichnis in deutsches Recht umsetzt, zugeordnet. In der AVV stehen für Holzaschen verschiedene Abfallschlüssel zur Verfügung, je nachdem, ob die Aschen in Abfallverbrennungsanlagen (19 01 11*, 19 01 12, 19 01 13*, 19 01 14) oder in sonstigen Verbrennungsanlagen (10 01 01, 10 01 03) anfallen. Die weitere Untergliederung richtet sich danach, ob es sich um Rostaschen oder Filterstäube handelt und ob die Rostaschen bzw. Filterstäube gefährliche Stoffe enthalten oder nicht.

2.2 Entsorgungswege für Holzaschen

Als Entsorgungswege für Holzaschen kommen die Beseitigung durch Ablagerung oder die Verwertung in Frage. Für die Ablagerung stehen Deponien unterschiedlicher Standards, z. B. Deponien für mineralische Abfälle, Hausmülldeponien oder Sonderabfalldeponien, zur Verfügung. Eine weitere Entsorgungsmöglichkeit ist der Bergversatz, d. h. der Einsatz von Abfällen als Verfüllmaterial für Bergwerkshohlräume. Mindestvoraussetzung für diese Art der Abfallverwertung ist die Stützfunktion des Aschenmaterials. Weitere theoretisch denkbare Verwertungswege sind die Verwendung als Dünger oder als Zuschlagstoff bei der Kompostierung. Beide Wege sind zur Zeit jedoch nicht gangbar, da weder die Düngemittelverordnung noch die Bioabfallverordnung den Einsatz von Holzaschen erlaubt. Holzaschen könnten außerdem im Baugewerbe (ggf. nach Aufbereitung) oder als Zuschlagstoff bei der Zementherstellung verwertet werden, wenn sie die Anforderungen an Recyclingmaterialien und Produktnormen erfüllen.

2.3 Rechtliche Rahmenbedingungen durch das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz

Das KrW-/AbfG legt den Grundsatz „Verwertung vor Beseitigung“ fest (§ 5 Abs. 2). Der Vorrang der Verwertung entfällt jedoch, wenn die Beseitigung des Abfalls die umweltverträglichere Lösung darstellt. Bei der Prüfung, ob die Beseitigung oder die Verwertung umweltverträglicher ist, sind vor allem die zu erwartenden Emissionen, die Schonung der natürlichen Ressourcen, die einzusetzende oder zu gewinnende Energie und die Anreicherung von Schadstoffen in Erzeugnissen als Beurteilungskriterien heranzuziehen. Im Falle der Verwertung von Holzaschen als Dünger würde demnach die Ressourcenschonung und die Einsparung von Energie (für die Produktion der ersetzten Düngemittel) für eine Rückführung in den Stoffkreislauf sprechen, das Risiko einer Schadstoffanreicherung im Boden oder im Grundwasser jedoch dagegen.

Neben der Frage nach dem Vorrang von Verwertung oder Beseitigung eines Abfalls ist im Falle der Verwertung auch zu prüfen, ob überhaupt eine stoffliche Verwertung erfolgt. Denn eine stoffliche Verwertung im Sinne des KrW-/AbfG liegt nur dann vor, wenn

- Rohstoffe durch Abfälle (Sekundärrohstoffe) ersetzt werden und
- der Hauptzweck der Maßnahme in der Nutzung des Abfalls und nicht in der Beseitigung des Schadstoffpotenzials liegt; hierbei sind die Verunreinigungen im Abfall und die Wirtschaftlichkeit der Verwertungsmaßnahme von Bedeutung.

Bei der Ausbringung von Holzaschen im Wald ist demnach eine stoffliche Verwertung nur dann anzunehmen, wenn die Aschen andere erforderliche Düngemittel ersetzen, die Verwertungsmaßnahme wirtschaftlich und der Schadstoffgehalt in der Holzasche nicht zu hoch ist. Ansonsten wäre die Ausbringung im Wald als Beseitigungsmaßnahme einzustufen und als solche unzulässig (§ 4 Abs. 3 KrW-/AbfG).

Konkretisierende Rechtsverordnungen

Zur Sicherstellung einer schadlosen Verwertung von Abfällen kann der Abfallgesetzgeber Rechtsverordnungen erlassen. Dies ist bislang nur in Form der Klärschlamm-, Bioabfall-, Altholz-, Gewerbeabfall- und Bergversatzverordnung geschehen. Für die Verwertung von Holzaschen gibt es noch keine konkretisierende Verordnung. Bei der aktuellen Novellierung der Düngemittelverordnung wird diskutiert, Holzaschen unter strengen Anforderungen an die Schadstoffgehalte zur Düngung zuzulassen. Außerdem sollen die Klärschlamm- und die Bioabfallverordnung novelliert werden, um die Anforderungen an alle zur Düngung ausgebrachten Sekundärrohstoffe (Klärschlamm, Bioabfall, Kompost, Kunstdünger, Wirtschaftsdünger, wie Gülle und Mist) auf ein gleich hohes Niveau zu bringen. Insbesondere

die Anforderungen an die Klärschlammasbringung sollen angesichts neuer Erkenntnisse deutlich verschärft werden.

2.4 Schadstoffbegrenzungen bei der Beseitigung

In der Abfallablagerungs- und Deponieverordnung sind für den Input der unterschiedlichen Deponietypen sogenannte Zuordnungswerte, d.h. Grenzwerte für die Schadstoffgehalte des Deponieguts, festgelegt. Um einen Abfall in einer bestimmten Deponieklasse deponieren zu dürfen, müssen die entsprechenden Zuordnungswerte eingehalten werden.

2.5 Schadstoffbegrenzungen bei der Ausbringung auf Böden

Mangels konkreter Regelungen in abfallrechtlichen oder düngemittelrechtlichen Verordnungen muss derzeit über die Ausbringung von Holzaschen im Einzelfall entschieden werden. Dabei ist nach den Anforderungen des Boden- und Gewässerschutzes zu entscheiden. Im Wesentlichen sind dabei die Schadstoffgehalte der Asche, der Nutzen für den Boden, die Bodenbeschaffenheit und die Risiken einer Grundwassergefährdung zu berücksichtigen.

Aus Sicht des **Bodenschutzes** gilt es, die natürlichen Bodenfunktionen zu schützen und Vorsorge gegen das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen zu treffen. Die Anforderungen des Bodenschutzes im Rahmen der Vorsorgepflicht an eine schadlose Verwertung von Reststoffen/ Abfällen sind insbesondere auf der Grundlage der §§ 6, 7 u. 8 BBodSchG und in § 12 BBodSchV geregelt. Deren zentrale Vorsorgemaßstäbe sind die fachlich hergeleiteten Vorsorgewerte und die zulässige Zusatzbelastung. Die wesentlichen materiellen Anforderungen zur Erfüllung der Vorsorgepflicht ergeben sich aus §12 BBodSchV:

Abs.2 und 4: Eine Besorgnis der Entstehung schädlicher Bodenveränderungen darf nicht gegeben sein (→ Verknüpfung mit § 9 BBodSchV: i.d.R. Vorsorgewerte; bei landwirtschaft-licher Folgenutzung 70% davon)

Abs.2: Sicherung/Wiederherstellung von mindestens einer der natürlichen oder bestimmter Bodenfunktionen

Abs.7: Anpassung der Nährstoffzufuhr nach Menge und Verfügbarkeit an den Bedarf der Folgevegetation (Verweis auf DIN 18919)

Abs.8: Beschränkungen bei besonders schutzwürdigen Böden oder Gebieten, insbesondere bei Wald, Natur- und Wasserschutzgebieten

Abs.9: Vermeidung negativer bodenphysikalischer Wirkungen bei der Aufbringung

Abs.3: Notwendige Untersuchungen durch die Pflichtigen und Möglichkeit von Untersuchungsanordnungen.

Aus Sicht des vorsorgenden **Grundwasserschutzes** ist eine Abfallverwertung nur zulässig, wenn sie zu keiner Grundwasserverunreinigung führt. Zur Beurteilung der Maßnahme müssen im Sinne einer Vorsorgestrategie die zu erwartenden Schadstoffgehalte im Sickerwasser prognostiziert und anhand der sogenannten „Geringfügigkeitsschwellenwerte“ beurteilt werden. Dabei sind das Freisetzungsverhalten aus dem Abfall und die Standortverhältnisse in die Betrachtung einzubeziehen. Nach den Grundsätzen des LAWA-Papiers "Grundwasserschutz bei Abfallverwertung und Produkteinsatz" (Entwurf 16.10.2001) wird Grundwasser nicht verunreinigt, wenn die Geringfügigkeitsschwellen im Sickerwasser eingehalten werden, bevor es zu Grundwasser wird.

Die Schadstoffwerte der Geringfügigkeitsschwellen müssen den von wasserrechtlichen Maßstäben abgeleiteten Prüfwerten der Bundes-Bodenschutzverordnung für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser entsprechen. Vorschläge für die zu aktualisierende Liste der Geringfügigkeitsschwellenwerte werden derzeit in der LAWA erarbeitet.

Sofern beim Verwerten von Materialien in und auf Böden die vorsorgeorientierten Anforderungen des § 12 BBodSchV eingehalten werden, kann davon ausgegangen werden, dass das durch das Material unmittelbar geprägte Sickerwasser die Geringfügigkeitsschwellenwerte einhält.

3 Analysenmethodik

Ein Großteil der sehr umfangreichen Analysen wurde von einem auf dem Gebiet der Analytik sehr erfahrenen, akkreditierten Privatlabor, die Kurz- und Elementaranalysen vom Brennstoff- und Aschelabor des Instituts für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart durchgeführt.

3.1 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung umfasste das Trocknen, Homogenisieren und Mahlen der zu untersuchenden Substanzen sowie die Herstellung der Eluate.

Brennstoffe

Die zu analysierenden Brennstoffproben wurden als Frischsubstanz im Labor angeliefert. Die angelieferte Menge betrug jeweils ca. 400 g bis 1200 g. Die Proben wurden geteilt. Eine Teilprobe wurde im Trockenschrank bei 40°C getrocknet, die verbleibende Menge wurde erneut geteilt; eine Teilprobe wurde zur Bestimmung des Trockenrückstandes bei 105°C verwendet, die Restprobe zurückgestellt.

Die bei 40°C getrocknete Probe wurde geteilt und mit der Schneidmühle vorzerkleinert. Die vorzerkleinerte Probe wurde anschließend mit einer Planetenmühle gemahlen. Die gemahlene Probe wurde für die Analyse der Feststoffgehalte eingesetzt. Die Ergebnisse aus der bei 40°C getrockneten Probe wurden auf den Trockenrückstand bei 105°C berechnet.

Aschen

Aus den untersuchten Aschen wurden evtl. enthaltene Fremdstoffe wie Schamottsteine, Steine, Glas oder ähnliches aussortiert. Anschließend wurde eine Teilprobe zur Eluatherstellung abgetrennt. Soweit erforderlich, wurde die Restprobe in einer Achatmörsermühle oder in einer Planetenmühle gemahlen. Diese Probe wurde zur Bestimmung der Feststoffgehalts eingesetzt. Alle Ergebnisse wurden auf den Trockenrückstand bei 105°C berechnet.

Ascheeluate

Die Herstellung der Ascheeluate erfolgte nach DIN 38414-S4. Es wurde das darin beschriebene Eluat 1:10 hergestellt, d.h. pro 100 g Feststoff (bezogen auf den Trockenrückstand) wurden 1000 ml Wasser zur Elution eingesetzt. Die Elution erfolgte während 24 h mit einem Überkopfmischer mit einer Umdrehungszahl von 1/min. Anschließend wurde das gewonnene Eluat über einen 0,45 µm Membranfilter filtriert und für die weiteren Analysen eingesetzt.

3.2 Analysenverfahren

Im Folgenden wird die Bestimmung der Inhaltsstoffe in den Brennstoffen, Aschen, und Ascheeluat dargestellt.

3.2.1 Schwermetallbestimmung im Feststoff

Aufschlüsse

- Flusssäureaufschluss

Die Aschen und die Brennstoffe wurden durch Bombenaufschluss in der Mikrowelle unter Einsatz von Salpetersäure und Flusssäure aufgeschlossen und anschließend die Flusssäure mit gesättigter Borsäurelösung maskiert.

Aufschluss: 0,2 g Probe + 7 ml HNO₃ suprapur + 2 ml HF

Aufschlussprogramm: 155°C, Rampe 1 min, Haltezeit 5 min, 200°C, Rampe 10 min, Haltezeit 30 min, danach Abkühlung;

Nach dem Abkühlen der Bomben wird 30 ml Borsäure zugegeben und erneut aufgeschlossen

Aufschlussprogramm: 210°C, Rampe 1 Minute, Haltezeit 15 min, danach Abkühlung;

Auffüllen der Aufschlusslösung auf 50 ml zur anschließenden Analytik.

Man erhält klare Aufschlusslösungen.

- Salpetersäureaufschluss

Bei der Blei- und Nickelbestimmung sind aufgrund der starken Matrix die Bestimmungsgrenzen ungenügend. Deshalb wird hier ein Aufschluss mit höherer Einwaage und nur mit Salpetersäure durchgeführt.

Aufschluss: 0,4 g Probe + 7 ml HNO₃ suprapur + 2 ml H₂O₂

Aufschlussprogramm: 155°C, Rampe 1 min, Haltezeit 5 min, 200°C, Rampe 10 min, Haltezeit 30min, danach Abkühlung.

Auffüllen der Aufschlusslösung auf 50 ml zur anschließenden Analytik.

Man erhält z.T. leicht trübe Aufschlusslösungen (Silikatrückstände).

Anmerkungen:

Die Bestimmung von Quecksilber aus dem Salpetersäureaufschluss zeigt keine signifikanten Unterschiede zur Bestimmung aus dem Flusssäureaufschluss.

Die Bestimmung von Chrom aus dem Salpetersäureaufschluss ergibt nur ca. 45-70% der Werte aus dem Flusssäureaufschluss. Somit muss zur Chrombestimmung weiterhin ein Flusssäureaufschluss durchgeführt werden.

Analytik

Die Bestimmungen erfolgten nach den in Tabelle 1 aufgeführten Normen mit GF-AAS, ICP-OES und Hydrid-AAS.

Es ist zu beachten, dass bei den Holz- und Ascheanalysen zur Cd-, Cr-, Cu-, Ni- und Pb-Bestimmung je nach Konzentrationsbereich GF-AAS oder ICP-OES eingesetzt wurde.

Tabelle 1: Verwendete Analysemethoden und Verfahren für die Feststoffbestimmung

Element	Verfahren	Methode	alternativ
Blei	GF-AAS/ICP-OES	DIN 38406-E6-2	EN ISO 11885
Cadmium	GF-AAS/ICP-OES	EN ISO 5961-3	EN ISO 11885
Chrom	GF-AAS/ICP-OES	DIN EN 1233-2	EN ISO 11885
Kupfer	GF-AAS/ICP-OES	DIN 38406-E7-2-	EN ISO 11885
Nickel	GF-AAS/ICP-OES	DIN 38406-E11-2	EN ISO 11885
Zink	ICP-OES	EN ISO 11885	-
Arsen	Hydrid-AAS	EN ISO 11969	-
Quecksilber	Hydrid-AAS	EN 1483	-

3.2.2 Bestimmung von Fluorid und Chlorid in den Brennstoffen

Die Bestimmung erfolgte nach DIN 51727 „Prüfung fester Brennstoffe, Bestimmung des Chlorgehaltes“, Verfahren B, Bestimmung des Chlorgehaltes nach Verbrennung in der Aufschlussbombe.

Aufschluss

500-700 mg der Probe werden in einen Einwegtiegel eingewogen. In der Bombe werden 10 ml 0,25 mol/l Natronlauge sowie 0,4 ml 30% Wasserstoffperoxid vorgelegt. Die Bombe wird verschlossen und mit 30 bar Sauerstoff beaufschlagt. Der Zündkontakt wird angebracht und die Probe über das Fernzündgerät gezündet. 15 min nach dem Zünden wird die Bombe mehrmals umgeschwenkt (auch über Kopf) und dann innerhalb einer halben Stunde über eine Waschflasche, in der 5 ml 0,25 mol/l Natronlauge und 10 ml Reinstwasser vorgelegt wurden,

entlüftet. Der Inhalt der Bombe wird mit Reinstwasser in einen PE-Kolben ausgespült, mit der Lösung der Waschflasche vereinigt und auf 100 ml aufgefüllt. Es erfolgt eine Sichtkontrolle, ob der Aufschluss vollständig ist (keine Schlacke).

Analytik

Die Bestimmung erfolgte mittels Ionensensitiver Elektrode, analog zur DIN 38405-D4 aus der Aufschlusslösung mit dem Standardadditionsverfahren oder alternativ mit Ionenchromatographie, analog zur DIN EN ISO 10304-2 aus der verdünnten Aufschlusslösung gegen externe Kalibrierung.

3.2.3 Bestimmung des AOX in den Ascheproben

Die Bestimmung erfolgte nach DIN 38414-S18 aus einer Aufschlämmung von ca. 50 mg Probe in Natriumnitratlösung. Die Lösung wird filtriert und AOX nach Verbrennung des Filtrats im Sauerstoffstrom und anschließender mikrocoulometrischer Detektion der entstandenen Halogene bestimmt.

3.2.4 Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen in den Ascheproben

Es wurden jeweils 10 g zur Bestimmung eingesetzt. Durch Extraktion mit Petroleumbenzin (Siedebereich 40° bis 60°C) werden alle mit diesem Lösungsmittel extrahierbaren Stoffe abgetrennt und nach Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen bei 80°C gravimetrisch bestimmt. Hauptsächlich werden tierische und pflanzliche Öle, Fette und Mineralöle erfasst.

Mit diesem Verfahren werden lipophile Stoffe vollständig erfasst, die unpolar sind und einen Siedebereich oberhalb 250°C aufweisen.

3.2.5 Bestimmung von PCDD und PCDF in den Ascheproben

Die Bestimmung erfolgte nach der Klärschlammverordnung (AbfKlärV).

3.2.6 Bestimmung von PCB in den Ascheproben

Die Bestimmung erfolgte nach dem Hausverfahren IB4: Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) in Schlamm, Sedimenten und Boden nach beschleunigter Lösemittel-extraktion (ASE) mit Hexan oder Toluol, chromatographischer Aufreinigung des Extraktes und anschließender gaschromatographischer Bestimmung mit massenselektiver Detektion.

Probenextraktion

- 10 g der Probe mit internem Standard aufstocken.
- Die verschlossene Zelle wird mit Hexan oder Toluol bei folgenden Bedingungen extrahiert: 5 min Aufheizen bis 100°C, dann 5 min Temperaturkonstanz bei 120 bar Druck in der Zelle; danach wird die Zelle mit ca. 20 ml extrahiert. Der gesamte Vorgang wird einmal wiederholt.
- die gesammelten Extrakte werden vereint und auf 50 ml aufgefüllt.

Probenaufarbeitung

10 ml des Extraktes werden auf 1 ml eingengt. Diese 1 ml Proben werden auf eine Sulfonic-Acid- Säule und eine mit Adapter verbundenen Silicagel-Säule gegeben und mit Lösungsmittel eluiert. Hierbei wird die Sulfonic-Acid-Säule zuerst mit 3 x 1 ml eluiert, dieses Eluat auf die Silicagel-Säule gegeben und wiederum mit 4 x 0,5 ml auf diese Säule gegeben. Anschließend wird am Stickstoffstrom auf 1,0 ml abgeblasen.

Analytik

Die Bestimmung erfolgt mit GC-MSD

3.2.7 Bestimmung von PAK in den Ascheproben

Die Bestimmung erfolgte nach dem internen Hausverfahren IB6: Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Böden nach beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE) mit Toluol, chromatographischer Aufreinigung des Extraktes und anschließender gaschromatographischer Bestimmung mit massenselektiver Detektion.

Probenextraktion

- 10 g Probe mit internem Standard aufstocken
- die verschlossene Zelle wird mit Toluol bei folgenden Bedingungen an der ASE extrahiert: 5 min Aufheizen bis 100°C, dann 5 min Temperaturkonstanz bei 120 bar Druck in der Zelle; danach wird die Zelle mit ca. 15 ml extrahiert. Der gesamte Vorgang wird zweimal wiederholt
- die gesammelten Extrakte werden vereint und auf 50 ml aufgefüllt.

Probenaufarbeitung

Ein definiertes Volumen des Extraktes, das sich nach den zu erwartenden Gehalten in der Probe richtet (optische Beurteilung des Extraktes), wird auf eine mit 12% Wasser desaktivierte Aluminiumoxid-Säule (ca. 2 g) aufgetragen, mit Toluol (3 x 0,5 ml, 1 x 0,25 ml) eluiert und schließlich am Stickstoffstrom auf 1,0 ml abgeblasen.

Analytik

Die Bestimmung erfolgt mit GC-MSD

3.2.8 Bestimmung der Eluatparameter

Die Bestimmung der Eluatparameter erfolgte mit Ausnahme von Chrom(VI) nach den einschlägigen DEV-Normen

Tabelle 2: Verwendete Methoden für die Eluatbestimmung

Parameter	Methode	Parameter	Methode
pH-Wert	DIN 38404-C5	Arsen	EN ISO 11969
El. Leitfähigkeit	DIN EN 27888	Quecksilber	EN 1483
TOC	EN 1484	Chrom (VI)	DIN 38405-D2 analog
Blei	DIN 38406-E6-2	Fluorid	DIN 38405-D4-1
Cadmium	EN ISO 5961-3	Ammonium-Stickstoff	DIN 38406-E5-1
Chrom, gesamt	DIN EN 1233-2	AOX	DIN EN 1485
Kupfer	DIN 38406-E7-2	Cyanide, leicht freisetzbar	DIN 38405-D13-2
Nickel	DIN 38406-E11-2	Phenolindex	DIN 38409-H16-3
Zink	EN ISO 11885		

Bestimmung von Chrom(VI) im Eluat

Die Bestimmung erfolgte analog DIN 38405-D24 mit folgenden Änderungen:

- Es wird mit der fünffachen Menge Fällmittel gearbeitet.
- Die Bestimmung des in Lösung befindlichen Chrom(VI) erfolgt nicht fotometrisch, sondern mit ICP-OES oder GF-AAS. Das Verfahren ist an Abwasser (Deponiesickerwasser Dusslingen) validiert und akkreditiert. Außerdem ist diese Vorgehensweise im AQS-Merkblatt A 11 aufgelistet. Ein Auszug aus diesem Merkblatt ist im Anhang zu finden.

Die Abweichung von der DIN-Methode ist durch starke Störungen der Bestimmung bei der Photometrie durch trübe Eluate begründet. Basierend auf den jahrelangen Erfahrungen des durchführenden Labors sowohl mit der photometrischen Bestimmung als auch mit der Bestimmung durch GF-AAS wurde das gewählte Verfahren favorisiert.

Auf mögliche Störungen bei der photometrischen Bestimmung bei trüben Eluaten haben auch BRÜMMER & AL hingewiesen.

Fällung von Chrom (III)

- Einer 100 ml Probe werden 1 ml Pufferlösung hinzugefügt.
- Der pH-Wert sollte zwischen 7,5 u. 8,0 liegen, --> mit pH-Elektrode überprüfen, gegebenenfalls mit Phosphorsäure I oder NaOH (c= 20%) einstellen.
- 0,5 ml Aluminiumsulfatlösung hinzugeben; erneut den pH-Wert prüfen, er sollte zwischen 7,0 und 7,2 liegen, ansonsten erneut mit NaOH oder H₃PO₄ einstellen.
- 0,1 ml Natriumsulfitlösung zugeben und mit Sulfit - Testpapier prüfen, ob ein Sulfitüberschuss vorliegt.
- Ist dies nicht der Fall, entsprechend mehr Sulfit-Lösung hinzugeben.
- Die Probe jetzt 2 Stunden ruhig stehen lassen und nicht mehr aufschütteln.
- Probe über einen 45 µm Membranfilter filtrieren.
- Die ersten ml des Filtrats werden verworfen.

Analytik

Die Messung erfolgt mit der GF-AAS, bei sehr hohen Gehalten (>0,1 mg/l) kann die Messung auch mit der ICP-OES erfolgen.

Bestimmung von Chrom(VI) im Feststoff

Die Bestimmung erfolgte analog DIN 19734 mit folgender Abweichung:

- Die Bestimmung des in Lösung befindlichen Chrom(VI) erfolgt nicht fotometrisch, sondern mit ICP-OES oder GF-AAS. Die Vorgehensweise ist gleichwertig zur bereits beschriebenen Cr-(VI) Bestimmung im Eluat.

Diese Verfahrensweise wird auch von BRÜMMER & AL in Veröffentlichungen vorgeschlagen.

In diesem Verfahren wird auch die Kontrolle der Wiederfindung und die Störung durch Chrom(III) beschrieben. Somit erfolgte bei jeder Bestimmung bzw. Bestimmungsserie die Kontrolle des Verfahrens auch bei Verwendung von ICP-OES oder GF-AAS zur Chrom(VI)-Bestimmung. Die Kontrolle der Wiederfindung erfolgt über die Aufstockung der Probe mit einem bekannten Gehalt an Chrom (VI).

Kontrolle der Wiederfindung von Chrom(VI) und Störung durch Chrom(III) bei Laubholz- und Pappelholz-Aschen

Tabelle 3: Wiederfindung von Chrom(VI) in Laubholzaschen durch Aufstockung

Parameter	Methode	Einheit	Ergebnis (Ergebnisse der Einzelbestimmung)
Chrom (VI)	DIN 19734 analog	mg/kg TS	3,22 (3,06/3,38)
Wiederfindung	DIN 19734 analog	%	73
Störung durch Cr (III)	DIN 19734 analog	%	0,3

Tabelle 4: Wiederfindung von Chrom(VI) in Pappelholzaschen durch Aufstockung

Parameter	Methode	Einheit	Ergebnis (Ergebnisse der Einzelbestimmung)
Chrom (VI)	DIN 19734 analog	mg/kg TS	3,74 (3,61/3,86)
Wiederfindung	DIN 19734 analog	%	82
Störung durch Cr (III)	DIN 19734 analog	%	0,14

Wiederfindungen oberhalb von 70% werden von der DIN als akzeptabel anerkannt.

3.3 Qualitätssicherung

Zur Qualitätssicherung der Analyseergebnisse sind zwei Aschen und zwei Brennstoffe jeweils dreifachbestimmt worden. Die Ergebnisse dieser Kontrollanalysen sind für die Brennstoffe in

Tabelle 20 und für die Aschen im Anhang (Tabelle 21 und Tabelle 22) dargestellt.

Die Bestimmung von Gesamtchrom und Chrom(VI) im Eluat ist sowohl durch laborinterne als auch durch laborübergreifende Messungen überprüft und bestätigt worden. Die Ergebnisse hierzu sind im Anhang (Tabelle 23 und Tabelle 24) dargestellt.

3.4 Verwendete Geräte

Trocknen

Heraeus Trockenschränke UT6200

Mahlen

Retsch Schneidmühle SM 1

Retsch Mörsermühle RMO, Achat

Fritsch Pulverisette 5, Zirkoniumdioxid

Aufschlüsse

Mikrowellenaufschlusssystem Berghof speedwave MWS-3 mit 12 Tefloneinsätzen
60 ml DAC-60

IKA AOD 1.1 Aufschlussgefäß mit Einwegtiegelssystem

Fluoridbestimmung

Orion EA960/940 System mit Einstabmesskette 9606BN

Chloridbestimmung

IC-Separation Center der Fa. Metrohm

IC Separation Center 733

IC Detektor 733

IC-Pumpe 709

Autosampler der Fa. Micrometrics Modell 728

Integrator der Firma Shimadzu, C-R6A Chromatopac

Säule Hamilton PRP X-100, 250·4 mm der Fa. Dr. Maisch

Säule Metrosep Anion Dual 1, 150·3 mm der Fa. Metrohm

Hybrid-AAS

GBC 932 AA: Zweistrahl-optik mit Ultrapulse-Untergrundkorrektur;
Berghof Hydridsystem BSH 960 mit Küvettenheizung BTR 841.

Graphitrohr-AAS mit Deuterium-Untergrundkorrektur

GBC 906 AA: Zweistrahl-optik mit ultrapul-D₂-Untergrundkorrektur;
Graphitrohröfen: GF 3000; Probenautomat PAL 3000

Graphitrohr-AAS mit Zeeman-Untergrundkorrektur

GBC Avanta UltraZ: Einstrahl-optik mit ultrapul-Zeeman-Untergrundkorrektur,
Graphitrohröfen fest integriert, longitudinales Wechselfeld am Atomisator, Magnetfeldstärke
stufenlos durchstimmbare von 0,6 bis 1,1 Tesla
Probenautomat PAL 4000

ICP-OES

GBC Integra XM: sequentielles Spektrometer mit 40,68 MHz-Generator; quarzstabilisiert;
Wellenlängenbereich von 160 bis 800 nm in erster und zweiter Ordnung; Auflösungsvermögen
in zweiter Ordnung 0,009 nm; Probenzuführung: Meinhard- Zerstäuber; Autosampler
AIM 1250.

Beschleunigte Lösungsmittlextraktion

Dionex ASE 200 Extraktor

GC-MSD:

2 HP-GC-MSD-Systeme

GC 5890 mit MSD 5971

AOX

Thermo Euroglas ECS 1200 AOX-System

4 Verbrennungsversuche

In einer Technikumsanlage sollte der Übergang einzelner Holzinhaltsstoffe vom Brennstoff in die Asche unter definierten Bedingungen nachvollzogen werden, um eventuelle Abhängigkeiten der Aschezusammensetzung vom Ausgangsbrennstoff zu erkennen. Die gezielte Variation verschiedener Verbrennungsbedingungen innerhalb der Versuchsanlage ermöglichte es, den Einfluss der Feuerungsparameter auf die Aschezusammensetzung zu ermitteln und bei Bedarf zu beeinflussen.

4.1 Versuchsanlage

Die Verbrennungsversuche wurden entsprechend der in der Praxis eingesetzten Anlagen an einer kommerziell erhältlichen, jedoch modifizierten Rostfeuerung des IVD mit einer Leistung von $240 \text{ kW}_{\text{th}}$ durchgeführt.

Die wichtigsten an der Anlage vorgenommenen Veränderungen sind 12 weitere Zugänge zur Nachbrennkammer, um ein Luftstufungskonzept zu erproben und zu optimieren. In Abbildung 2 ist die angepasste Versuchsanlage dargestellt.

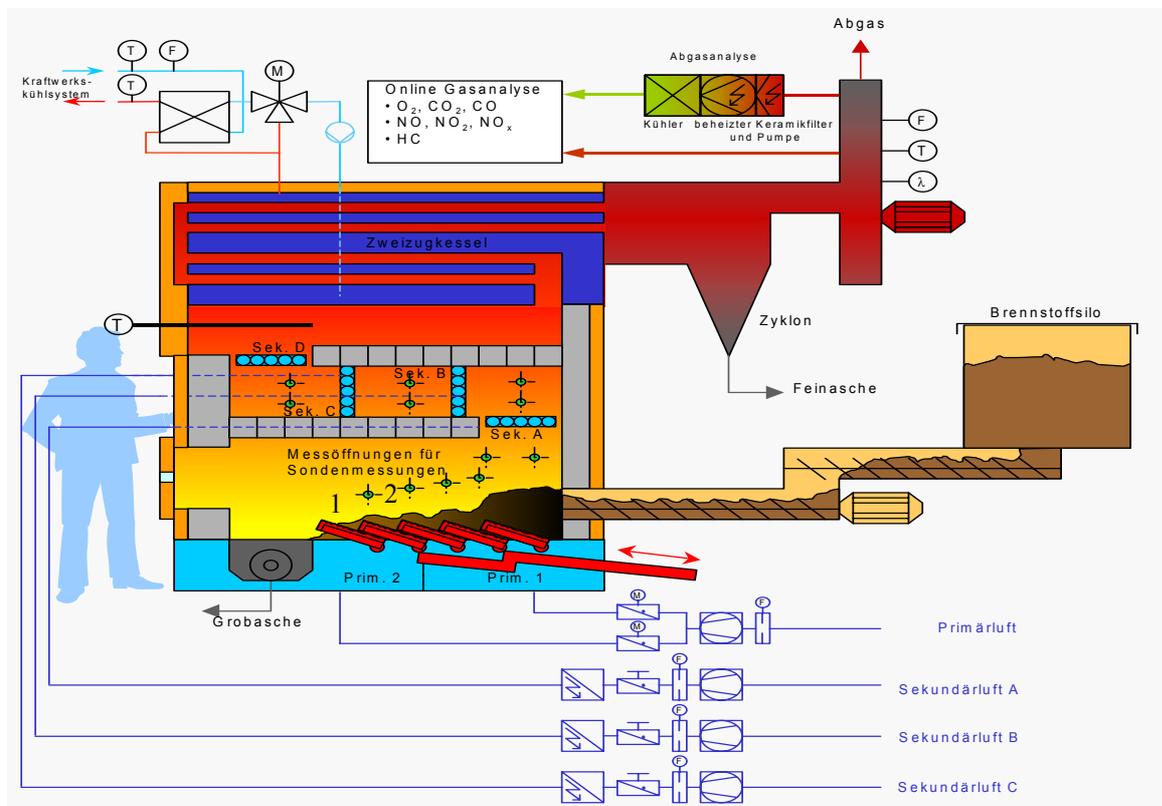


Abbildung 2: 240 kW - Rostfeuerungsanlage

Der Brennstoff wird über Schneckenförderer in den Feuerraum und dort über einen Vorschubrost bis zum Aschaustrag befördert. Die Rostasche wird durch eine Schnecke am Ende der Brennkammer aus dem Ofen entfernt. Die für die Verbrennung benötigte Luftmenge wird in Primär- und Sekundärluft aufgeteilt. Vorgewärmte Primärluft wird über die unabhängigen Rostabschnitte 1 und 2 (siehe Abb.2 Prim.1 und Prim.2) zugeführt. Die Sekundärluft kann im Bereich von 20 bis 600°C vorgewärmt und über die Düsen A-D zugegeben werden.

Die entstehenden Rauchgase trocknen den neu eingebrachten Brennstoff und strömen durch die Nachbrennkammern in den 2-Wege Kessel. Das hier aufgewärmte Wasser wird über einen externen Wärmeübertrager wieder abgekühlt, so dass immer eine konstante Wärmeleistung abgenommen wird. Nach dem Kessel werden die gröberen Aschenpartikel in einem Multizyklon abgeschieden. Im anschließenden Kamin sind diverse Messstellen zur Rauchgasqualitätsbestimmung angebracht. Neben O₂, CO, CO₂ und NO_x können dort HCL, SO₂ und C_nH_m (organische Stoffe) bestimmt werden.

4.2 Verbrennung ausgewählter Brennstoffe unter konstanten Feuerungsbedingungen

4.2.1 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden mit den in Kapitel 4.2.2 (Brennstoffcharakterisierung) beschriebenen Hölzern durchgeführt. Um der originalen Anlagenkonfiguration in Bezug auf Luftstufung möglichst nahe zu kommen, wurde die Sekundärluft über die Düsen A und B zugegeben. Nach vorangegangener gründlicher Reinigung wurde die Anlage mit dem jeweiligen Brennstoff über ca. 30 h bei nahezu Volllast (220 kW_{th}) betrieben (Betriebsparameter siehe Anhang Tabelle 25). Zur optimalen Einstellung der Betriebsparameter wurden die Rauchgaskomponenten gemessen, vor allem aber Ascheproben entnommen. Hierbei wurde die Rost- und Zyklonasche bilanziert, indem die Aschebehälter nach ca. 10 h Volllastbetrieb getauscht und die danach anfallende Aschemenge für jeweils ca. 20 h gesammelt wurde. Probleme bei der Bilanzierung bereiten Ablagerungen von Aschen innerhalb der Anlage an unzugänglichen Stellen, Verluste durch Aschen, die nicht durch den Zyklon abgeschieden werden, Schwankungen in der Materialzufuhr und mögliche Veränderungen der Brennstoffbetthöhe während des Bilanzierungszeitraums.

4.2.2 Brennstoffcharakterisierung

4.2.2.1 Herkunft der Brennstoffe

Bei den Verbrennungsversuchen wurden fünf verschiedene Brennstoffe eingesetzt: Als **Laubholz** eine Mischung aus Esche und Kirsche (Distrikt 1 des großen Stadtwaldes Bretten), Buche und Eiche (Finsgau), als **Nadelholz** eine Mischung aus Fichte und Douglasie (Stromberg-Nordhang) sowie Kiefer (Heuchelberg), als **Straßenbegleitgrün** eine Mischung aus Begleitgrün von der Straßenmeisterei Brackenheim (20%) und Grüngut vom kommunalen Häckselplatz Güglingen, als schwaches Weichholz **Pappelholz** aus dem Niedrigenergiewald Niedereschach/Schwarzwald-Baar-Kreis und als **Rinde** eine Mischung aus Kiefern- und Fichtenrinde aus dem Odenwald. Weitere Einzelheiten zu den eingesetzten Brennstoffen sind im Anhang Tabelle 31 zu finden.

4.2.2.2 Chemische Eigenschaften der Brennstoffe

Die Inhaltsstoffe der verschiedenen Holzsortimente wurden von anerkannten Laboratorien untersucht. Die Auswahl der zu untersuchenden chemischen Parameter fußt auf den in der Bioabfall-, Klärschlamm-, Düngemittel- und Abfallablagerungs-/Deponieverordnung reglementierten Schadstoffen.

In Tabelle 5 ist die Charakterisierung der oben beschriebenen Brennstoffe dargestellt. Es zeigte sich dabei, dass die reinen Waldhölzer mit Ausnahme einiger Schwermetall- und Aschegehalte sehr ähnliche Werte aufweisen. Laub- und Nadelholz zeichnen sich durch geringe Aschegehalte von < 1,5%, niedrige Stickstoffgehalte von < 0,2% und hohe Flüchtigengehalte von > 80% aus. NadelholZRinden weisen im Gegensatz zu den nahezu rindenfreien Waldhölzern einen sehr viel höheren Aschegehalt von > 4%, einen höheren Heizwert und einen deutlich geringeren Flüchtigengehalt von < 70% auf. Straßenbegleitgrün und Pappelholz unterscheiden sich von den anderen Brennstoffen vor allem durch den hohen Stickstoffgehalt von > 0,4% und den größeren Aschegehalt (> 6% beim Straßenbegleitgrün).

Bei der Rinde und dem Straßenbegleitgrün fallen gegenüber den anderen eingesetzten Hölzern vor allem die erhöhten Schwermetallgehalte auf. Die geringsten Schwermetallkonzentrationen weisen Laub- und Nadelholz auf, wobei Cadmium mit 0,3 mg/kg TS im Nadelholz eine Ausnahme darstellt. Pappelholz nimmt bei vielen Elementen eine Position zwischen den Waldhölzern, der Rinde und dem Straßenbegleitgrün ein, wobei für Kupfer ähnlich hohe Gehalte wie in der Rinde auftreten.

Tabelle 5: Charakterisierung der eingesetzten Brennstoffe

Parameter	Laubholz	Nadelholz	Rinde	Straßenbegleitgrün	Pappelholz
	[mg/kg TS]				
Blei	1,06	0,57	2,39	1,61	0,65
Cadmium	0,061	0,295	1,06	0,080	0,130
Chrom	1,16	0,901	3,29	4,83	1,74
Kupfer	2,00	1,25	4,93	7,50	5,39
Nickel	0,95	0,37	1,91	2,09	1,37
Zink	12,5	8,19	26,3	27,9	16,3
Arsen	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Quecksilber	< 0,08	< 0,08	0,087	< 0,08	< 0,08
Chlorid	< 50	< 50	118	391	< 50
Fluorid	< 4	< 4	8	9	4
	[%TS]				
Stickstoff	< 0,1	0,17	0,29	0,43	0,49
Kohlenstoff	49,76	48,4	51,31	46,79	47,35
Schwefel	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Wasserstoff	6,27	5,91	6,36	6,24	6,06
Aschegehalt	0,65	1,41	4,53	6,89	4,53
Flüchtige	81,14	82,11	69,54	74,3	76,89
Wassergehalt	43,4	48,7	60,76	47,32	34,72
	[MJ/kg TS]				
Heizwert	18,86	18,42	20,68	17,73	18,95

4.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Bei den Verbrennungsrückständen wird zwischen Grobasche (Rostasche) und Feinasche (Zyklon- und Feinstflugasche) unterschieden. Da bei bestimmten Schwermetallen mit stark differierenden Gehalten zu rechnen ist, sind für Rost- und Flugasche getrennte Entsorgungswege in Erwägung zu ziehen. Daher werden die beiden Fraktionen in diesem Projekt auch getrennt untersucht und in diesem Abschnitt getrennt vorgestellt.

Bei den durchgeführten Versuchen stellt die anfallende Grobaschemenge zwischen 85 und 95% des Gesamtascheanfalls dar. Die Verteilung zwischen Grob- und Zyklonasche ist von der Stückigkeit des Brennstoffes, vor allem aber von der zugegebenen Primärluftmenge abhängig. Durch die Primärluftmenge werden Partikel aus dem Brennstoffbett ausgetragen und im Zyklon aus dem Abluftstrom abgeschieden. Mit zunehmender Primärluftmenge verschiebt sich der Partikelaustrag hin zu größeren Partikeln. Bei den Versuchen mit den verschiedenen Brennstoffen wurde eine annähernd gleiche Einstellung der Betriebsparameter angestrebt, jedoch hatten ein guter Ausbrand und niedrige CO-Emissionen im Rauchgas immer Priorität gegenüber möglichst einheitlichen Betriebsparametern.

4.2.3.1 Grobasche

In Tabelle 6 sind die Analyseergebnisse der Grobaschen der verschiedenen Brennstoffe dargestellt. Als Bewertungskriterien für die Entsorgung können die Grenzwerte der Abfallablagerungs-/Deponie-, Bioabfall-, Bodenschutz-, Düngemittel- (Entwurf), und Klärschlammverordnung herangezogen werden. Im linken Teil der Tabelle sind die Grenzwerte der jeweiligen Verordnungen aufgeführt, im rechten Teil die Analyseergebnisse. Überschreitungen der Grenzwerte nach der Düngemittelverordnung sind durch weiße Schrift auf grauem Hintergrund markiert. Entsprechende Werte der Bioabfallverordnung sind dunkelgrau hinterlegt. Überschreitungen der Klärschlammverordnung sind ebenfalls in weißer Schrift, jedoch auf schwarzem Hintergrund, kenntlich gemacht. Zu hohe Schadstoffgehalte in den Aschen nach der Abfallablagerungs-/Deponieverordnung wurden grau hinterlegt und solche nach der Bodenschutzverordnung fett markiert.

Vergleich der Messwerte für Grobaschen mit Grenzwerten verschiedener Verordnungen

Bioabfallverordnung

Bestimmte Grenzwerte der Bioabfallverordnung werden von einigen Grobaschen überschritten. Der Chromgehalt in Straßenbegleitgrün grobaschen liegt etwas über, der Gehalt in Nadelholz grobaschen hingegen deutlich oberhalb des zulässigen Wertes. Die Kupferkonzentration aller Grobaschen außer der von Rinde übersteigt ebenfalls die Grenzwerte. Eine deutliche Kupferüberschreitung liegt vor allem bei Grobaschen aus Straßenbegleitgrün vor. Der zulässige Nickelgehalt wird bei Laubholz grobaschen leicht, bei Nadelholz grobaschen dagegen deutlich überschritten.

Tabelle 6: Analysedaten von Grobaschen im Vergleich mit verschiedenen Grenzwerten

Parameter	Düngemittel IV. Entwurf Oktober 2002	Bioabfall- verordnung	Klärschlamm- verordnung	AbfAbIV Deponieklasse II	BBodSchV (Reststoff) ³⁾	Laubholz	Nadelholz	Rinde	Straßenbegleitgrün	Pappelholz
Feststoff	mg/kg TS									
Blei	150	150	900		70	<5	<5	<5	10,4	9,24
Cadmium	1,5 ¹⁾	1,5	10		1	<0,05	0,096	0,140	0,051	<0,05
Chrom		100	900		60	33,4	243	62,9	135	15,5
Chrom(VI)	2					3,72	40,8	5,51	17,7	3,75
Kupfer	70	100	800		40	121	156	47,9	735	101
Nickel	80	50	200		50	60,3	207	26,5	23,8	29,9
Zink	1000	400	2500		150	13,4	376	56,9	65,8	35,1
Arsen	40					0,325	0,720	3,17	4,16	0,822
Quecksilber	1	1	8		0,5	<0,07	<0,07	<0,07	0,135	<0,07
AOX			500			<50	<50	<50	<50	<50
Extr. lipoph. Stoffe [%]				0,8 ²⁾		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCDD/F –TE [ng/kg]			100			<2	<2	<2	<2	<2
PCB		-	0,2		0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
PAK (16)					10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Glühverlust [%]				5 ²⁾		5,2	2,3	7,2	1,1	1,1
Luft	mg/l									
pH-Wert				5,5-13		12,76	13,04	12,58	12,61	12,68
Leitfähigkeit [µS/cm]				50000		15163	37100	10890	12000	13553
TOC				100		3,6	4,8	3,6	6,9	3,1
Blei				1		0,007	0,036	0,030	0,009	<0,004
Cadmium				0,1		<2e-4	<2e-4	<2e-4	<2e-4	<2e-4
Chrom						0,069	5,3	0,017	2,85	0,020
Kupfer				5		0,00,	<0,001	0,002	0,003	0,001
Nickel				1		<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
Zink				5		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Arsen				0,5		<0,001	0,0256	<0,001	<0,001	<0,001
Quecksilber				0,02		<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4
Chrom(VI)				(0,1)*		0,051	3,65	0,010	1,23	0,012
Fluorid				25		<0,02	0,55	0,18	0,44	0,021
Ammonium-N				200			0,11	0,04	0,19	0,04
AOX				1,5		<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cyanide				0,5		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Phenole				50		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Abdampfrückstand [%]				6		3,88	12,7	2,43	3,03	3,44

*) Nach Änderung der Abfallablagereungsverordnung vom 24.07.02 kein Grenzwert mehr für Aschen aus Anlagen zur Verbrennung von Holz gemäß 1.BImSchV und gemäß Nr. 1.2 a) und 8.2 des Anhangs der 4. BImSchV.

1) Für naturbelassene Rinden 2 mg/kg TS; für Düngemittel ab 5% P₂O₅: 70 mg/kg P₂O₅

2) Grenzwert der AbfAbIV, Deponieklasse II (Hausmülldeponie)

3) aufgeführt sind die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff nach BBodSchV, Anhang 2, Abschnitt 4.1; die Vorsorgewerte für die Bodenart „Ton“ sind für Pb / Cd / Cr / Cu / Ni / Zn / Hg: 100 / 1,5 / 100 / 60 / 70 / 200 / 1 ; für „Sand“: 40 / 0,4 / 30 / 20 / 15 / 60 / 0,1, jeweils in mg/kg TS; Werte für PCB und PAK sind angegeben für Humusgehalt >8% nach BBodSchV, Anhang 2, Abs. 4.2; bei Humusgehalten bis 8%: 0,05 / 3 jeweils in mg/kg TS.

Bodenschutzverordnung

Bei Lehm/Schluff-Böden wird der Kupfer-Grenzwert bei allen anfallenden Grobaschen überschritten. Nadelholzgrobaschen weisen außerdem Grenzwertüberschreitungen bei Chrom, Nickel und Zink auf. Ebenfalls zu hohe Werte werden für Chrom in Rindengrobaschen und für Nickel in Laubholzgrobaschen gefunden.

Düngemittelverordnung (Entwurf Oktober 2002)

Einem Einsatz von Grobaschen als Dünger oder Düngezuschlagstoffen nach dem Entwurf der Düngemittelverordnung stünde der bei allen untersuchten Holzgrobaschen zu hohe Chrom(VI)-Gehalt im Weg. Die Chrom(VI)-Werte in der Asche sind nach DIN 19734, dem zur Zeit einzigen normierten Verfahren zur Chrom(VI)-Bestimmung im Feststoff, bestimmt worden. Bei Abfassung dieses Berichtes stand das nach der Düngemittelverordnungs-Novelle anzuwendende Verfahren noch nicht fest.

Als weiteres Kriterium für einen möglichen Grobascheneinsatz als Dünger muss auch die Nützlichkeit erwiesen sein. In Tabelle 7 sind die Nährstoffgehalte der untersuchten Holzgrobaschen dargestellt. Die Nutzung als organisch-mineralische PK-Dünger kommt aufgrund der P_2O_5 -Gehalte nur für Laub- und Pappelholzgrobaschen in Frage. Die übrigen Grobaschen verfügen zwar über teilweise erhebliche K_2O -Gehalte, jedoch ist der P_2O_5 -Gehalt zu gering. Für diese Grobaschen kommt dann nur noch der Einsatz als Einnährstoffdünger (mind.5% K_2O) oder Düngezuschlagstoff in Frage.

Tabelle 7: Nährstoffgehalte der Grobaschen aus den eingesetzten Holzbrennstoffen

	Mindestgehalte organisch-minera- lischer PK-Dünger	Laubholz	Nadelholz	Rinde	Straßen- begleitgrün	Pappelholz
	[%]					
K_2O	3	9,03	13,06	5,06	9,54	11,37
P_2O_5	3	5,19	2,42	1,70	2,42	8,16
Erforderl. Aschemenge [kg / ha a] zur Erreichung von 80kg K_2O / ha, a		886	613	1580	839	704
Zulässiger Schadstoffeintrag [50%-Wert]		Zusätzliche Eintrag durch Grobasche [g / ha a] zur Erreichung von 80kg K_2O / ha, a				
Blei	200	0,89	3,07	7,90	8,73	6,50
Cadmium	3	0,04	0,06	0,22	0,04	0,04
Chrom	150	29,59	148,96	99,38	113,27	10,91
Kupfer	180	107,21	95,63	75,68	616,67	71,10
Nickel	50	53,43	126,89	41,87	19,97	21,05
Quecksilber	0,75	0,06	0,04	0,11	0,11	0,05
Zink	600	11,87	230,49	89,90	55,21	24,71

Geht man von einem mittleren Nährstoffbedarf von 80 kg K₂O pro Hektar Ackerfläche und Jahr aus, so ergeben sich die in Tabelle 7 dargestellten als Dünger benötigten Grobaschemengen. Die Bodenschutzverordnung legt in ihrem Anhang 2 Werte für jährlich zulässige Schadstoff-Zusatzfrachten über alle Wirkungspfade fest (siehe Anhang Tabelle 27). Nimmt man den Schadstoffeintrag über die Luft mit 50% der erlaubten jährlichen Frachten an, so darf durch den Einsatz von Grobaschen als Düngemittel maximal die Hälfte der zulässigen Grenzwerte erreicht werden. Tabelle 7 stellt dem dann zulässigen Schadstoffeintrag den durch die erforderlichen Grobaschemengen aufgebrauchten Schadstoffmengen gegenüber. Dabei zeigt sich, dass beim Einsatz von Laub- und Nadelholzgrobaschen die zulässigen Grenzwerte für Nickel und bei Straßenbegleitgrüingrobaschen die für Kupfer (jeweils grau hinterlegt) überschritten werden.

Klärschlammverordnung

Mit Ausnahme von Nickel in Nadelholzgrobaschen (+3,5%) werden die Grenzwerte der Klärschlammverordnung nicht überschritten. Verbrennungsversuche von OBERNBERGER (1997) mit Rinde, Hackgut und Sägespänen haben ebenfalls die Einhaltung aller Grenzwerte in den Grobaschen nach der Klärschlammverordnung nachweisen können.

Abfallablagerungs-/Deponieverordnung

Einige Brennstoffgrobaschen können die Deponiezuordnungswerte bezüglich Glühverlust, pH-Wert, Chrom(VI)-Gehalt (vor der Änderung der Abfallablagerungsverordnung vom 24.07.02 /BUNDESGESETZ-BLATT 2002/) und Abdampfdruckstand nicht einhalten.

Der zulässige Glühverlust wird bei Laubholzgrobaschen gering und bei Rindengrobaschen deutlich überschritten. Ähnlich hohe Werte für den Glühverlust von Grobaschen werden auch von POHLANDT (1994) und BRILL & SCHLOTHMANN (2000) genannt.

Der Glührückstand (100%-Glühverlust [%]) wird durch die Gewichtsabnahme bei der Erhitzung der Aschen auf 815°C unter Sauerstoffatmosphäre bestimmt. Ein hoher Glührückstand, d.h. ein niedriger Glühverlust, deutet auf einen geringen organischen, d.h. brennbaren, Restanteil und somit auf einen besseren Ausbrand hin.

In Abbildung 3 ist der Ausbrand in Abhängigkeit von Glührückstand und Brennstoffaschegehalt graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei geringen Brennstoffaschegehalten auch bei abnehmendem Glührückstand, also wachsendem Glühverlust, der Ausbrand bei über 99% liegt, d.h. die im Brennstoff enthaltene Energie annähernd vollständig umgesetzt wird. Für Brennstoffe mit geringem Ascheanteil, wie z.B. bei naturbelassenen Hölzern, bedeutet dies, dass selbst bei sehr gutem Ausbrand noch viel Brennbares in der Asche verbleibt.

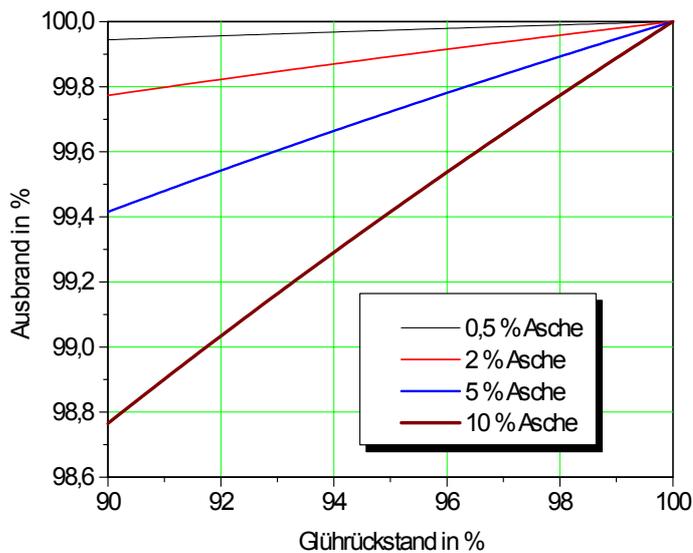


Abbildung 3: Ausbrand in Abhängigkeit vom Glührückstand und Aschegehalt des Brennstoffs

hohen Aschenanteilen an Oxiden und Hydroxiden der Elemente Calcium, Kalium, Magnesium und Natrium.

Ein sehr hoher Chrom(VI)-Gehalt wurde in Nadelholz- und Straßenbegleitgrünrobaschen festgestellt. Die zulässigen Deponiezuordnungswerte für das Eluat werden bei Straßenbegleitgrünaschen um den Faktor 10 und bei Nadelholzaschen sogar um den Faktor 30 überschritten. Auch die Untersuchungen von BRILL & SCHLOTHMANN (2001) und NIEDERBERGER & AL (2002) haben gezeigt, dass bei naturbelassenen Hölzern solch hohe Werte auftreten können. Nach der Änderung der Ablagerungsverordnung vom 24.07.02 /BUNDESETZBLATT (2002)/ wurde bei Aschen aus Anlagen zur Verbrennung von Holz gemäß 1. und 4. BImSchV auf eine Chrom(VI)-Beschränkung verzichtet.

Der zulässige pH - Deponiezuordnungswert wird nur bei Nadelholzgrobaschen überschritten. Die pH-Werte der übrigen Grobaschen liegen mit etwa 12,5 zwar auch recht hoch, jedoch im zulässigen Rahmen. Wie LWF, BERICHT (1997) gezeigt hat, liegen die pH-Werte von Holz- und Rindengrobaschen in diesen hohen Bereichen. Die stark basische Wirkung resultiert aus den

4.2.3.2 Feinaschen

In Tabelle 8 sind die Analyseergebnisse für die Feinaschen der verschiedenen Brennstoffe dargestellt. Bewertungskriterien für die Entsorgung sind, wie bei der Grobasche, neben der Abfallablagerungs-/Deponieverordnung die Bioabfall-, Bodenschutz- Düngemittel- und Klärschlammverordnung. Im linken Teil der Tabelle sind die Grenzwerte der jeweiligen Vorschriften aufgeführt, im rechten Teil die Analyseergebnisse. Überschreitungen der Grenzwerte nach Düngemittelverordnung sind durch weiße Schrift auf grauen Hintergrund markiert. Entsprechende Werte der Bioabfallverordnung sind dunkelgrau hinterlegt. Überschreitungen der Klärschlammverordnung sind ebenfalls in weißer Schrift, jedoch auf schwarzem Hintergrund, kenntlich gemacht. Zu hohe Schadstoffgehalte nach der Abfallablagerungs-/ Deponieverordnung wurden grau hinterlegt und solche nach der Bodenschutzverordnung fett markiert. Eine Bewertung nach der Düngemittelverordnung entfällt, da Feinaschen ausdrücklich nicht als Düngemittel eingesetzt werden dürfen.

Vergleich der Messwerte für Feinaschen mit Grenzwerten verschiedener Verordnungen

Bioabfallverordnung

Die Blei-, Cadmium-, Kupfer- und Zink-Konzentrationen aller Brennstoff-Feinaschen überschreiten die Grenzwerte der BioAbfV zum Teil massiv und die Werte für AOX , Dioxine und Furane liegen weit oberhalb der zulässigen Konzentrationen. Auch die zulässigen Chrom- und Nickelwerte werden von den Feinaschen aus Straßenbegleitgrün, Nadelholz, Laubholz und Rinde vereinzelt überschritten.

Bodenschutzverordnung

Alle Feinaschen überschreiten die Blei-, Cadmium-, Chrom-, Kupfer- und Zink-Vorsorgewerte der Bodenschutzverordnung, die Nadelholz- und Rindenfeinaschen außerdem den Grenzwert für Nickel und die Rinden- und Straßenbegleitgrünfeinaschen den für Quecksilber. Die Vorsorgewerte können somit von keiner der untersuchten Feinaschen eingehalten werden.

Tabelle 8: Analysedaten von Feinaschen im Vergleich mit verschiedenen Grenzwerten

Parameter	Düngemittel IV. Entwurf Okt. 2002	Bioabfall- verordnung	Klärschlamm- verordnung	AbfAbIV Deponieklasse II	BBodSchV (Feststoff) ³⁾	Laubholz	Nadelholz	Rinde	Straßen- begleitgrün	Pappelholz
Feststoff	mg/kg TS									
Blei	150	150	900		70	570	827	331	1026	526
Cadmium	1,5 ¹⁾	1,5	10		1	14,2	97,7	54,0	1,70	53,5
Chrom		100	900		60	73,0	124	69,4	229	93,0
Chrom(VI)	2					1,14	6,21	2,22	3,74	6,61
Kupfer	70	100	800		40	160	185	129	223	171
Nickel	80	50	200		50	49,8	93,0	68,7	10,1	10,5
Zink	1000	400	2500		150	2352	3849	2446	6220	3270
Arsen	40					0,420	5,69	5,80	17,3	7,96
Quecksilber	1	1	8		0,5	0,302	0,368	0,587	0,653	0,210
AOX			500			430	546	327	222	229
Extr. lipoph. Stoffe				0,8 ²⁾		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCDD/F -TE [ng/kg]			100			896	1577	411	1114	506
PCB			0,2		0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
PAK (16)					10	7,50	6,91	0,07	0,79	3,41
Glühverlust [%]				5 ²⁾		20,1	24,2	7,1	8,2	18,5
Eluat	mg/l									
pH-Wert				5,5-13		12,71	12,75	12,61	12,55	12,68
Leitfähigkeit [µS/cm]				50000		24900	27800	19790	34300	28100
TOC				100		84	54	210	78	58
Blei				1		1,67	1,99	1,04	13,3	3,50
Cadmium				0,1		<2e-4	<2e-4	<2e-4	<2e-4	<2e-4
Chrom						0,006	0,004	0,006	1,55	0,507
Kupfer				5		0,027	0,019	0,069	0,046	0,068
Nickel				1		<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
Zink				5		2,40	3,89	1,53	3,32	3,24
Arsen				0,5		0,0011	0,0012	0,0022	0,0042	0,0029
Quecksilber				0,02		<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4
Chrom(VI)				(0,1)*		<0,005	<0,005	<0,005	0,44	0,23
Fluorid				25		5,2	2,2	4,4	5,4	6,4
Ammonium-N				200		5,7	2,0	8,3	4,2	3,2
AOX				1,5		0,22	0,22	0,31	1,3	0,58
Cyanide				0,5		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Phenole				50		<0,05	<0,05	0,8	0,08	0,08
Abdampfrückstand [%]				6		12,9	13,4	9,29	20,5	8,51

*) Nach Änderung der Abfallablagerversordnung vom 24.07.02 kein Grenzwert mehr für Aschen aus Anlagen zur Verbrennung von Holz gemäß 1.BImSchV und gemäß Nr. 1.2 a) und 8.2 des Anhangs der 4. BImSchV.

- 1) Für naturbelassene Rinden 2 mg/kg TS; für Düngemittel ab 5% P₂O₅: 70 mg/kg P₂O₅
- 2) Grenzwert der AbfAbIV, Deponieklasse II (Hausmülldeponie)
- 3) aufgeführt sind die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff nach BBodSchV, Anhang 2, Abschnitt 4.1; die Vorsorgewerte für die Bodenart „Ton“ sind für Pb / Cd / Cr / Cu / Ni / Zn / Hg: 100 / 1,5 / 100 / 60 / 70 / 200 / 1 ; für „Sand“: 40 / 0,4 / 30 / 20 / 15 / 60 / 0,1, jeweils in mg/kg TS; Werte für PCB und PAK sind angegeben für Humusgehalt >8% nach BBodSchV, Anhang 2, Abs. 4.2; bei Humusgehalten ≤ 8%: 0,05 / 3 jeweils in mg/kg TS.

Klärschlammverordnung

Eine Bewertung nach der Klärschlammverordnung zeigt, dass vor allem die Grenzwerte für Cadmium (außer bei Straßenbegleitgrünfeinaschen), Dioxine und Furane von keiner der Brennstofffeinaschen eingehalten werden können. Die nachgewiesenen Dioxin- und Furan-konzentrationen erscheinen allerdings sehr hoch, denn in der Literatur /FELBER & AL (1996), OBERNBERGER (1997)/ konnten bei Feinaschen aus der Verbrennung von naturbelassenem Holz solch hohe Werte nicht bestätigt werden. Nach FELBER & AL (1996) waren auch bei Feinaschen mit hohem Glühverlust keine erhöhten Dioxin- und Furanwerte nachweisbar. Allerdings können Feinaschen mit hohem Chlorgehalt durchaus auch hohe Dioxingehalte enthalten. Da Chlorid in den Feinaschen nicht bestimmt wurde, kann dieser Erklärungsansatz nicht überprüft werden. Auch der Zinkgehalt der meisten Feinaschen verursacht große Probleme: bei Laubholz- und Rindenfeinaschen liegen die Konzentrationen knapp unterhalb der zulässigen Werte, bei allen anderen Brennstofffeinaschen jedoch darüber.

Abfallablagerungs-/Deponieverordnung

Die zulässigen Deponie-Zuordnungswerte für den Glühverlust, Bleigehalt und Abdampfrückstand werden von keiner Feinasche aus den eingesetzten Brennstoffen eingehalten. Außerdem bereiten der TOC-Gehalt von Rindenfeinaschen und die Chrom(VI)-Gehalte (nach Änderung der AbfAbIV kein Grenzwert mehr für Holzaschen) bei Straßenbegleitgrün- und Pappelholzfeinaschen Probleme.

Hohe Ascheglühverluste (bis zu 24%) wurden bereits in anderen Arbeiten festgestellt (POHLANDT (1994)); sie können durch feuerungsseitige Einstellungen erklärt werden. Um den Brennstoff auf dem Rost vollständig thermisch umsetzen zu können, muss im Rostbereich ausreichend Luft zugegeben werden. Aus der Prinzipskizze der Versuchsbeschreibung (vgl. Abbildung 2) ist zu erkennen, dass die Primärluft von unten durch den Rost aufgegeben wird. Je nach Brennstoffstückigkeit werden dadurch kleinere, noch nicht ausgebrannte Teilchen aus dem Bett ausgetragen und später im Zyklon wieder abgeschieden. Durch feuerungsseitige Maßnahmen, wie Verringerung der Primärluftzugabe, kombiniert mit einer längeren Verweilzeit des Materials auf dem Rost, kann der Glühverlust der Feinaschen reduziert werden.

Die Werte des Abdampfrückstandes mit bis zu 20% weisen auf einen hohen Anteil an wasserlöslichen Stoffen in der Feinasche hin.

Blei weist ähnliche flüchtige Eigenschaften wie Cadmium oder Arsen auf und findet sich daher eher in den Feinaschen wieder. Eine Bilanzierung zeigt, dass zwischen 10 und 80% des durch den Brennstoff eingetragenen Bleis nicht in den Aschen wiedergefunden werden konnte. Dies deutet darauf hin, dass der Bleieintrag nur durch den Brennstoff erfolgte.

Ein Vergleich von Bleigehalten in der Asche und den zugehörigen Bleiwerten im Eluat zeigt, dass zwischen 0,3 und 1,3% des Asche-Bleigehaltes wasserlöslich ist und somit im Eluat wiedergefunden wird. Dieses lässt, anders als bei Chrom(VI), den Rückschluss zu, dass hohe Bleigehalte in der Asche gleichzeitig mit hohen Werten im Eluat einhergehen.

4.2.3.3 Spezielle Betrachtung des Chroms in den Verbrennungsrückständen

Bei den Feuerungsversuchen wurden Aschebilanzen erstellt, um den Übergang einzelner Elemente vom Brennstoff in die Asche verfolgen zu können. Für Chrom soll dieser Weg hier exemplarisch dargestellt werden. In Tabelle 9 sind die für die Bilanzierung der eingesetzten Brennstoffe wichtigen Daten dargestellt. Über den Chrom-Eintrag durch die Brennstoffe in die Feuerung, die gemessenen Aschemengen und deren Chromgehalte lässt sich ein Verhältnis zwischen realem und theoretischem Chromeintrag ermitteln. Dieses Verhältnis gibt an, ob die in der Asche nachgewiesene Chrom-Menge nur vom Brennstoff stammt oder ob ein zusätzlicher Eintrag über andere Pfade erfolgte.

Tabelle 9: Aschebilanzierung am Beispiel Chrom

Pos.		Nadelholz	Laubholz	Rinde	Straßen- begleitgrün	Pappelholz
1	Brennstoffmenge [kg/h] TS	44	51	35	46	43,5
2	Chrom im Brennstoff [mg/kg] TS	0,901	1,16	3,29	4,83	1,74
3	Bilanzzeitraum [h]	18	16	20	20	16
4	Eintrag Chrom [mg] Pos. 1*2*3	713,59	946,56	2303	4443,6	1221
5	Menge Grobasche [kg]	3	7,5	25	37	21
6	Menge Feinasche [kg]	0,43	0,39	0,45	0,452	0,42
7	Menge Flugasche [kg]	0,192	0,132	0,152	0,17	0,441
8	Chrom in Grobasche [mg/kg] Asche TS	243	33,4	62,9	135	15,5
9	Chrom in Feinasche [mg/kg] Asche TS	124	73	69,4	239	93
10	Chrom Eintragsmenge in Grobasche [mg] TS Pos. 5*8	729	250,5	1572,5	4995	325,5
11	Chrom Eintragsmenge in Feinasche [mg] TS Pos. 6*9	53,32	28,47	31,23	108,03	39,06
12	Abweichung des realen Chromeintrags durch den Brennstoff von der in den Aschen nachgewiesenen Chrommenge [%] Pos. (10+11)/4*100 -100	+ 9,6	- 70,5	- 30,4	+ 14,8	- 70
13	Aschegehalt im Brennstoff [%] TS	0,65	1,41	5,1	7,1	4,53
14	Theoretische Aschemenge [kg] TS Pos (1*3*13) / 100	5,15	11,51	35,7	65,32	31,5
15	Fehlende Aschemenge % TS Pos. (5+6+7) / 14 *100 -100	- 29,6	- 30,3	- 28,7	- 42,4	- 30,7

Tabelle 9 zeigt, dass bei Nadelholz und Straßenbegleitgrün der reale Chrom-Eintrag den theoretischen um 10-15% übersteigt. Bei den anderen Brennstoffen hingegen werden zwischen 30-70% weniger Chrom als theoretisch angenommen ausgetragen. Einen eindeutigen Hinweis auf andere Chromquellen als dem Brennstoff gibt es nicht. Wie bei der Versuchsdurchführung schon beschrieben, ist die Aschebilanzierung in einer praxisnahen Anlage mit einigen Problemen behaftet. Die mit dem Brennstoff eingebrachte Aschemenge wird durch die erfassbare Rost- und Feinaschemenge nicht vollständig erfasst. Mit Hilfe von Planfiltermessungen im Rauchgas nach dem Zyklonfilter ist die Flugaschenmenge bestimmt worden, jedoch war ein Chromnachweis wegen zu geringer Probenmengen nicht möglich. Ablagerungen von Aschen im Kessel und an Stellen, an denen das Rauchgas umgelenkt wird, sind nicht zu bilanzieren und fehlen dementsprechend in der Gesamtbilanz. Außerdem ist aufgrund einer ungenauen Bestimmung der zugeführten Brennstoffmenge die exakte Ermittlung der Gesamtbrennstoffzufuhr innerhalb des Bilanzzeitraums nicht möglich. Die Bilanzierung der Aschemenge erfolgt aus dem laufenden Betrieb heraus. Dies bedeutet, dass die Veränderung der Höhe des Brennstoffbettes sehr entscheidend für die Menge der anfallenden Asche sein kann. Baut sich innerhalb der Bilanzzeit ein sehr hohes Brennstoffbett auf, so fehlt ein Teil dieses Brennstoffes bzw. der daraus resultierenden Asche in der späteren Bilanz. Alle diese Faktoren führen dazu, dass bei den Bilanzen für die jeweilige Brennstoffasche etwa 30% der theoretisch anfallenden Menge fehlt.

In Abbildung 4 sind die Chromgehalte der Grobaschen und Grobascheeluate der verschiedenen

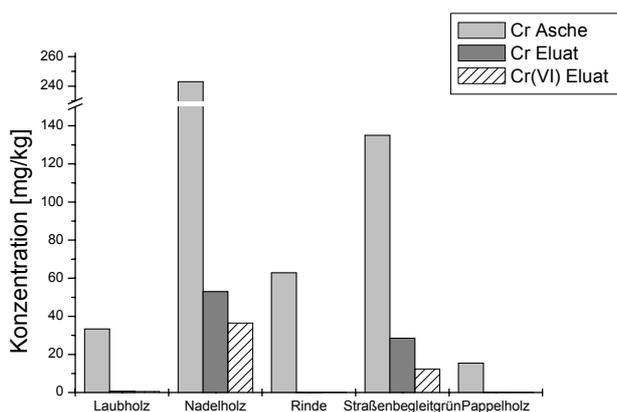


Abbildung 4: Verteilung der Chrom- und Chrom(VI)-Konzentrationen

Brennstoffe sowie die Chrom(VI)-Gehalte der Ascheeluate dargestellt. Es zeigt sich, dass je nach Brennstoff sehr unterschiedliche Chrommengen aus den Aschen eluierbar sind (siehe Tabelle 10). Im Eluat fällt auf, dass zwischen 43 und 74% der Chrommenge in Form von Chrom(VI) vorliegen. Dies bedeutet, dass aus der Chrom-Gesamtmenge in der Asche nicht auf den Chrom(VI)-Gehalt im Eluat geschlossen werden kann und nicht alles wasserlösliche Chrom als Chrom(VI) vorliegt.

Chrom(VI) ist wegen seiner toxischen und kanzerogenen Eigenschaften in seiner Wirkung auf Lebewesen und Ökosysteme als sehr bedenklich einzustufen /NIEDERBERGER et al (2002)/. Die Vermeidung der Bildung dieser Chromspezies hat daher bei der Verbrennung

hohe Priorität. Untersuchungen /BRILL & SCHLOTHMANN (2001)/ haben gezeigt, dass bei Rostfeuerungen die Oxidation des Chrom(III) zu Chrom(VI) noch auf dem Rost erfolgt und nicht etwa im Ascheaustragsbereich. Bei Temperaturen oberhalb von 500°C, genügender Verweilzeit und ausreichendem Sauerstoffangebot werden beim Abkühlen der Grobasche verstärkt Chrom(VI)-Verbindungen gebildet. Es sollte daher untersucht werden, ob ein gezielter Sauerstoffmangel bzw. Sauerstoffüberschuss auf dem Rost die Chrom(VI)-Bildung beeinflussen kann.

Tabelle 10: Verteilung von Chrom und Chrom(VI) auf Grobasche und Eluat

Anteil [%]	Laubholz	Nadelholz	Rinde	Straßen- begleitgrün	Pappelholz
Cr im Eluat an Cr in der Asche	2	22	0,3	21	1,3
Cr (VI) im Eluat an Cr im Eluat	74	69	59	43	60
Cr (VI) im Eluat an Cr in der Asche	1,5	15	0,2	9	0,8

4.3 Verbrennung eines bestimmten Brennstoffes unter variablen Feuerungsbedingungen

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Verbrennungsversuche zeigten, dass vor allem der Chrom(VI)-Gehalt im Eluat der Aschen erhöht sein kann. Daher wurde untersucht, ob der Chrom(VI)-Gehalt und auch andere Parameter, wie z.B. der Glühverlust, in den anfallenden Aschen durch Variation der Feuerungsbedingungen positiv beeinflusst werden können.

4.3.1 Versuchsdurchführung

Für diese Versuchsreihe sind an der Versuchsanlage die Parameter Feuerungsleistung, Primär- und Gesamtlambda variiert worden. Gesamtlambda beschreibt hierbei die für die Verbrennung insgesamt zur Verfügung stehende Luftmenge. Bei einem Wert größer eins wird der Feuerung mehr Luft zugegeben, als sie theoretisch zur Umsetzung des Brennstoffes benötigt. Diese überstöchiometrische Fahrweise ist vor allem bei Rostfeuerungsanlagen nötig, um einen vollständigen Ausbrand zu gewährleisten. Die Gesamtluftmenge teilt sich in Primär- und Sekundärluft auf. Der Wert für Primärlambda beschreibt dabei die Luftmenge, die über den Rost der Feuerung zur Verfügung gestellt wird. Zur Minderung von NO_x-Emissionen wird häufig versucht, die Luftmenge durch den Rost unterstöchiometrisch (Luftzahl Lambda <1) zu fahren und die restliche Luft dann als Sekundärluft in der Nachverbrennungszone zuzugeben.

Bei den Versuchen wurde deshalb darauf geachtet, das gesamte Spektrum an Luftverteilungsmöglichkeiten auszunutzen. Begrenzende Faktoren sind hierbei die minimalen bzw. maximalen Leistungen der angeschlossenen Verbrennungsluftgebläse. In Tabelle 11 ist die Matrix der durchgeführten Versuche dargestellt.

Tabelle 11: Parameter der Variationsversuche

	V 1	V 2	V 3	V 4	V 5	V 6	V 7	V 8
Feuerungsleistung [kW]	190	190	190	190	110	110	110	110
Luftüberschuss Primärzone λ_{Prim}	0,6	0,9	1,2	1,2	1,2	0,9	1,5	1,2
Luftüberschuss gesamt λ_{Ges}	2,2	2,2	2,2	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9

Bei den Versuchen V 1 – V 3 und V 5 – V 7 ist die Luftzufuhr durch den Rost (λ_{Prim}) für Voll- und Teillast bei konstantem Gesamtlambda im Rahmen des für diese Anlage technisch Möglichen variiert worden. Die Versuche V 4 und V 8 sollten Aufschluss über eine mögliche Abhängigkeit der Aschezusammensetzung vom Gesamtlambda geben.

Nach einer gründlichen Reinigung wurde die Anlage mit dem gewählten Brennstoff hochgefahren. In dieser Phase bildet sich ein für die Feuerungseinstellung typisches Temperatur- und Rauchgasprofil aus. Außerdem füllen sich dabei die vielfältigen Ablagerungsmöglichkeiten innerhalb der Anlage langsam mit Asche. In diese „Depots“ gelangt in der Startphase eine größere Aschemenge. Nach einigen Stunden sind diese Depots aufgefüllt, so dass dann ein Großteil der Aschen als Grob- oder Zyklonasche in den dafür vorgesehenen Auffangbehältern gefasst werden kann. Nach dieser Anfahrphase, die zu Beginn einer Versuchswoche ca. 18 Stunden dauerte, wurden die Zyklon- und Grobaschebehälter geleert und danach die eigentliche Versuchsphase begonnen. Je nach gewählter Feuerungsleistung dauerten die Versuche 12 bis 24 Stunden. Die Versuchsdauer wurde so festgelegt, dass die zu Analysen benötigten Aschen-Mindestmengen gewonnen werden konnten. Nach den Versuchen wurden die Aschebehälter gereinigt und die neuen Feuerungsbedingungen eingestellt. Nach 5 Stunden waren die typischen Temperatur- und Rauchgasbedingungen der jeweiligen Einstellung erreicht, sodass dann - nach nochmaliger Reinigung der Aschebehälter - mit der Aschensammlung für den neuen Versuch begonnen werden konnte. Versuchsbegleitend wurde an Messöffnung 1 (vgl. Abbildung 2), der Temperatur- und Rauchgasprofilverlauf über dem Brennstoffbett gemessen.

4.3.2 Brennstoffauswahl

Der für die Verbrennungsversuche mit variablen Feuerungsparametern einzusetzende Brennstoff wurde durch die Ergebnisse der vorhergehenden Versuche bestimmt. Nachdem in Nadelholzaschen-Eluaten die mit Abstand höchsten Chrom(VI)-Werte gefunden wurden, fiel die Brennstoffwahl für die weiterführenden Untersuchungen auf diese Holzart, da hiermit die größten Gehaltsunterschiede bei den Versuchen vermutet wurden. Da diese Messreihe ("neu") im Vergleich zu der vorigen Messreihe ("alt", s. Kapitel 4.2) im zeitlichen Abstand von 2 Monaten erfolgte, konnten keine identischen Nadelholzchargen eingesetzt werden. Die chemischen Analysedaten des verwendeten Brennstoffes sind in Tabelle 12 dargestellt.

Bei der Gegenüberstellung der Analysedaten des Nadelholzes aus vorigen Versuchen (alt) mit den in der Tabelle 12 dargestellten Werten (neu) fallen die deutlich höheren Gehalte des hier verwendeten Holzes an Blei, Chrom, Kupfer, Nickel und Zink auf. Diese höheren Werte lassen auch höhere Gehalte dieser Stoffe in den anfallenden Aschen vermuten.

Tabelle 13: Analysedaten von Grobaschen bei Vollastbetrieb im Vergleich mit verschiedenen Grenzwerten

Parameter	Düngemittelverordnung Entwurf Okt. 2002	Bioabfallverordnung	AbfKlärV	BodSchV (Feststoff ³⁾)	Versuch V 1 (s. Tab. 11)	Versuch V 2 (s. Tab. 11)	Versuch V 3 (s. Tab. 11)	Versuch V 4 (s. Tab. 11)
	Feststoff	mg/kg TS						
Blei	150	150	900	70	<1	<1	<1	1,85
Cadmium	1,5 ¹⁾	1,5	10	1	<0,05	0,173	0,31	0,31
Chrom		100	900	60	43,1	59,9	24,6	26,1
Chrom(VI)	2			-	6,05		3,54	2,34
Kupfer	70	100	800	40	171	175	132	
Nickel	80	50	200	50	171	158	83	103
Zink	1000	400	2500	150	14,5	50,1	51,6	76,2
Arsen	40				1,05	0,901	0,468	0,403
Quecksilber	1	1	8	0,5	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
AOX			500		< 50	<50	<50	<50
Extr. Lipoph. Stoffe [%] ²⁾				0,8 ²⁾	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCDD/F -TE [ng/kg]			100		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PCB			0,2	0,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PAK (16)				10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Glühverlust				5 ²⁾	1,29	6,06	13,22	9,83
Eluat	mg/l							
pH-Wert				5,5-13	12,94	13,04	12,83	12,73
Leitfähigkeit [mS/cm]				50000	11390	20800	21800	18320
TOC				100	4,3	6,2	5,3	4,1
Blei				1	<0,01	0,02	<0,01	0,01
Cadmium				0,1	0,0011	<2e-4	<2e-4	<2e-4
Chrom					0,58	1,52	0,57	0,46
Kupfer				5	0,002	<0,002	0,003	0,003
Nickel				1	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
Zink				5	<0,02	0,02	<0,02	<0,02
Arsen				0,5	<0,001	0,020	0,020	0,016
Quecksilber				0,02	<6e-4	<6e-4	<6e-4	<6e-4
Chrom(VI)				(0,1)*	0,52	1,35	0,45	0,38
Fluorid				25	0,14	0,27	0,24	0,19
Ammonium-N				200	0,09	0,06	0,07	0,06
AOX				1,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cyanide				0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Phenole				50	0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Abdampfrückstand [% TS]				6	3,88	7,81	8,16	7,36

*) Nach Änderung der Abfallablagerversordnung vom 24.07.02 kein Grenzwert mehr für Aschen aus Anlagen zur Verbrennung von Holz gemäß 1.BImSchV und gemäß Nr. 1.2 a) und 8.2 des Anhangs der 4. BImSchV.

- 1) Für naturbelassene Rinden 2 mg/kg TS; für Düngemittel ab 5% P₂O₅: 70 mg/kg P₂O₅
- 2) Grenzwert der AbfAbIV, Deponieklasse II (Hausmülldeponie)
- 3) aufgeführt sind die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff nach BBodSchV, Anhang 2, Abschnitt 4.1; die Vorsorgewerte für die Bodenart „Ton“ sind für Pb / Cd / Cr / Cu / Ni / Zn / Hg: 100 / 1,5 / 100 / 60 / 70 / 200 / 1, für „Sand“: 40 / 0,4 / 30 / 20 / 15 / 60 / 0,1; jeweils in mg/kg TS; Werte für PCB und PAK sind angegeben für Humusgehalt >8% nach BBodSchV, Anhang 2, Abs. 4.2; bei Humusgehalten ≤ 8%: 0,05 / 3 jeweils in mg/kg TS.

Bei sehr niedrigem Luftdurchsatz im Rostbereich (wie in Versuch V 1) wird ein minimaler Glühverlust erzielt. Die Steigerung des Luftdurchsatzes durch den Rost in den Versuchen V 2 – V 4 bewirkt nicht nur eine Erhöhung des Sauerstoffangebotes im Brennstoffbett, sondern auch, dass nicht vollständig ausgebrannte Partikel mit dem Luftstrom mitgerissen und in den Grobaschebehälter ausgetragen werden. Bei einem Vergleich der Eluatwerte der Grobaschen in Tabelle 13 wird deutlich, dass bei höherem Luftdurchsatz im Rostbereich neben dem Glühverlust auch die zu hohen Gehalte des Abdampfrückstandes und erwartungsgemäß die hohen Chrom(VI)-Werte (seit 27.07.02 kein Grenzwert mehr für Aschen aus Anlagen zur Holzverbrennung) die zulässigen Zuordnungswerte der Abfallablagereverordnung überschreiten.

Teillastversuche (V 5 – V 8) mit den gleichen Feuerungseinstellungen wie bei den zuvor besprochenen Versuchen (siehe Tabelle 27 und Tabelle 28) zeigen die gleichen Grobaschecharakteristiken wie die Vollastvariationen. Die Ergebnistabellen sind daher im Anhang dargestellt.

4.3.3.2 Feinaschen

In Tabelle 14 sind die Analyseergebnisse der Feinaschen für die Parametervariationen bei Vollastbetrieb dargestellt. Überschreitungen von Grenzwerten einzelner Verordnungen sind wie bei der Diskussion der Tabelle 13 entsprechend gekennzeichnet.

Teillastversuche (V 5 – V 8) mit den gleichen Feuerungseinstellungen wie bei den zuvor besprochenen Versuchen (siehe Tabelle 29 und Tabelle 30) zeigen die gleichen Grobaschecharakteristiken wie die Vollastvariationen. Die Ergebnistabellen sind daher im Anhang dargestellt.

Tabelle 14: Analysendaten von Feinaschen bei Volllastbetrieb im Vergleich mit verschiedenen Grenzwerten

Parameter	Düngemittelverordnung Entwurf Okt. 2002	Bioabfallverordnung	AbfKlarV	AbfAbfV, Deponieklasse II	BBodSchV (Feststoff) ³⁾	Versuch V 1 (s. Tab. 11)	Versuch V 2 (s. Tab. 11)	Versuch V 3 (s. Tab. 11)	Versuch V 4 (s. Tab. 11)
Feststoff	mg/kg								
Blei	150	150	900		70	364	234	211	180
Cadmium	1,5 ¹⁾	1,5	10		1	114	81,7	77,2	67,7
Chrom		100	900		60	103	66,1	52,5	46,7
Chrom(VI)	2					n.b.	2,32	4,18	0,563
Kupfer	70	100	800		40	162	198	204	178
Nickel	80	50	200		50	96,5	118	110	113
Zink	1000	400	2500		150	3424	2550	2223	2245
Arsen	40					5,55	7,96	2,82	2,42
Quecksilber	1	1	8		0,5	0,287	<0,07	<0,07	0,117
AOX			500			668	206	171	103
Extr. Lipoph. Stoffe [%]				0,8 ²⁾		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCDD/F –TE [ng/kg]			100			n.b.	133,3	77,8	64,7
PCB			0,2		0,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PAK (16)					10	8,91	9,58	3,75	290
Glühverlust				5 ²⁾		13,87	16,13	13,77	20,34
Eluat	mg/l								
pH-Wert				5,5-13		12,95	12,87	12,8	12,79
Leitfähigkeit [µS/cm]				50000		26400	25700	25200	25000
TOC				100		440	200	110	80
Blei				1		0,78	0,28	0,22	0,13
Cadmium				0,1		<2e-4	<2e-4	<2e-4	<2e-4
Chrom						0,038	0,038	0,013	0,031
Kupfer				5		0,31	0,13	0,054	0,007
Nickel				1		<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
Zink				5		8,46	3,86	1,34	1,15
Arsen				0,5		<0,002	0,003	<0,001	<0,002
Quecksilber				0,02		<12e-3	<12e-3	<6e-4	<12e-3
Chrom(VI)				(0,1)*		<0,005	0,021	<0,005	0,012
Fluorid				25		7,1	2,6	1,6	2,5
Ammonium-N				200		5,3	1,5	1,5	0,67
AOX				1,5		0,87	0,27	0,18	0,12
Cyanide				0,5		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Phenole				50		0,68	<0,05	<0,05	<0,10
Abdampfrückstand [% TS]				6		14,6	12,8	11,1	11,5

*) Nach Änderung der Abfallablagerversordnung vom 24.07.02 kein Grenzwert mehr für Aschen aus Anlagen zur Verbrennung von Holz gemäß 1.BImSchV und gemäß Nr. 1.2 a) und 8.2 des Anhangs der 4. BImSchV.

1) Für naturbelassene Rinden 2 mg/kg TS; für Düngemittel ab 5% P₂O₅: 70 mg/kg P₂O₅

2) Grenzwert der AbfAbfV, Deponieklasse II (Hausmülldeponie)

3) aufgeführt sind die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff nach BBodSchV, Anhang 2, Abschnitt 4.1; die Vorsorgewerte für die Bodenart „Ton“ sind für Pb / Cd / Cr / Cu / Ni / Zn / Hg: 100 / 1,5 / 100 / 60 / 70 / 200 / 1; für „Sand“: 40 / 0,4 / 30 / 20 / 15 / 60 / 0,1; jeweils in mg/kg TS; Werte für PCB und PAK angegeben für Humusgehalt >8% nach BBodSchV, Anhang 2, Abs. 4.2; bei Humusgehalten ≤ 8%: 0,05 / 3 jeweils in mg/kg TS.

4.3.3.3 Spezielle Betrachtung des Chroms in den Verbrennungsrückständen

Im Folgenden soll nun die mögliche Abhängigkeit der Chrom(VI)-Bildung im Eluat von den Feuerungsparametern dargestellt werden. Die Chrom(VI)-Gehalte der Eluate der Grobaschen liegen wie bei den vorhergegangenen Versuchen mit Nadelholz weit oberhalb des ehemaligen Grenzwertes der Abfallablagerungsverordnung. Das Niveau liegt mit 1,5 mg/l zwar deutlich unterhalb der vorigen Versuchsergebnisse, aber die zu hohen Chrom(VI)-Werte im Eluat sind für Nadelholz in dieser Anlage in gewissem Maße reproduzierbar.

Der Verlauf der Chrom(VI)-Gehalte der Grobasche-Eluate in Abhängigkeit vom eingestellten Luftüberschuss in der Primärzone der Feuerung und von der Anlagenleistung ist in Abbildung 5 dargestellt. Neben den Chrom(VI)-Werten sind im Diagramm die Feuerraumtemperaturen durch gestrichelte Linien und die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen als Trendlinien dargestellt. Nach unten zeigende Pfeile symbolisieren hierbei einen sehr geringen Sauerstoffgehalt (0-3% O₂), waagerechte Pfeile deuten einen Bereich von 4-12% O₂ an und nach oben zeigende Pfeile markieren Bereiche von mehr als 13% O₂. Bei Steigerung des Luftüberschusses in der Primärzone zeigt sich eine Zunahme des Chrom(VI)-Wertes im Eluat bei beiden Anlagenleistungen.

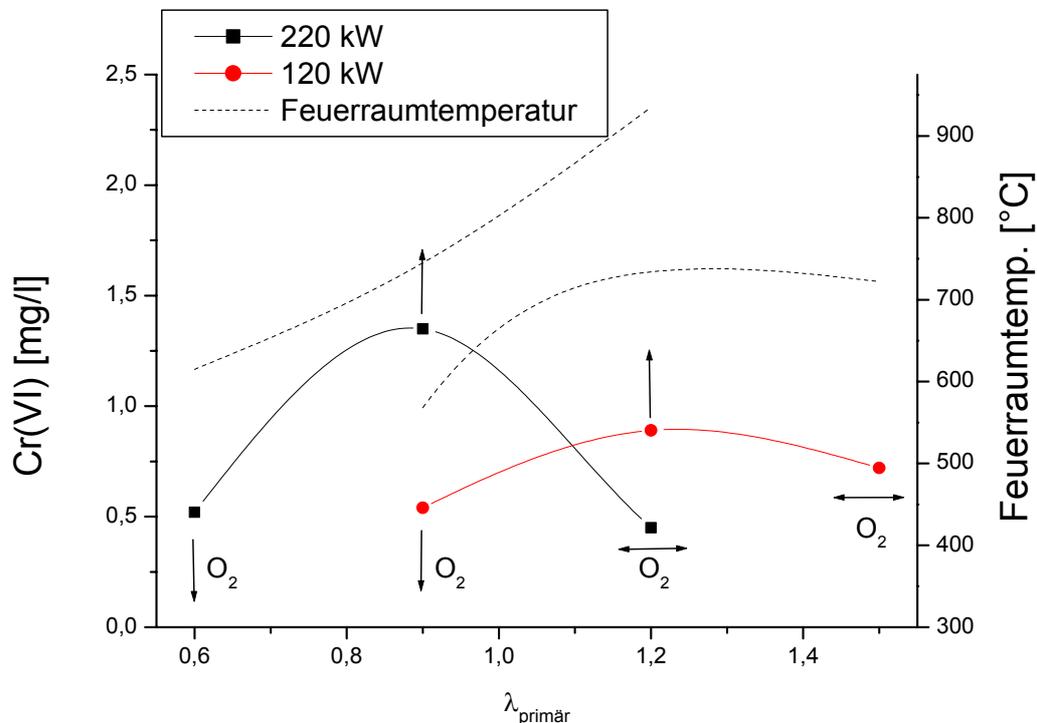


Abbildung 5: Chrom(VI)-Gehalte der Grobasche-Eluate in Abhängigkeit von $\lambda_{\text{Primär}}$ und von den Feuerraumbedingungen

Dieser Trend kehrt sich jedoch bei weiterer Luftzugabe im Rostbereich wieder um. Für die höchsten Raten an Primärluft werden wieder deutlich niedrigere Chrom(VI)-Gehalte als im mittleren Stufungsbereich gefunden.

Nach VESPER (1986) und HOLLEMAN & WIBERG (1985) bildet sich Chrom(VI) bei der Reaktion von Chrom(III)-Oxiden mit Alkali- oder Erdalkali-Oxiden und –Karbonaten (Chromatsynthese) unter Anwesenheit von Sauerstoff im Temperaturbereich von 300 bis 1200 °C.

Um den Einfluss der beiden Parameter kontrollieren zu können ist neben der Feuerraumtemperatur daher auch der Sauerstoffgehalt kurz oberhalb des Brennstoffbettes (vgl. Abbildung 2 Messpunkt1) gemessen worden. Sowohl bei einer Feuerungsleistung von 190 kW_{th} als auch von 110 kW_{th} liegen die Chrom(VI)-Werte bei den niedrigsten Primärluftzahlen um den Faktor 3 bzw. 1,5 unterhalb der jeweiligen Höchstwerte. Die ermittelten Sauerstoffgehalte liegen bei diesen Versuchen im Rahmen von 0-3%, die korrespondierenden Feuerraumtemperaturen zwischen 550 und 650°C. Diese Temperaturen sind nach der Theorie ausreichend hoch, um Chrom(VI) zu bilden, wobei der Sauerstoffgehalt hingegen als sehr gering erscheint. Im Vergleich dazu ist der Sauerstoffgehalt bei den mittleren Bereichen der gewählten Primärluftmenge mit gemessenen Werten von 13-17% recht hoch. Zusammen mit den gemessenen Temperaturen im Bereich von 700 bis 800°C ergeben sich daher deutlich höhere Chrom(VI)-Gehalte in der Grobasche als bei den Versuchen mit geringem Luftüberschuss in der Primärzone. Wird die Luftzufuhr im Rostbereich durch eine Erhöhung der Primärluftzahl weiter gesteigert, nehmen die gemessenen Feuerraumtemperaturen weiter zu. Sie liegen nun im Bereich von 700 bis 950°C. Der Sauerstoffgehalt an der gemessenen Stelle nimmt jedoch lokal leicht ab (4-13%). Dieser Sachverhalt lässt sich durch ein örtlich nicht konstantes Brennstoffbett erklären. Es wurde zwar versucht, die räumliche Ausdehnung des Brennstoffes in der Anlage über die Versuche möglichst konstant zu halten, jedoch ist zwischen den verschiedenen Versuchseinstellungen nicht immer von exakt gleichen Bedingungen an der räumlich fixierten Messstelle auszugehen. Die Tatsache, dass die Chrom(VI)-Werte in der Grobasche bei den höchsten Primärluftzahlen jedoch wieder sinken, ist vermutlich auf lokalen Sauerstoffmangel in den Abkühlzonen der Asche zurückzuführen.

Nach BRILL & SCHLOTHMANN (2001) findet die Chrom(VI)-Bildung erst in der Ausbrandzone bei der Abkühlung der Grobaschen und bei Temperaturen oberhalb 500°C statt. Um zu den für die Chrom(VI)-Bildung verantwortlichen Mechanismen belastbarere Aussagen machen zu können, sind Versuche im Labormaßstab unter genau definierten Umgebungsbedingungen notwendig. Als Ergebnisse der Verbrennungsversuche lässt sich jedenfalls feststellen, dass der Chrom(VI)-Gehalt in den Grobaschen durch Veränderung der feuerungstechnischen Einstellungen beeinflusst werden kann, jedoch sind beim Einsatz von Nadelholz in der verwendeten Anlage die einstigen Deponiezuordnungswerte nicht zu erreichen.

Bei den Feinaschen liegen die Chrom(VI)-Gehalte der Eluate deutlich unter dem einstigen Zuordnungswerten der Abfallablagerungsverordnung. In Abbildung 6 sind die Chrom(VI)-Gehalte der Fein- und Grobaschen der unterschiedlichen Feuerungsleistungsstufen dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die Gehalte in den Grobaschen deutlich über denen in der Feinasche liegen, unabhängig von der gefahrenen Feuerungsleistung und der Luftverteilung in der Brennkammer.

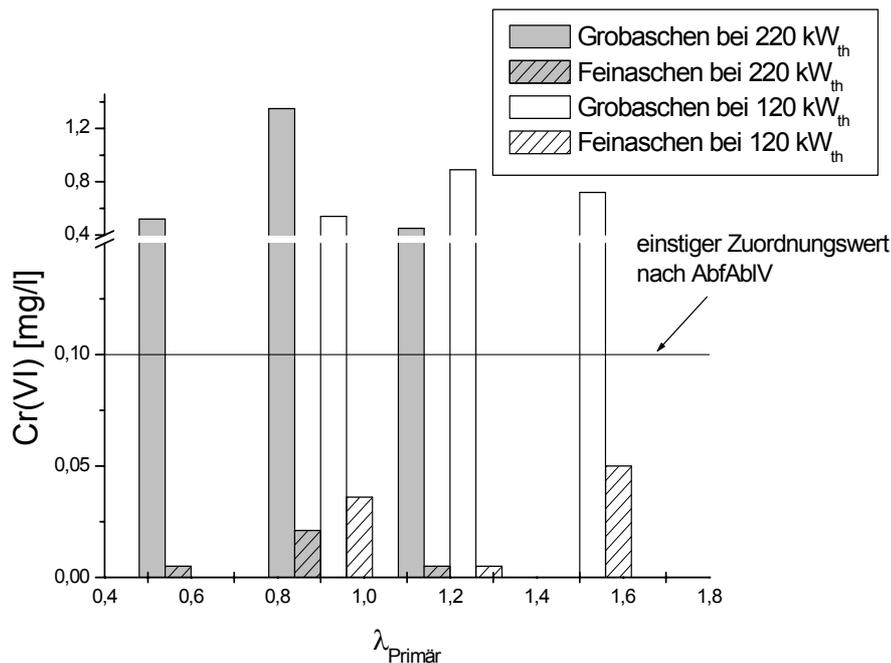


Abbildung 6: Chrom(VI)-Gehalte der Grob- und Feinaschen in Abhängigkeit von $\lambda_{\text{Primär}}$ und der Feuerungsleistung

Ein Vergleich der Verteilung der Chrom(VI)-Gehalte in Grob- und Feinasche mit den vorigen Versuchen beim Einsatz verschiedener Brennstoffe zeigt einen starken Trend für höhere Chrom(VI)-Gehalte in den Grobaschen als in den Feinaschen. Außer beim Pappelholz (Tabelle 10) liegen in den vorigen Versuchen alle Chrom(VI)-Gehalte der Grobaschen deutlich über denen der Feinasche.

Die Teillastversuche weisen ähnlich wie bei den Grobaschen die gleichen Tendenzen wie die Versuche unter Vollastbetrieb auf. Daher sind die Ergebnistabellen ebenfalls im Anhang dargestellt.

Ob sich die genannten Trends in den Praxisanlagen bestätigen und sich damit allgemeingültige Aussagen über die Chrom(VI)-Verteilung machen lassen, soll im folgenden Kapitel betrachtet werden.

4.4 Rückstände in Aschen ausgewählter Praxisanlagen

Um die Ergebnisse der Versuche an der 240 kW_{th}-Technikumsanlage des IVD verallgemeinern zu können, sind Brennstoff- und Ascheproben aus praktisch betriebenen Anlagen entnommen worden. Dabei wurde versucht, möglichst Anlagen mit ähnlichen Brennstoffen, wie sie in der Anlage des IVD bei den vorgenannten Versuchen eingesetzt wurden, zu beproben, wobei reine Monofractionen in Baden-Württemberg selten genutzt werden. Jedoch sollte ein möglicher Einfluss der Holzsorte auf die Aschezusammensetzung betrachtet werden.

4.4.1 Auswahl der Praxisanlagen

Die untersuchten Praxisanlagen sind den Anforderungen entsprechend zufällig aus dem in Baden-Württemberg bestehenden Anlagenpark ausgewählt worden und reichen von Rostfeuerungen mit einer thermischen Leistung von 0,2 MW zur Versorgung einer Wohnanlage bis zu einer 20 MW-Rostfeuerung zur Produktion von Strom und Wärme aus Altholz der Klasse A 2 gemäß Altholzverordnung. Die Anlagebetreiber haben sich bemüht, vor der Probennahme über mindestens 12 Stunden ausschließlich die vereinbarte Monocharge zu fahren. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die beprobten Brennstoffe und Aschefractionen im Zusammenhang stehen. In Tabelle 15 sind die Kenngrößen der beprobten Anlagen und die eingesetzten Brennstoffe dargestellt.

Tabelle 15: Untersuchte Praxisanlagen

Feuerungsart	Feuerungsleistung [MW _{th}]	Anfallende Aschefractionen	Brennstoff	Rauchgas Reinigung
Unterschubfeuerung	0,2	Grob- und Feinasche	Unbehandelte Resthölzer A1	Zyklon
Rostfeuerung	0,45	Misch- und Feinasche	Kommunales Häckselgut	Zyklon
Rostfeuerung	0,5	Grob- und Feinasche	Straßenbegleitgrün	Zyklon
Rostfeuerung	1,0	Grob- und Feinasche	Laubholz	Zyklon
Rostfeuerung	2 x 1,0	Grob- und Feinasche	Nadelholz	Zyklon
Rostfeuerung	3,0	Mischasche	Fichtenrinde	Zyklon
Rostfeuerung	8,0	Mischasche	Kiefernrinde	Zyklon
Rost-, Einblasfeuerung	11,0	Grob- und Feinasche	Unbehandelte Resthölzer A1	Zyklon + E-Filter
Rost-, Einblasfeuerung	20,0	Grob- und Feinasche	Althölzer A2	E-Filter

Typisch für holzbefeuerte Anlagen sind Rostfeuerungsanlagen. Daher sind zum größten Teil Anlagen dieser Bauart untersucht worden. Manche der dargestellten Anlagen führen die getrennt anfallenden Grob- und Feinaschen wieder zusammen, so dass eine Analyse der einzelnen Fraktionen nicht möglich war.

Nach Möglichkeit wurden die anfallenden Grob- und Feinaschen getrennt analysiert, wobei der Anteil der Grobasche jeweils ca. 90% der Gesamtaschenmenge betrug.

4.4.2 Eingesetzte Brennstoffe

Die Herkunft der in den Praxisanlagen eingesetzten Brennstoffe konnte nicht so genau wie bei den Verbrennungsversuchen des IVD bestimmt werden. In Tabelle 16 kann daher nur die Art und die Zusammensetzung der eingesetzten Hölzer dargestellt werden.

Tabelle 16: Qualitäten von in Praxisanlagen eingesetzten Brennstoffen

	Leistenholz (A1)	Nadelholz	Straßenbegleitgrün	Häckselgut	Rinde 1	Rinde 2	Laubholz	Altholzmischung (A2)	Altholz A1
	[mg/kg]								
Blei	<1	<1	<1	<1	1,04	3,83	2,18	100,42	<1
Cadmium	0,064	0,081	0,086	0,087	0,080	0,683	0,240	0,427	0,052
Chrom	0,760	0,593	0,718	3,60	0,799	0,823	0,761	16,25	4,69
Kupfer	1,80	0,787	120	5,48	3,55	3,71	3,23	13,92	2,19
Nickel	<1,0	<1,0	1,07	1,07	2,00	0,468	0,611	1,46	<1
Zink	6,20	60,5	18,8	26,7	54,2	21,3	19,6	225,52	2,59
Arsen	<0,25	0,299	5,69	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,47	<0,25
Quecksilber	<0,08	0,084	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
Chlorid	83	<50	<50	280	248	141	36,9	385,13	<50
Fluorid	<4	<4	6	<4	<4	<4	5,74	15,45	<4
Wasser [%]	7,52	48,9	37,8	59,7	43,4	51,7	44,9	18,1	27,6
Asche [%]	0,61	0,2	2,47	4,13	3,29	4,04	1,81	2,6	1,43
	[kJ/kg]								
Hu (roh)	16361	8399	10247	5829	9632	8180	9151	13959	12034
Hu (wf)	17890	18772	17957	18079	18890	19549	18581	17538	18399

Auffällig sind die extremen Kupfer- und Arsen-Konzentrationen im Straßenbegleitgrün. Außerdem weist das Häckselgut einen hohen Chromgehalt und das A 2 - Altholz hohe Blei- und Zinkgehalte auf.

4.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Wie in Kapitel 4.2, wird auch hier zwischen Grob- und Feinaschen unterschieden.

4.4.3.1 Grobaschen

In Tabelle 17 sind zur Bewertung der Grobaschen-Entsorgungsmöglichkeiten die Analyseergebnisse der Grobaschen aus den verschiedenen Praxisanlagen dargestellt. Bewertungskriterium für die Entsorgung sind neben der Abfallablagerungs-/Deponieverordnung die Bioabfall-, Bodenschutz- Düngemittel-, und die Klärschlammverordnung. Im linken Teil der Tabelle sind die Grenzwerte der jeweiligen Vorschriften aufgeführt, im rechten Teil die Analyseergebnisse. Überschreitungen der Grenzwerte nach Düngemittelverordnung sind durch weiße Schrift auf grauem Hintergrund markiert. Entsprechende Werte der Bioabfallverordnung sind dunkelgrau hinterlegt. Überschreitungen der Klärschlammverordnung sind in weißer Schrift, jedoch auf schwarzem Hintergrund, kenntlich gemacht. Zu hohe Schadstoffgehalte nach der Abfallablagerungs-/Deponieverordnung wurden grau hinterlegt und solche nach Bodenschutzverordnung fett markiert.

Vergleich der Messwerte für Grobaschen mit Grenzwerten verschiedener Verordnungen

Bioabfallverordnung

Mit Ausnahme der Rindengrobaschen liegen die Kupfergehalte aller Grobaschen oberhalb des zulässigen Grenzwertes der BioAbfV. Bei den Grobaschen aus unbehandelten Resthölzern wird außerdem auch der Nickelgrenzwert leicht überschritten.

Bodenschutzverordnung

Die Vorsorgewerte der Bodenschutzverordnung werden, wie auch schon bei den Grobaschen aus der Versuchsanlage, vor allem bei Kupfer von allen eingesetzten Brennstoffen (außer einer Rindenasche) übertroffen. Vereinzelt liegen die Werte für Nickel und Zink in den Laubholz-, Rinden-, A 1- und A 2 - Restholzgrobaschen zu hoch.

Tabelle 17: Analysedaten für Feststoffgehalte von Grobaschen aus Praxisanlagen im Vergleich mit verschiedenen Grenzwerten

Parameter	Düngemittel V. Entwurf Okt. 2002	Bioabfall verordnung	Klärschlamm verordnung	AbfAbIV Deponieklasse II	BBodSchV (Feststoff) ³⁾	Nadelholz	Laubholz	Rinde (Mischasche)	Rinde (Mischasche)	Straßenbegleitgrün	Häckselgut (Mischasche)	Unbehandeltes Restholz A1	Unbehandeltes Restholz A1	Behandeltes Restholz A2
	mg/kg TS													
Feststoff														
Blei	150	150	900		70	<0,5	5,67	5,14	7,46	12	15	<0,5	15,8	1059
Cadmium	1,5 ¹⁾	1,5	10		1	0,208	<0,05	1,22	0,174	0,732	0,852	0,359	1,06	0,331
Chrom		100	900		60	25,4	84,5	39,3	39,0	30	76,3	45,6	36,7	238
Chrom(VI)	2					1,29	10,2	<0,1	0,69	6,03	14,7	6,2	0,31	0,26
Kupfer	70	100	800		40	146	128	54,5	22	188	1175	145	86	603
Nickel	80	50	200		50	12,9	90,2	85,7	18,2	5,68	6,85	53,2	22,8	104
Zink	1000	400	2500		150	67,1	27,0	324	17,9	208	213	162	66,9	6684
Arsen	40					0,306	0,985	0,227	0,441	0,453	0,83	1,12	0,435	4,21
Quecksilber	1	1	8		0,5	<0,07	<0,07	0,087	<0,07	<0,07	0,109	0,086	<0,07	0,255
AOX			500			<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Extr. lipoph. Stoffe [%]				0,8 ²⁾			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCDD/F TE [ng/kg]			100	-		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PCB			0,2		0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
PAK (16)					10	<0,05	0,05	3,43	1,31	9,75	1,92	0,08	0,05	-
Glühverlust [%]				5 ²⁾		9,7	1,4	39,6	0,9	6,5	6,4	6,4	25,47	12,1
Eluat	mg/l													
pH-Wert				5,5-13		13,16	13,06	10,81	12,66	13,09	12,97	12,89	12,83	12,58
Leitfähigkeit [mS/cm]				50		50	13,3	1,8	4,4	28,2	22,1	24,3	11,31	9,8
TOC				100		7,8	4,2	350	2,3	47	45	7,2	8,5	17
Blei				1		<0,02	<0,02	0,011	0,01	0,018	0,033	0,012	<0,02	0,96
Cadmium				0,1		<2e-5	<2e-5	<2e-5	<2e-5	<2e-5	<2e-5	<2e-5	<2e-5	<2e-5
Chrom						0,1	0,11	0,077	0,026	0,221	0,2	0,04	0,009	0,021
Kupfer				5		<2e-3	<2e-3	0,17	<1e-3	0,015	0,035	0,002	0,002	0,012
Nickel				1		<6e-3	<6e-3	0,13	<6e-3	<6e-3	<6e-3	<6e-3	<6e-3	<6e-3
Zink				5		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,02	0,05	<0,02	0,15
Arsen				0,5		<1e-3	<1e-3	<1e-3	<1e-3	8e-3	<1e-3	<1e-3	<1e-3	<1e-3
Quecksilber				0,02		<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4
Chrom(VI)				(0,1) *		0,049	0,005	0,042	0,009	0,13	0,041	0,012	<5e-3	0,015
Fluorid				25		0,03	<0,02	0,05	0,04	0,10	0,2	0,08	0,02	0,37
Ammonium-N				200		0,24	0,08	0,18	0,04	0,57	1,9	0,03	0,09	0,12
AOX				1,5		<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,039	<0,01	<0,01	<0,01
Cyanide				0,5		<0,05	<0,05	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Phenole				50		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,1	0,1	<0,05	<0,05	<0,05
Abdampfrückstand [%]				6		14	3,46	1,91	1,01	26,3	6,32	7,23	13,9	2,28

*) Nach Änderung der Abfallablagerversordnung vom 24.07.02 kein Grenzwert mehr für Aschen aus Anlagen zur Verbrennung von Holz gemäß 1.BImSchV und gemäß Nr. 1.2 a) und 8.2 des Anhangs der 4. BImSchV.

- 1) Für naturbelassene Rinden 2 mg/kg TS; für Düngemittel ab 5% P₂O₅: 70 mg/kg P₂O₅
- 2) Grenzwert der AbfAbIV, Deponieklasse II (Hausmülldeponie)
- 3) aufgeführt sind die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff nach BBodSchV, Anhang 2, Abschnitt 4.1; die Vorsorgewerte für die Bodenart „Ton“ sind für Pb/Cd/Cr/Cu/Ni/Zn/Hg: 100/1,5/100/60/70/200/1; für „Sand“: 40/0,4/30/20/15/60/0,1, jeweils in mg/kgTS; Werte für PCB und PAK sind angegeben für Humusgehalt >8% nach BBodSchV, Anhang 2, Abs. 4.2; bei Humusgehalten ≤ 8%: 0,05 / 3 jeweils in mg/kg TS.

Düngemittelverordnung

Die zulässigen Werte der Düngemittelverordnung (Entwurf Oktober 2002) werden von den Chrom(VI)-Gehalten der Grobaschen aus der Verfeuerung von Laubholz, Straßenbegleitgrün, Häckselgut und unbehandeltem Restholz (A1) in den untersuchten Praxisanlagen überschritten. Auch der Nickelwert in den Grobaschen von Laubholz, Rinden und behandeltem Restholz bereitet Probleme. Bei den Grobaschen der anderen Brennstoffe werden die Grenzwerte der Düngemittelverordnung eingehalten.

In Tabelle 18 sind die Nährstoffgehalte der Grobaschen aufgelistet. Nach der Düngemittelverordnung müssen die als Dünger eingesetzten Stoffe sowohl unbedenkliche Schadstoffgehalte aufweisen als auch eine Düngewirkung entfalten. Der Nährstoffgehalt aller Grobaschen außer einer Rindenasche reicht für einen Einsatz als organisch-mineralische PK-Dünger aus. Eine der Rindengrobaschen könnte wegen ihres zu geringen Phosphatgehalts nur als Düngezuschlagstoff eingesetzt werden.

Tabelle 18: Nährstoffgehalte der Grobaschen aus den untersuchten Praxisanlagen

	Mindestgehalte für organisch-mineralische PK-Dünger	Leistenholz (A1)	Nadelholz	Straßenbegleitgrün	Häckselgut (Mischasche)	Rinde 1 (Mischasche)	Rinde 2 (Mischasche)	Laubholz	Altholzmischung (A2)	A1
K ₂ O	3	10,9	13,5	10,4	12,5	3,7	6,0	9,8	2,5	3,7
P ₂ O ₅	3	5,0	4,4	6,5	5,6	1,5	3,3	3,3	0,5	1,5
CaO	-	46,5	52,6	54,7	40,0	24,9	46,7	40,7	35,8	46,1
MgO	-	6,3	5,5	4,5	4,4	1,3	4,3	4,2	2,5	2,8
Na ₂ O	-	0,5	0,4	0,3	1,0	0,6	0,6	0,6	1,6	0,4

Abfallklärslammverordnung

Die Blei- und Zinkgehalte der Grobaschen aus der Verbrennung von A 2 - Restholz überschreiten die zulässigen Grenzwerte der Klärschlammverordnung. In der Häckselgutgrobasche sind sehr hohe Kupferwerte nachgewiesen worden, was auf den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln an den jeweiligen Herkunftsorten schließen lässt.

Abfallablagerungs-/Deponieverordnung

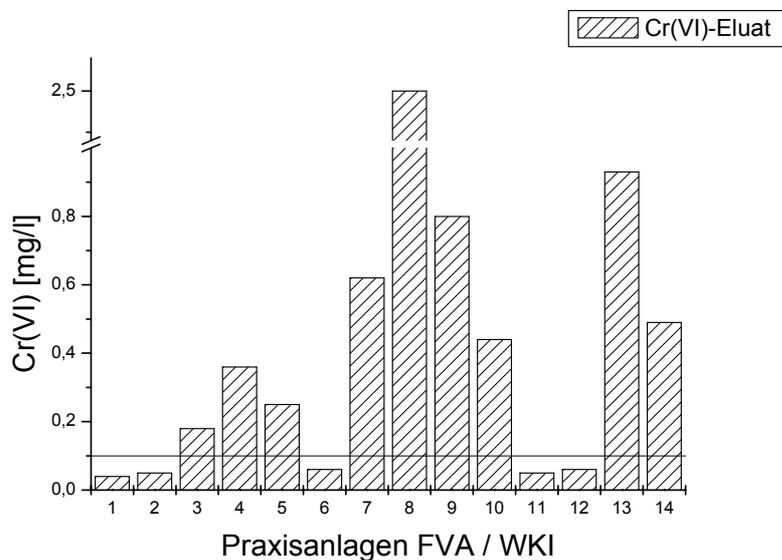
Vor allem die zu hohen Werte bei Glühverlust, pH-Wert und Abdampfrückstand in den meisten Grobaschen würden eine Ablagerung auf Deponien der Klasse II nicht erlauben. Ein zu hoher Glühverlust der Grobasche kann jedoch häufig durch Verbrennungsanlagen spezifische Optimierungen auf ein Niveau unterhalb des Ablagerungs-Zuordnungswertes gebracht werden.

Der für Grobaschen typisch hohe pH-Wert zwischen 12,0 und 13,2 beruht auf hohen Oxid- und Hydroxid-Anteilen der Elemente Calcium, Kalium, Magnesium und Natrium. Der hohe Abdampfrückstand in Nadelholz-, Straßenbegleitgrün-, Häckselgut- und Verbrennungsgrobaschen von unbehandeltem Restholz deutet auf einen hohen Salzgehalt in diesen Verbrennungsrückständen hin. Der einstige Chrom(VI)-Deponiezuordnungswert bei den untersuchten Anlagen nur in der Grobasche aus der Verfeuerung von Straßenbegleitgrün überschritten. Bei allen anderen Anlagen und Brennstoffen liegen die Werte deutlich unterhalb des alten Deponiezuordnungswertes.

Literaturangaben zu Cr(VI)-Werten in Aschen aus Praxisanlagen

Die bereits genannten Verbrennungsversuche der FVA Freiburg /NIEDERBERGER ET. AL 2002/ und des Wilhelm-Klauditz-Instituts (WKI), Braunschweig /SCHULZE 2002/ mit naturbelassenem Brennholz in Praxisanlagen haben bis zu 30-fache Überschreitungen der alten Chrom(VI)-Deponiezuordnungswerte erbracht (vgl. Abbildung 7). Rückschlüsse auf Einflüsse der damals eingesetzten Brennstoffqualitäten oder der Anlagen auf die Chrom(VI)-Bildung in den Aschen lassen sich leider nicht mehr ziehen.

Bei Aschen aus der Verbrennung naturbelassener Hölzer in verschiedenen anderen Praxisanlagen wird der alte Deponiezuordnungswert für Chrom(VI) ebenfalls bis zum Faktor 25



überschritten. Es gibt jedoch auch Anlagen, deren Aschen-Schadstoffgehalte weit unterhalb der Ablagerungstoleranzwerte bleiben.

Die Gesamtbetrachtung der in den vorgenannten und in den von der FVA und dem WKI durchgeführten Untersuchungen macht deutlich, dass beim Einsatz von naturbelassenem Holz durchaus mit kritischen Cr(VI)-Werten im Ascheneluat gerechnet werden muss.

Abbildung 7: Chrom(VI) Gehalte in Eluaten von Aschen aus Praxisanlagen

4.4.3.2 Feinasche

In Tabelle 19 sind die Analyseergebnisse der Feinaschen aus verschiedenen Praxisanlagen dargestellt. Bewertungskriterium für die Entsorgung sind neben der Abfallablagerungs-/ Deponieverordnung die Bioabfall-, Bodenschutz- Düngemittel-, und die Klärschlammverordnung. Im linken Teil der Tabelle sind die Grenzwerte der jeweiligen Vorschriften aufgeführt im rechten Teil die Analyseergebnisse. Überschreitung der Grenzwerte der Düngemittelverordnung sind durch weiße Schrift auf grauen Hintergrund markiert. Entsprechende Werte der Bioabfallverordnung sind dunkelgrau hinterlegt. Überschreitungen der Klärschlammverordnung sind ebenfalls in weißer Schrift, jedoch auf schwarzem Hintergrund kenntlich gemacht. Zu hohe Schadstoffgehalte nach der Abfallablagerungs-/ Deponieverordnung wurden grau hinterlegt und solche nach Bodenschutzverordnung fett markiert.

Tabelle 19: Analysedaten der Feststoffgehalte von Feinaschen aus Praxisanlagen im Vergleich mit verschiedenen Grenzwerten

Parameter	DüngemittelV. Entwurf Okt. 2002	Bioabfallverordnung	Klärschlamm- verordnung	AbfAbIV Deponieklasse II	BBodSchV (Feststoff) ³⁾	Nadelholz	Laubholz	Straßenbegleitgrün	Häckselgut	Unbehandeltes Restholz A1	Unbehandeltes Restholz A1	Behandeltes Restholz A2
Feststoff	mg/kg TS											
Blei	150	150	900		70	7,66	385	134	89	-	166	6980
Cadmium	1,5 ¹⁾	1,5	10		1	0,824	36,8	1,00	0,92	-	12,2	71,2
Chrom		100	900		60	9,69	59,2	16,6	59,3	-	19,7	466
Chrom(VI)	2					1,68	9,43	0,26	1,63	-	5,85	2,26
Kupfer	70	100	800		40	152	185	171	105	-	287	482
Nickel	80	50	200		50	12,1	64,0	5,55	5,75	-	50	117
Zink	1000	400	2500		150	856	2280	2700	673	-	1001	37753
Arsen	40					0,707	11,3	1,40	1,6	-	1,25	1,13
Quecksilber	1	1	8		0,5	0,075	<0,07	0,09	0,185	-	<0,07	5,27
AOX			500			<50	<50	82	69	68	<50	<50
Extr. lipoph. Stoffe				0,8 ²⁾		0,8 ³⁾	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCDD/F -TE [ng/kg]			100			<1	4,5	54	<1	-	<1	28,4
PCB			0,2		0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	-	<0,02	<0,02
PAK (16)					10	<0,05	3,86	401	11,9	-	10,7	0,32
Glühverlust				5 ²⁾		21,1	10,8	17,0	18,4	46,6	21,68	19,1
Eluat	mg/l											
pH-Wert				5,5-13		12,96	13,31	13,02	12,57	12,87	13,59	11,6
Leitfähigkeit [mS/cm]				50		24,8	48,1	42,2	14,5	27,4	105,3	24,1
TOC				100		160	4,8	470	120	60	24	<3
Blei				1		<0,02	0,96	0,519	<0,02	0,019	0,34	1,72
Cadmium				0,1		<2e-5	<2e-5	<2e-5	<2e-5	<2e-5	<2e-5	<2e-5
Chrom						0,095	0,96	0,118	0,114	0,79	3,96	1,16
Kupfer				5		0,009	0,014	0,182	0,015	0,005	0,005	0,002
Nickel				1		<6e-3	<6e-3	<6e-3	<6e-3	<6e-3	0,017	<6e-3
Zink				5		0,05	5,16	10,5	0,03	1,02	0,47	0,27
Arsen				0,5		<1e-3	0,002	12e-4	<1e-3	<1e-3	0,008	0,005
Quecksilber				0,02		<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4	<3e-4
Chrom(VI)				(0,1)*		0,069	0,800	0,030	0,039	0,75	3,22	0,92
Fluorid				25		0,11	7,2	3,2	1,3	2,0	1,6	2,5
Ammonium-N				200		0,74	0,07	18	21	1,1	0,13	0,18
AOX				1,5		0,052	0,13	0,32	0,044	0,29	0,28	1,0
Cyanide				0,5		<0,05	<0,05	0,06	<0,05	-	<0,05	-
Phenole				50		<0,05	<0,05	0,6	0,05	-	<0,05	-
Abdampfrückstand [%]				6		-	27,4	6,03	6,97	2,84	8,36	16,2

*) Nach Änderung der Abfallablagerversordnung vom 24.07.02 kein Grenzwert mehr für Aschen aus Anlagen zur Verbrennung von Holz gemäß 1.BImSchV und gemäß Nr. 1.2 a) und 8.2 des Anhangs der 4. BImSchV.

1) Für naturbelassene Rinden 2 mg/kg TS; für Düngemittel ab 5% P₂O₅: 70 mg/kg P₂O₅

2) Grenzwert der AbfAbIV, Deponieklasse II (Hausmülldeponie)

3) aufgeführt sind die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff nach BBodSchV, Anhang 2, Abschnitt 4.1; die Vorsorgewerte für die Bodenart „Ton“ sind für Pb / Cd / Cr / Cu / Ni / Zn / Hg: 100 / 1,5 / 100 / 60 / 70 / 200 / 1; für „Sand“: 40 / 0,4 / 30 / 20 / 15 / 60 / 0,1; jeweils in mg/kg TS; Werte für PCB und PAK sind angegeben für Humusgehalt >8% nach BBodSchV, Anhang 2, Abs. 4.2; bei Humusgehalten ≤ 8%: 0,05 / 3 jeweils in mg/kg TS.

Bioabfallverordnung

Bei den Feinaschen aller eingesetzter Brennstoffe sind die Grenzwerte für Kupfer und Zink, bei Laubholz außerdem für Nickel überschritten.

Bodenschutzverordnung

Die Feinaschen aller eingesetzten Brennstoffe überschreiten die Grenzwerte der Bodenschutzverordnung für Kupfer, Zink und Blei. Außerdem werden, mit Ausnahme von Nadelholz und Häckselgut, die erlaubten Werte für Cadmium überschritten.

Düngemittelverordnung

Eine Verwertung als Düngemittel wäre nur bei Nadelholz- und Häckselgutaschen möglich. Beim Einsatz aller anderen Holzaschen werden die zulässigen Grenzwerte zum Teil erheblich überschritten. Nach dem Entwurf der Düngemittelverordnung sind Feinaschen als Dünger nicht zugelassen, so dass auch die Nadelholz- und Häckselgutaschen keiner solchen Verwertung zugeführt werden könnten.

Abfallklärschlammverordnung

Nach der Klärschlammverordnung könnten Nadelholz- und Häckselgutaschen einer Verwertung zugeführt werden. Alle anderen Feinaschen überschreiten die vorgeschriebenen Grenzwerte für Blei, Cadmium oder Zink.

Abfallablagerungs-/Deponieverordnung

Ähnlich wie bei den Grobaschen zeigt sich, dass vor allem der Glühverlust, Abdampfrückstand, pH-Wert und der Chrom(VI)-Gehalt im Eluat (nach den alten Grenzwerten für Chrom(VI)) der Feinaschen Probleme bereiten. Einhergehend mit sehr hohen Glühverlusten liegen bei vielen Feinaschen die TOC-Werte weit oberhalb der zulässigen Grenzwerte. Beim eingesetzten Restholz der Klasse A 2 fallen auch die zu hohen Bleigehalte in den Feinaschen auf.

Wie sich schon bei den Versuchen mit den verschiedenen Brennstoffen in der Versuchsanlage des IVD gezeigt hat, müssen daher für die anfallenden Feinaschen andere Entsorgungswege gefunden werden.

4.4.3.3 Spezielle Betrachtung des Chroms in den Verbrennungsrückständen

Im Folgenden werden der Übergang des Chroms aus dem Brennstoff in die Asche und ins Eluat untersucht, um eventuelle Zusammenhänge zwischen den Brennstoffeigenschaften und dem Chromanfall in den Aschen aufzuzeigen.

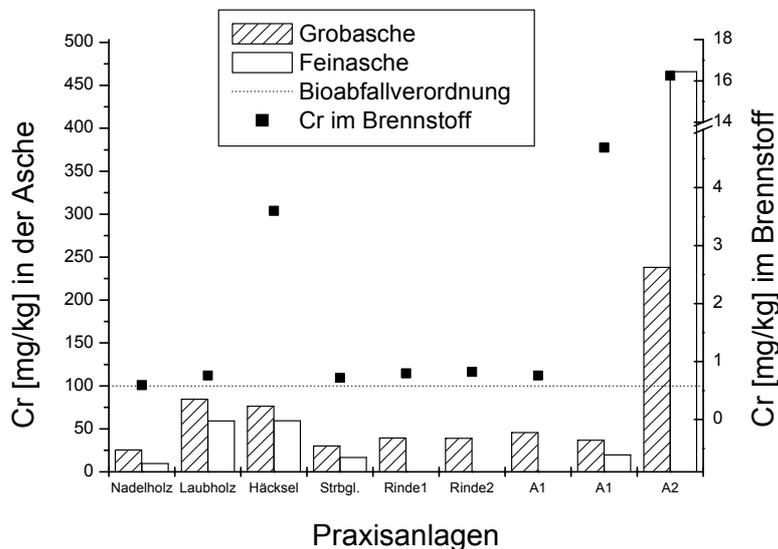


Abbildung 8: Chromgehalte in Asche und Brennstoff

und bei A1-Holz etwa 4,7 mg/kg. Die Chrom-Konzentrationen der zuzuordnenden Brennstoffaschen schwanken hingegen sehr stark. Der Chromgehalt der Feinaschen liegt meist unterhalb dem der Grobaschen. Eine Ausnahme bildet hier eine altholzgefeuerte 20 MW-Anlage. Außer dem eingesetzten Brennstoff unterscheidet sich diese Anlage von den anderen dadurch, dass sie den Feinstaub nicht durch einen Zyklon, sondern durch einen E-Filter abscheidet.

Um einen eventuellen Zusammenhang von Chromkonzentrationen in den Brennstoffen und den zugehörigen Aschen aufzeigen zu können, muss der Aschegehalt des jeweiligen Brennstoffes mit in Betracht gezogen werden. Zur Darstellung der Zusammenhänge wird die dimensionslose

Brennstoff-Asche-Kennzahl

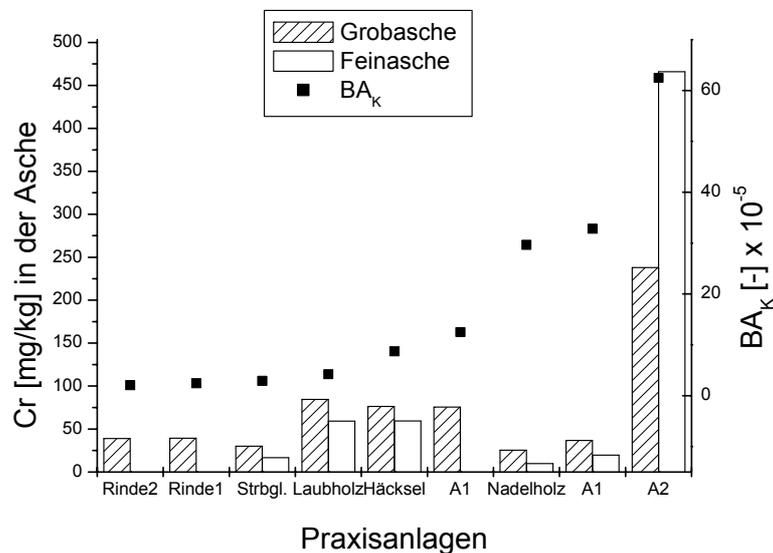
$$BA_K [-] = \text{Brennstoffgehalt [\%]} / \text{Aschegehalt [\%]}$$

eingeführt.

In Abbildung 9 sind die Chromgehalte der Aschen in Abhängigkeit von der Brennstoff-Asche-Kennzahl für die jeweiligen Anlagen aufgetragen. Ein Anstieg der BA_K führt, außer bei Nadelholz und einem A1-Holz, zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Zunahme der jeweiligen Chrom-Konzentrationen in der Grobasche. Für die Feinaschen zeigt sich derselbe

In Abbildung 8 sind die Chromanteile der Grob- und Feinaschen aus den jeweils untersuchten Anlagen und die zugehörigen Chromgehalte der Brennstoffe dargestellt. Es zeigt sich, dass die Chromgehalte beim Großteil der eingesetzten Brennstoffe im Bereich von 1 mg/kg liegen. Abweichend davon beträgt der Chromwert bei A2-Holz etwa 16 mg/kg, bei Häckselgut etwa 4 mg/kg

Trend, wobei für die Rinden nur Mischaschen zur Verfügung standen und somit die Datengrundlage etwas eingeschränkter ist.



Es zeigt sich somit, dass die Chrom-Konzentration in der Asche, außer bei Nadel- und A 1 - Holz, abhängig vom Chrom- und Aschegehalt des jeweils eingesetzten Brennstoffes zu sein scheint.

Abbildung 9: Abhängigkeit des Aschen-Chromgehaltes von der Brennstoff-Asche-Kennzahl BA_K

In Abbildung 10 sind die Chrom- und die Chrom(VI)-Gehalte der Eluate von Grobaschen aus den untersuchten Praxisanlagen dargestellt. Der alte Deponiezuordnungswert für Chrom(VI) wird bei diesen Anlagen nur bei Straßenbegleitgrünaschen überschritten. Für die anderen Brennstoffaschen liegen die Werte weit unterhalb dieser Grenze.

Ein Vergleich der Chrom(VI)-Werte mit den Gesamtchromgehalten im Eluat zeigt, dass bei vielen Bestimmungen der Chrom(VI)-Anteil am Gesamtchrom bei ca. 50% liegt. Untersuchungen von SCHULZE 2002 und BRILL 2000 weisen für Aschen aus Althölzern jedoch auf einen Chrom(VI)-Mindestanteil am Gesamtchromgehalt des Eluats von über 90% hin. Im Rahmen der durchgeführten Qualitätssicherung der Chrom(VI)-Bestimmung (siehe Analysemethodik) konnte eine Erklärung für diese Diskrepanz jedoch nicht gefunden werden. In weiteren Untersuchungen wird versucht, eine Begründung für diesen Sachverhalt zu finden, bzw. zu klären, ob anderen Ascheinhaltsstoffe einen Einfluss auf das Chrom-Elutionsverhalten haben können.

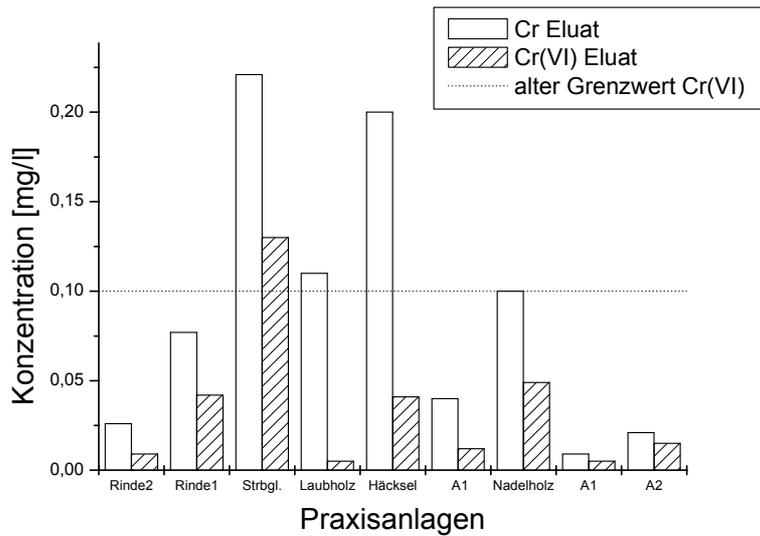


Abbildung 10: Gesamtkrom und Chrom(VI) Werte im Grobascheeluat

BA_K zu erkennen (außer bei Rinde und A 1 - Holz). Für die untersuchten Anlagen bedeutet dies, dass bei im Verhältnis zum Aschegehalt steigendem Angebot an Chrom im Brennstoff die

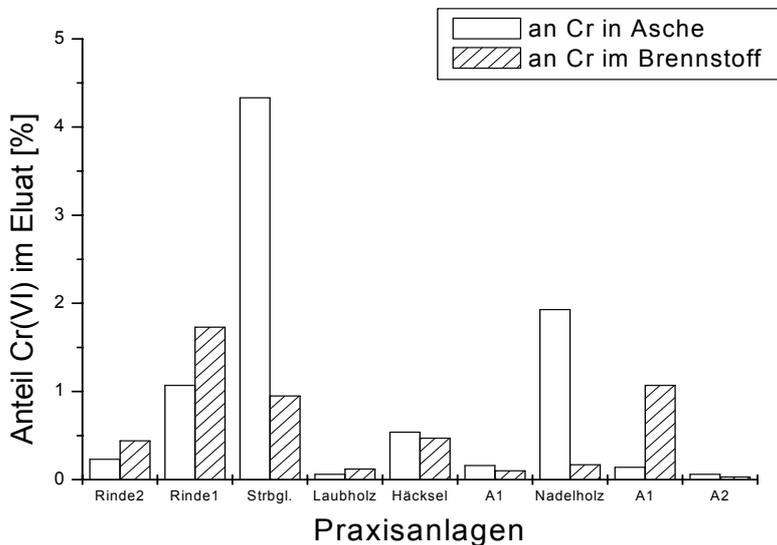


Abbildung 11: Anteile von Chrom(VI) am Chrom in den Aschen und Brennstoffen

dieser Abbildung nicht zu erkennen.

Zur Klärung weiterer Zusammenhänge zwischen den Chromgehalten der Brennstoffe, Grobaschen und Eluate ist in Abbildung 11 der Chrom(VI)-Anteil im Eluat am Gesamt-Chromgehalt im Brennstoff und in der Grobasche dargestellt.

Der Anteil von Chrom(VI) im Eluat am Chrom im Brennstoff liegt zwischen 0,1 und 2%. Hierbei ist eine leichte Tendenz zur Abnahme des Anteils an Chrom(VI) mit steigender

Umsetzung zu Chrom(VI) in den Eluaten abnimmt. Daher ist ein hoher Chromgehalt im Brennstoff nicht sofort gleichzusetzen mit hohen Chrom(VI)- Gehalten in den Eluaten der Aschen. Der Anteil von Chrom(VI) am Chromgehalt in der Grobasche verläuft zwischen 0,1 und 4% und ist somit wie beim Chrom-Gehalt im Brennstoff als sehr niedrig einzustufen. Ein einheitlicher Trend ist in

Nach der Düngemittelverordnung muss beim Einsatz von Aschen als Dünger der Chrom(VI)-Gehalt im Feststoff bestimmt werden. Zur Zeit kommt hierfür nur die Bestimmung nach DIN 19734 in Frage. Diese Norm beschreibt die Bestimmung des unter definierten Bedingungen extrahierbaren Chrom(VI)- Gehaltes in Böden.

In Abbildung 12 sind die Chrom(VI)-Gehalte nach DIN 19734 in Grobaschen für die einzelnen Anlagen dargestellt. Bei Laubholz-, Straßenbegleitgrün-, Häckselgut- und A1-Holzaschen werden die Grenzwerte der Düngemittelverordnung zum Teil deutlich überschritten. Ein Einsatz als Dünger oder Düngezuschlagstoff ist daher für diese Holzaschen nicht möglich. Um einen möglichen Zusammenhang zwischen den Chrom(VI)-Werten im Eluat und denen in der Asche aufzuzeigen sind in der Abbildung ebenfalls die Anteile der Eluatwerte am Aschewert dargestellt. Die Anteile liegen hierbei zwischen 1 und 100% und zeigen somit ein sehr uneinheitliches Bild. Es zeigt sich jedoch, dass mit steigendem Chrom(VI)-Gehalt in der Asche der Anteil des Chrom(VI)-Gehaltes im Eluat am Chrom(VI)-Gehalt in der Asche abnimmt. D.h. vom Chrom(VI)-Gehalt in der Asche können keine Rückschlüsse auf den Gehalt im Eluat gezogen werden und umgekehrt. Es zeigt sich jedoch die Tendenz, dass bei hohen Chrom(VI)-Gehalten in der Asche eher niedrige Werte im Eluat gefunden werden.

Vielfach ist die Frage diskutiert worden, ob bei Verwendung von naturbelassenen Biomassen hohe Gehalte an Schwermetallen in den Aschen möglich sind oder diese auf eine Kontamination mit Materialien der Verbrennungsanlage (Ausmauerung etc.) zurückzuführen sind.

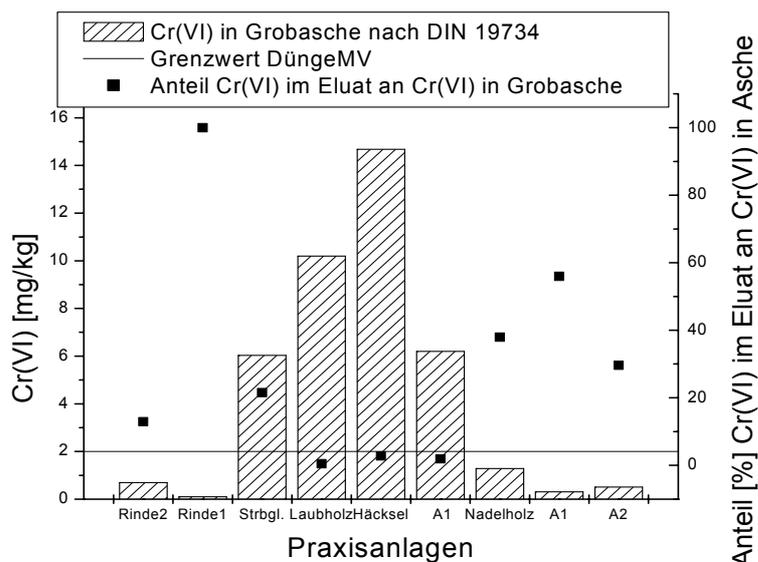


Abbildung 12: Chrom(VI)-Gehalte in Grobaschen nach DIN 19734

In Abbildung 13 ist die Aufkonzentration von Chrom in der Asche dargestellt. Bei einem Wert von 100% wird alles im Brennstoff enthaltene Chrom in der Asche wiedergefunden. Werte oberhalb von 100% deuten auf einen Eintrag und solche unterhalb 100% auf einen „Verlust“ von Chrom hin. Diese berechneten Daten sind rein theoretisch und können die Realität aufgrund fehlender Angaben über Randbedingungen nicht exakt

wiedergeben. Die in Abbildung 13 dargestellten Werte spiegeln dies auch dementsprechend wieder.

Beim Einsatz von Straßenbegleitgrün und Häckselgut in 0,5 MW-Rostfeuerungsanlagen werden fast 100% des in die Feuerung gebrachten Chroms in der Asche wiedergefunden.

Die Verwendung von Nadelholz (2x) und Holz der Klassen A 1 (2x) und A 2 führt mitunter zu starken „Verlusten“ an Chrom. Mögliche Orte für Aschenablagerungen in der Verbrennungsanlage sind vor allem der Kessel und Anlagenbauteile, an denen flüchtige Chrompartikel kondensieren können.

Die mit Rinde und Laubholz betriebenen Anlagen weisen hingegen höhere Gehalte an Chrom in der Asche auf, als durch den Brennstoff eingetragen werden. Ursache hierfür kann ein vielfältiger Fremdeintrag sein. Zu beachten ist jedoch, dass vor allem bei der Rindenverbrennung Mischaschen betrachtet wurden, wobei separat anfallende Grob- und Feinasche extern wieder zusammengeführt wurde. Hierbei kann das ursprüngliche Verhältnis von Grob- zu Feinasche verändert werden und somit zu falschen Konzentrationsangaben in der Gesamtasche führen.

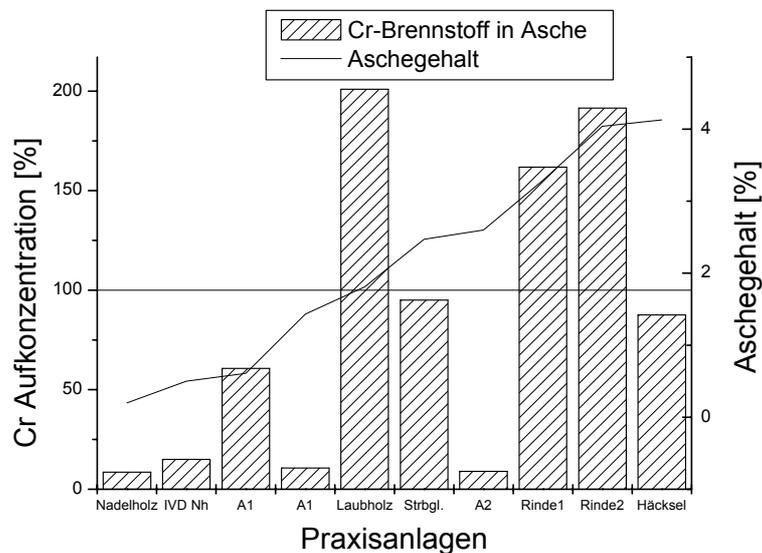
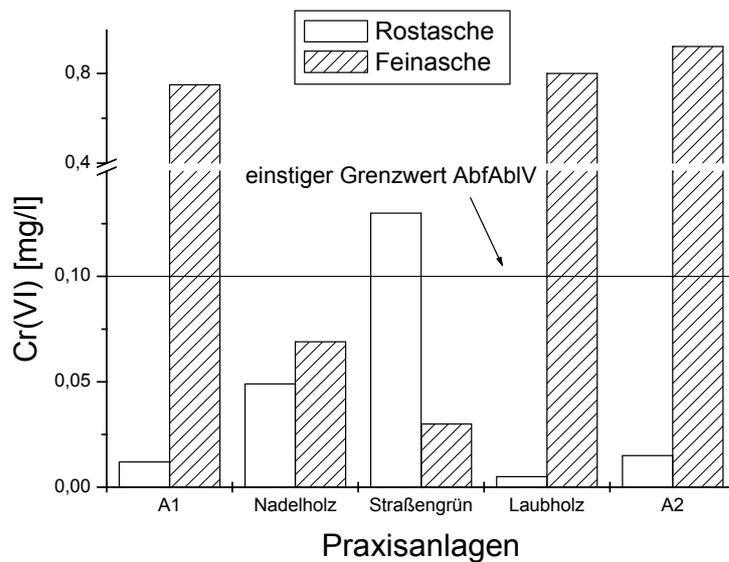


Abbildung 13: Wiederfindungsraten von Chrom in den Grobaschen

In Abbildung 13 ist zusätzlich der in der Anlage des IVD für Nadelholz gefundene Wert eingetragen. Auch hier werden nur ca. 15% des mit dem Brennstoff zugeführten Chroms in der Asche wiedergefunden. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte nicht geklärt werden, ob diese stark differierenden Wiederfindungsraten nun anlagen- und/oder brennstoffspezifisch sind.

In den vorigen Kapiteln ist das Verhältnis der Chrom(VI)-Gehalte in der Grobasche zu denen in der Feinasche diskutiert worden. Für die Praxisanlagen ergibt sich hier, wie Abbildung 14 verdeutlicht, ein etwas anderes Bild; hier liegen die Gehalte der Feinaschen häufig deutlich oberhalb denen der Grobaschen.



Ein ähnliches Verhalten konnte von BRILL & SCHLOTHMANN (1998) und SCHULZE (2001) beobachtet werden. Da in verschiedenen Typen der Praxisanlagen zum Teil gleiche Brennstoffsorten eingesetzt wurden, scheint die Verteilung der Chrom(VI)-Gehalte auf die verschiedenen Aschefractionen von der Feuerungsart und der Anlagenleistungsgröße und nicht vom Brennstoff abhängig zu sein.

Abbildung 14: Verhältnis der Chrom(VI)-Gehalte von Grob- und Feinaschen in Praxisanlagen

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die zunehmende thermische Nutzung naturbelassener Hölzer führt zwangsläufig zur Frage nach einer ordnungsgemäßen und umweltverträglichen Entsorgung der anfallenden Aschen. In diesem Forschungsvorhaben wurden daher einige der typischen naturbelassenen Hölzer in einer praxisüblichen Rostfeuerungsversuchsanlage verbrannt und die Inhaltsstoffe der Verbrennungsrückstände untersucht. Um einen möglichen Einfluss der Feuerungsbedingungen auf die Aschezusammensetzung aufzuzeigen sind in weiteren Versuchen Parametervariationen mit einem ausgewählten Brennstoff durchgeführt worden. In einem dritten Schritt sind dann an für Baden-Württemberg typischen Holzverbrennungsanlagen Ascheproben entnommen und untersucht worden.

Ergebnisse der Verbrennungsversuche mit ausgewählten Brennstoffen

Bei den Aschen aus der Laubholz-, Nadelholz-, Rinden-, Pappelholz- und Straßenbegleitgrünverbrennung entfallen zwischen 85 - 95% der Gesamtmenge auf die Grobasche (Rostasche), 5 - 15% auf die Feinasche (Zyklon-/Filterasche).

Zur Bewertung möglicher Entsorgungswege für die anfallenden Aschen wurden die Grenzwerte der Bioabfall-, Düngemittel- (Entwurf), Bodenschutz-, Klärschlamm- und Abfallablagerungs-/Deponieverordnung zum Vergleich herangezogen.

Die Chrom-, Kupfer- und Nickel-Gehalte der Grobaschen aus der Laub-, Nadelholz- und Straßenbegleitgrünverbrennung übersteigen die Grenzwerte der Bioabfallverordnung. Die Kupfer-, zum Teil auch die Chrom-, Nickel- und Zinkgehalte der Grobaschen aller eingesetzten Brennstoffe überschreiten die Vorsorgewerte der Bodenschutzverordnung.

Die Betrachtung der Feinaschen (Zyklonaschen) aus allen untersuchten Brennstoffen ergab, dass nahezu alle Grenzwerte für Schwermetalle und organische Schadstoffe in der BioAbfV überschritten sind. Selbst der deutlich höhere Grenzwert für Cadmium, sowie die Grenzwerte für Dioxine und Furane in der Klärschlammverordnung werden übertroffen.

Die Chrom(VI)-Gehalte der Grobaschen liegen über dem Grenzwert der Düngemittelverordnung (Entwurf). Eine Untersuchung der Nährstoffgehalte der verschiedenen Aschen ergab einen ausreichenden Kaliumgehalt, jedoch häufig einen zu geringen Phosphatgehalt, um als organisch-mineralische PK-Dünger Verwendung finden zu können. Diese Aschen könnten somit lediglich als Einnährstoffdünger eingesetzt werden.

Eine Entsorgung der Grobaschen auf Hausmülldeponien setzt die Einhaltung der Vorschriften der Abfallablagerungs-/Deponieverordnung voraus. Bei der Verfeuerung von Pappel- oder Laubholz konnten die Grobaschen die zulässigen Deponiewerte einhalten. Die Verbrennung von

Rinde erwies sich wegen des sehr hohen Wassergehaltes (> 60%) als sehr schwierig und ging daher mit einem für die Grobaschenablagerung unzulässig hohen Glühverlust einher. Der Einsatz von trockenerem Material (< 50% Wasser) würde zu besseren Ergebnissen führen. Der ursprünglich von der Abfallablagerungsverordnung geforderte Cr(VI)- Grenzwert von 0,1 mg/l wird von den Grobaschen aus der Verbrennung von Nadelholz (3,65 mg/l) und Straßenbegleitgrün (1,23 mg/l) weit überschritten. Nach der Änderung der Abfallablagerungsverordnung vom 24.07.02 ist dieser Cr(VI)-Grenzwert für Aschen aus Anlagen zur Verbrennung von Holz gemäß der 1. BImSchV und gemäß Nr. 1.2 a) und 8.2 des Anhangs zur 4. BImSchV kein limitierender Faktor mehr.

Die Werte für den Glühverlust, Abdampfrückstand und Bleigehalt in den Feinaschefraktionen liegen jedoch über den Zuordnungswerten der Abfallablagerungsverordnung für die Deponieklasse II.

Eine Bilanzierung des Elementes Chrom hat in plausibler Weise gezeigt, dass der Chromeintrag in die Feuerung wahrscheinlich nur durch den Brennstoff erfolgt. Hohe Chromgehalte in den Aschen waren häufig auch mit hohen Chrom(VI)-Gehalten in den Eluaten verbunden. Der Chrom(VI)-Anteil im Ascheeluat am Gesamt-Chromgehalt der Asche variierte zwischen 1-15%. Auffällig war eine Zunahme des Chrom(VI)-Anteils im Eluat mit steigendem Chromgehalt in der Asche. Eine schlüssige Erklärung dafür konnte bisher nicht gefunden werden.

Bei den eingesetzten Brennstoffen nimmt die Konzentration von Chrom in der Grobasche mit steigendem Chromgehalt im Brennstoff zu. Eine Ausnahme stellt hierbei das Nadelholz dar, das bei geringstem Chromgehalt im Brennstoff die höchste Chromkonzentration in der Grobasche aufweist. Weitere Versuche mit Nadelholz als Brennstoff sollten klären, ob sich dieses Untersuchungsergebnis erhärten bzw. durch Variation der Feuerungsbedingungen beeinflussen lässt.

Ergebnisse aus Verbrennungsversuchen mit einem bestimmten Brennstoff bei Variation der Verbrennungsparameter

Die Ergebnisse mit dem bei den Verbrennungsversuchen eingesetzten Nadelholz weisen eine gute Übereinstimmung mit den vorangegangenen Versuchen auf, obwohl es nicht möglich war, den Brennstoff aus der ersten Untersuchungsreihe einzusetzen. Es wurden analog zu den vorangegangenen Versuchen hohe Gehalte an Cu, Ni und Cr(VI) in den Aschen gefunden.

Die Untersuchungen zum Chrom(VI)-Gehalt in Abhängigkeit von den Feuerungsbedingungen haben ergeben, dass sich Chrom(VI) in erster Linie durch das Sauerstoffangebot in der Verbrennungs- und Abkühlzone beeinflussen lässt. Es wurde eine starke Abhängigkeit von der

gewählten Primärluftmenge, vor allem bei Vollastbetrieb der Anlage, festgestellt. Eine ausreichende Verminderung der Cr(VI)-Gehalte in der Grobasche konnte jedoch bei keiner der gewählten Einstellungen erreicht werden. Die Variation der Gesamtluftmenge hatte keinen Einfluss auf die Chrom(VI)-Bildung.

Die Gehalte an Kupfer und Nickel in den Grobaschen zeigen mit steigender Primärluftzugabe eine abnehmende Tendenz, wobei sich diese Elemente dann verstärkt in den Feinaschen anreichern.

Ergebnisse aus Praxisanlagen in Baden-Württemberg:

Die Kupfergehalte der Grobaschen aller in den untersuchten Praxisanlagen eingesetzten Brennstoffe, außer einer Rindenfraktion, lagen über den Grenzwerten der Bioabfallverordnung.

Eine Verwendung der Grobaschen als Düngemittel käme nach der neuen Düngemittelverordnung (Entwurf) wegen der zu hohen Chrom(VI)-Gehalte nur bei der Hälfte der untersuchten Praxisanlagen in Frage. Bei Laubholz- und Rindengrobaschen wurden außerdem noch die Grenzwerte für Nickel überschritten.

Weitere Untersuchungen zum Verhalten von Chrom in der Feuerung machten deutlich, dass der folgende direkter Zusammenhang besteht: Der Chromgehalt in der Asche nimmt zu, wenn der Brennstoffchromgehalt im Verhältnis zum Aschechromgehalt ansteigt.

Der Anteil von Chrom(VI) am Gesamtchromgehalt im Eluat liegt bei den Grobaschen wie bei den anderen Versuchen bei ungefähr 50%. Dieses Ergebnis differiert stark gegenüber Untersuchungsergebnissen von BRILL & SCHLOTHMANN, SCHLUZE und NIEDERBERGER, bei denen der Anteil bis zu 95% betrug. Die durchgeführte Qualitätssicherung für die Gesamtchrom- und Chrom(VI)-Bestimmung im Eluat zeigte jedoch keine Unregelmäßigkeiten.

Die Untersuchungen von Chrom(VI)-Gehalten der Aschen zeigten keinen Zusammenhang zu den Chrom(VI)-Gehalten der Eluate.

Fazit

Die verschiedenen Versuche und Untersuchungen mit naturbelassenen Hölzern haben gezeigt, dass der mögliche Entsorgungsweg für die anfallenden Aschen nicht durch die Sorte des eingesetzten Brennstoffes vorbestimmt ist. Der häufig hohe Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Aschen schien bei den Versuchen an der Technikumsanlage des IVD vom Brennstoff abhängig zu sein. Der Einsatz derselben Brennstoffsorte (Nadelholz) in einer der untersuchten Praxisanlagen konnte diesen Sachverhalt jedoch nicht bestätigen. In der Praxis muss daher auch bei Grobaschen aus der Verbrennung naturbelassener Hölzer immer mit erhöhten Chrom(VI)-Gehalten gerechnet werden. Gesicherte Entsorgungswege für Holzaschen sind daher die Ablagerung auf Deponien der Klasse II (Hausmüldeponien) oder die Verwertung im Bergversatz, da für diese Wege keine Grenzwerte für Chrom(VI) festgelegt sind. Der Einsatz von Grobaschen als Düngemittel wäre nach den Grenzwertregelungen des Entwurfs zur Novellierung der Düngemittelverordnung vom Oktober 2002 wegen der zu hohen Chrom(VI)-Gehalte häufig nicht zulässig.

6 Literatur

BUNDESGESETZBLATT Teil I vom 29. Juli 2002, S. 2820.

BRILL, S. & SCHLOTHMANN, V. (2001): Entwicklung von Primär- und Sekundärmaßnahmen zur Senkung des Chrom (VI)-Gehaltes in Rückständen aus Holzfeuerungsanlagen. – Abschlußbericht des AiF Forschungsvorhabens Nr. 12264.

BRILL, S & SCHLOTHMANN, V. (2000): Chrom(VI)-Minderung in Holzaschen - Ergebnisse aus der Forschung. -In: Schulte & al (2000):Weltforstwirtschaft nach Kyoto: Wald und Holz als Kohlenstoffspeicher und regenerativer Energieträger. Shaker-Verlag.

BRÜMMER, G. W. et al (2002): Cr (VI) in Böden: Probleme mit der DIN 19 734 sowie Cr (VI)-Gehalte und –Stabilität in belasteten und unbelasteten Böden Nordrhein-Westfalens. Altlasten Spektrum,2, 59-65 S.

Felber, H. et al (1996): Verwertung und Entsorgung von Holzaschen in der Schweiz. In: Feuerungstechnik, Ascheverwertung und Kraftwärmekopplung; Tagungsband zum 4. Holzenergie-Symposium. 269 S., Enet, Zürich.

LWF, BERICHT Nr. 14 (1997): Eigenschaften von Holzaschen und Möglichkeiten der Wiederverwertung im Wald.

NIEDERBERGER, J. et al (2002): Nährelement- und Schwermetallgehalte von Holzaschen. AFZ-Der Wald, 16, 826-828 S.

OBERNBERGER, I. (1997): Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen. Band 1, 349 S. dbv-Verlag, Graz.

POHLANDT, K. (1994): Zusammensetzung, Verwertung und Entsorgung von mineralischen Rückständen aus der Verbrennung unbehandelter und behandelter Hölzer. Dissertation TU Braunschweig.

SCHULZE, D. (2002): Charakterisierung von mineralischen Rückständen aus der Verbrennung nachwachsender Rohstoffe. Abschlußbericht des FNR-Forschungsvorhabens 97 NR 137-F-S, zu veröffentlichen.

7 Anhang

Tabelle 20: Dreifachbestimmung des Feststoffgehaltes ausgewählter Brennstoffe

Element	Dimension	Sägespäne		Häckselgut	
		Mittelwert	Rel. Standard-abweichung [%]	Mittelwert	Rel. Standard-abweichung [%]
Blei	mg/kg TS	<1,0	-	<0,1	-
Cadmium	mg/kg TS	0,081	12	0,080	7
Chrom	mg/kg TS	1,075	53	3,603	3
Kupfer	mg/kg TS	1,993	67	5,470	10
Nickel	mg/kg TS	<0,1	-	1,067	7
Zink	mg/kg TS	8,313	4	26,700	34
Arsen	mg/kg TS	<25	-	<25	-
Quecksilber	mg/kg TS	0,089	-	<0,08	-
Chlorid	mg/kg TS	<50	-	<50	-
Fluorid	mg/kg TS	<4	-	<4	-

Tabelle 21: Dreifachbestimmung des Feststoffgehaltes ausgewählter Aschen

		Laubholz Grobasche		Pappelholz Grobaschet	
		Mittelwert	Rel. Standard-abweichung [%]	Mittelwert	Rel. Standard-abweichung [%]
Blei	mg/kg TS	<1,0	-	9,2	48,8
Cadmium	mg/kg TS	<0,05	-	<0,05	-
Chrom	mg/kg TS	33,4	25,7	15,5	7,1
Kupfer	mg/kg TS	121,3	3,32	101,2	4,8
Nickel	mg/kg TS	60,3	50,9	29,9	20,4
Zink	mg/kg TS	35,1	13,4	26,7	34,3
Arsen	mg/kg TS	0,33	4,54	0,82	2,1
Quecksilber	mg/kg TS	<0,07	-	0,10	-
Chrom(VI)	mg/kg TS	3,22	4,97	3,74	3,35
AOX	mg/kg TS	<50	-	<50	-
Lipophile St.	% FS	<0,05	-	<0,05	-

Tabelle 22: Dreifachbestimmung des Eluats ausgewählter Aschen

		Laubholz Grobasche		Pappelholz Grobasche	
		Mittelwert	Rel. Standard-abweichung [%]	Mittelwert	Rel. Standard-abweichung [%]
pH-Wert		12,76	0,04	12,68	0,1
El.	µS/cm	15163	1,1	13553	1,9
TOC	mg/l	3,63	5,7	3,07	4,1
Blei	mg/l	0,01	40,4	<0,004	-
Cadmium	mg/l	<0,0002	-	<0,0002	-
Chrom	mg/l	0,07	2,5	0,02	12,3
Kupfer	mg/l	0,003	55,4	0,001	0,0
Nickel	mg/l	<0,006	-	<0,006	-
Zink	mg/l	0,03	56,7	<0,02	-
Arsen	mg/l	<0,001	-	<0,001	-
Quecksilber	mg/l	<0,0003	-	<0,0003	-
Chrom(VI)	mg/l	0,05	2,72	0,01	10,7
Fluorid	mg/l	<0,02	-	0,02	7,0
Ammonium-	mg/l	0,10	30,7	0,04	27,0
AOX	mg/l	<0,01	-	<0,01	-
Cyanide	mg/l	<0,05	-	<0,05	-
Phenolindex	mg/l	<0,05	-	<0,05	-
Filtratrückst.	% TS	3,88	3,9	3,44	1,5

Tabelle 23: Chrom(VI)-Bestimmung des Eluats mittels verschiedener Verfahren

	Standard Labor	Weiteres Labor
Bestimmungsmethode	GF-AAS	Photometrie
	Cr(VI) [mg/l]	
Nadelholz Rost	3,65	3,9
Straßenbegleitgrün Rost	1,23	0,59

Tabelle 24: Interne Vergleichsmessung von Gesamtchrom und Chrom(VI) im Eluat mittels verschiedenen Methoden

	Cr-ges GF-AAS	Cr(VI) GF-AAS	Cr(VI) Photometrie	Cr-ges ICP-OES	Cr(VI) ICP-OES
	[mg/l]				
Straßenbegleitgrün Mix	0,26	0,18	0,14	0,14	0,11
Häckselplatz Mix	0,14	0,018	0,022	0,07	0,043
Rinde Mix	0,043	0,038	0,027	0,021	0,019
Laubholz Rost	0,14	0,10	0,093	0,075	0,052

Die in Tabelle 24 dargestellten Ergebnisse der Chrom(VI)-Bestimmung durch GF-AAS und Photometrie zeigen eine gute Übereinstimmung. Die ICP-OES-Werte bestätigen die Relation zwischen Gesamtchrom und Cr(VI), liegen jedoch bis zu 50% niedriger als die Werte der GF-AAS-Bestimmung. Dies kann auf die starke Eluatmatrix zurückgeführt werden. Wegen der z.T. geringen Chrom- bzw. Chrom(VI)-Gehalte wurden die Proben original bestimmt, was bei der ICP-OES-Bestimmung in der vorliegenden Matrix zu starken Signalunterdrückungen führen kann. Im gesamten Projekt wurden deshalb die Gesamtchrom- und Cr(VI)-Eluatwerte mit GF-AAS bestimmt.

Tabelle 25: Versuchsparemeter

Brennstoff	Brennstoffmenge [kg/h] roh	Leistung [kW]	Bilanzzeit [h]
Nadelholz	80	210	18
Laubholz	100	230	16
Straßenbegleitgrün	85	200	20
Pappelholz	64	215	16
Rinde	88	150	20

Tabelle 26: Zulässige zusätzliche jährliche Frachten über alle Wirkungspfade nach BBodSchV

Element	Fracht [g / ha a]
Blei	400
Cadmium	6
Chrom	300
Kupfer	360
Nickel	100
Quecksilber	1,5
Zink	1200

Tabelle 27: Vergleich der Feststoffgehalte von Grobaschen bei Teillastbetrieb mit verschiedenen Grenzwerten

Parameter	DüngemittelV. Entwurf Okt. 2002	Bioabfallverordnung	Klärschlammverordnung	AbfAbIV, Deponieklasse II	BBodSchV (Feststoff) ³⁾	Versuch 5 (s. Tab. 11)	Versuch 6 (s. Tab. 11)	Versuch 7 (s. Tab. 11)	Versuch 8 (s. Tab. 11)
Feststoff	mg/kg TS								
Blei	150	150	900		70	<1	<1	<1	1,27
Cadmium	1,5 ¹⁾	1,5	10		1	0,166	<0,05	0,06	0,333
Chrom		100	900		60	46,9	33,6	26,3	27,6
Chrom(VI)	2					6,25	4,83	3,85	3,71
Kupfer	70	100	800		40	158	147	162	153
Nickel	80	50	200		50	134	124	114	122
Zink	1000	400	2500		150	65,3	39,2	75,4	82,1
Arsen	40					0,420	0,344	0,373	0,778
Quecksilber	1	1	8		0,5	<0,07	0,086	<0,07	<0,07
AOX			500			<50	<50	<50	<50
Extr. Lipoph. Stoffe [%] ²⁾				0,8 ²⁾		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCDD/F –TE [ng/kg]			100			n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PCB			0,2		0,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PAK (16)					10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Glühverlust				5 ²⁾		4,72	4,47	12,56	9,63

1) Für naturbelassene Rinden 2 mg/kg TS; für Düngemittel ab 5% P₂O₅: 75 mg/kg P₂O₅

2) Grenzwert der AbfAbIV, Deponieklasse II (Hausmülldeponie)

3) aufgeführt sind die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff nach BBodSchV, Anhang 2, Abschnitt 4.1; die Vorsorgewerte für die Bodenart „Ton“ sind für Pb / Cd / Cr / Cu / Ni / Zn / Hg: 100 / 1,5 / 100 / 60 / 70 / 200 / 1; für „Sand“: 40 / 0,4 / 30 / 20 / 15 / 60 / 0,1; jeweils in mg/kg TS; Werte für PCB und PAK sind angegeben für Humusgehalt >8% nach BBodSchV, Anhang 2, Abs.4.2; bei Humusgehalten ≤ 8%: 0,05 / 3 jeweils in mg/kg TS.

Tabelle 28: Vergleich der Eluatgehalte von Grobaschen bei Teillastbetrieb mit verschiedenen Grenzwerten

Parameter	DüngemittelV. Entwurf Okt. 2002	Bioabfallverordnung	Klärschlammverordnung	AbfAbIV, Deponieklasse II	BBodSchV (Feststoff) ¹⁾	Versuch 5 (s. Tab. 11)	Versuch 6 (s. Tab. 11)	Versuch 7 (s. Tab. 11)	Versuch 8 (s. Tab. 11)
Eluat	mg/l								
pH-Wert				5,5-13		12,84	12,87	12,94	12,93
Leitfähigkeit [mS/cm]				50		23,8	24,3	30,8	31,2
TOC				100		3,2	4,0	5,7	4,1
Blei				1		<0,01	0,013	0,017	0,017
Cadmium				0,1		<2e-4	<2e-4	<2e-4	<2e-4
Chrom						0,95	0,67	0,76	0,65
Kupfer				5		<0,002	<0,002	0,003	0,092
Nickel				1		<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
Zink				5		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Arsen				0,5		0,029	0,016	0,024	0,025
Quecksilber				0,02		<6e-4	<6e-4	<6e-4	<6e-4
Chrom(VI)				(0,1)*		0,89	0,54	0,72	0,49
Fluorid				25		0,24	0,22	0,32	0,27
Ammonium-N				200		0,03	0,06	0,07	0,05
AOX				1,5		<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cyanide				0,5		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Phenole				50		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Abdampfrückstand [%]				6		9,24	8,94	12,3	11,9

*) Nach Änderung der Abfallablagereverordnung vom 24.07.02 kein Grenzwert mehr für Aschen aus Anlagen zur Verbrennung von Holz gemäß 1. und 4. BImSchV.

1) aufgeführt sind die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff nach BBodSchV, Anhang 2, Abschnitt 4.1; die Vorsorgewerte für die Bodenart „Ton“ sind für Pb / Cd / Cr / Cu / Ni / Zn / Hg: 100 / 1,5 / 100 / 60 / 70 / 200 / 1; für „Sand“: 40 / 0,4 / 30 / 20 / 15 / 60 / 0,1; jeweils in mg/kg TS; Werte für PCB und PAK sind angegeben für Humusgehalt >8% nach BBodSchV, Anhang 2, Abs.4.2; bei Humusgehalten ≤ 8%: 0,05 / 3 jeweils in mg/kg TS.

Tabelle 29: Vergleich der Feststoffgehalte von Feinaschen bei Teillastbetrieb mit verschiedenen Grenzwerten

Parameter	DüngemittelV. Entwurf Okt. 2002	Bioabfallverordnung	Klärschlammverordnung	AbfAbIV, Deponieklasse II	BBodSchV (Feststoff) ³⁾	Versuch 5 (s. Tab. 11)	Versuch 6 (s. Tab. 11)	Versuch 7 (s. Tab. 11)	Versuch 8 (s. Tab. 11)
Feststoff	mg/kg TS								
Blei	150	150	900		70	212	n.b.	171	188
Cadmium	1,5 ¹⁾	1,5	10		1	73,7	n.b.	66,3	65,3
Chrom		100	900		60	53,2	n.b.	65,2	48,6
Chrom(VI)	2					1,81	n.b.	3,13	1,99
Kupfer	70	100	800		40	185	n.b.	291	244
Nickel	80	50	200		50	123	n.b.	144	138
Zink	1000	400	2500		150	2225	n.b.	1734	1679
Arsen	40					1,49	n.b.	1,31	5,02
Quecksilber	1	1	8		0,5	0,083	n.b.	<0,07	0,109
AOX			500			258	274	134	139
Extr. Lipoph. Stoffe [%] ²⁾				0,8 ²⁾		<0,05	n.b.	<0,05	<0,05
PCDD/F –TE [ng/kg]			100			111	n.b.	88,6	106
PCB			0,2		0,1	-	n.b.	-	-
PAK (16)					10	30,6	n.b.	9,54	712
Glühverlust [%]				5 ²⁾		16,05	14,82	15,59	21,92

1) Für naturbelassene Rinden 2 mg/kg TS; für Düngemittel ab 5% P₂O₅: 75 mg/kg P₂O₅

2) Grenzwert der AbfAbIV, Deponieklasse II (Hausmülldeponie)

3) aufgeführt sind die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff nach BBodSchV, Anhang 2, Abschnitt 4.1; die Vorsorgewerte für die Bodenart „Ton“ sind für Pb / Cd / Cr / Cu / Ni / Zn / Hg: 100 / 1,5 / 100 / 60 / 70 / 200 / 1; für „Sand“: 40 / 0,4 / 30 / 20 / 15 / 60 / 0,1, jeweils in mg/kg TS; Werte für PCB und PAK sind angegeben für Humusgehalt >8% nach BBodSchV, Anhang 2, Abs.4.2; bei Humusgehalten ≤ 8%: 0,05 / 3 jeweils in mg/kg TS.

Tabelle 30: Vergleich der Eluatgehalte von Feinaschen bei Teillastbetrieb mit verschiedenen Grenzwerten

Parameter	DüngemittelV. Entwurf Okt. 2002	Bioabfallverordnung	Klärschlammverordnung	AbfAbIV, Deponiekl. II	BBodSchV (Feststoff) ¹⁾	Versuch 5 (s. Tab. 11)	Versuch 6 (s. Tab. 11)	Versuch 7 (s. Tab. 11)	Versuch 8 (s. Tab. 11)
Eluat	mg/l								
pH-Wert				5,5-13		12,73	12,72	12,76	12,78
Leitfähigkeit [mS/cm]				50		24	24,8	23,6	23,6
TOC				100		170	350	160	160
Blei				1		0,24	-	0,14	-
Cadmium				0,1		<2e-4	-	<2e-4	-
Chrom						0,016	-	0,061	-
Kupfer				5		0,17	-	0,092	-
Nickel				1		<0,006	-	<0,006	-
Zink				5		3,4	-	0,52	-
Arsen				0,5		<0,001	-	<0,001	-
Quecksilber				0,02		<6e-4	-	<6e-4	-
Chrom(VI)				0,1		<0,005	0,036	0,05	0,049
Fluorid				25		1,6	4,1	1,1	0,82
Ammonium-N				200		2,0	2,4	1,7	1,1
AOX				1,5		0,32	0,45	0,23	0,14
Cyanide				0,5		0,06	-	-	-
Phenole				50		0,31	-	-	-
Abdampfrückstand [%]				6		11,1	11,7	9,55	

*) Nach Änderung der Abfallablagereungsverordnung vom 24.07.02 kein Grenzwert mehr für Aschen aus Anlagen zur Verbrennung von Holz gemäß 1. und 4. BImSchV.

1) aufgeführt sind die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff nach BBodSchV, Anhang 2, Abschnitt 4.1; die Vorsorgewerte für die Bodenart „Ton“ sind für Pb / Cd / Cr / Cu / Ni / Zn / Hg: 100 / 1,5 / 100 / 60 / 70 / 200 / 1; für „Sand“: 40 / 0,4 / 30 / 20 / 15 / 60 / 0,1, jeweils in mg/kg TS; Werte für PCB und PAK sind angegeben für Humusgehalt >8% nach BBodSchV, Anhang 2, Abs.4.2; bei Humusgehalten ≤ 8%: 0,05 / 3 jeweils in mg/kg TS.

Auszug aus AQS-Merkblatt A11:

Verzeichnis gleichwertiger Analysenverfahren zur Abwasserverordnung (AbwV)

1 Arbeitsgrundlagen

1.1 Rechtsgrundlagen

Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung der Anlage des Abwasserabgabengesetzes (Abwasserverordnung - AbwV) vom 09. Februar 1999 (BGBl. 1 S. 87), zuletzt geändert durch die dritte Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung vom 29. Mai 2000.

1.2 Sonstige Arbeitsgrundlagen

- Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV)
- AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

2 Definition

Die Gleichwertigkeit eines Analysenverfahrens zu einem Referenzverfahren wird in diesem Merkblatt im Sinne §4, Abs. 2 der AbwV dahingehend verstanden, dass das gleichwertige Verfahren bezüglich Richtigkeit und Präzision der gesetzlichen Anforderung genügt.

Das bedeutet, dass die Gleichwertigkeit im Sinne der Norm (DIN 3 8 402-A 7 1) aufgewertet wird und **einer auf den Anwendungszweck zugeschnittenen Konvention** weicht; somit also neben den Verfahrenskenngrößen wie Bestimmungsgrenze, Verfahrensstandardabweichung und Wiederfindungsrate auch Aspekte der Praktikabilität sowie die **Routineeignung** des Verfahrens zusätzlich zu beachten sind.

3 Zweck

Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Analysenverfahren für die Zwecke der AbwV ist die Rechtsmittelfestigkeit der Messergebnisse (Einheit von Grenzwert und Messinstrumentarium).

Das vorliegende Merkblatt soll der Verwaltung die Möglichkeit eröffnen, bei der Festlegung der Analysenverfahren im wasserrechtlichen Bescheid in besonderen Fällen ein anderes als das Referenzverfahren auszuwählen, welches auf Grund der Zusammensetzung des Abwassers, der in der Verfahrensvorschrift genannten Anwendungsbereiche und der Hinweise auf mögliche Störungen für den Untersuchungsfall am besten geeignet ist, die Einheit von Grenzwert und Messinstrumentarium einzuhalten.

In diesem Merkblatt werden gleichwertige Verfahren im Sinne §4, Abs. 2 der AbwV benannt, bei deren Anwendung es keiner weiteren Prüfung der Vollzugsbehörden bedarf.

Anmerkung: Dieses Merkblatt gilt nicht für den Vollzug des AbwAG in der Fassung vom 09.09.1999.

4 Analysenverfahren

Die Festlegung des Analysenverfahrens aus der nachfolgenden Liste im wasserrechtlichen Bescheid erfolgt unter Beteiligung der Fachbehörde. Dabei sind folgende Voraussetzungen, jeweils vom Analytiker zu prüfen:

- Verfügbarkeit des Messinstrumentariums
- Eignung des Verfahrens aufgrund der Abwasserzusammensetzung,
- Eignung des Verfahrens hinsichtlich möglicher Störungen,
- Eignung des Verfahrens hinsichtlich des Anwendungsbereiches und der Genauigkeit für die sichere Überwachung des Grenzwertes.
- wirtschaftliche Aspekte.

5 Anwendung und Fortschreibung

In diesem Merkblatt werden den jeweiligen Untersuchungsparametern, die dazugehörigen Verfahren der Anlage der AbwV und die diesen gleichwertigen Analysenverfahren zugeordnet. Ist ein Parameter im wasserrechtlichen Bescheid vorgesehen, so ist für dessen Analytik vornehmlich das Verfahren der AbwV anzuwenden und im Bescheid zu zitieren. Die Analytiker der Fachbehörde können auch gemäß 3. ein gleichwertiges Analysenverfahren aus diesem Merkblatt auswählen, falls die Gesetzgebung des entsprechenden Bundeslandes dies gestattet.

Die in den Tabellen aufgeführten Verfahren entsprechen dem Stand 01/ 2001. Eine Aktualisierung ist bei Bedarf, mindestens aber im Abstand von zwei Jahren, vorgesehen.

210	Chrom (VI)	DIN 38405-D24: 1987-05 Photometrie	DIN EN ISO 11885: 1998-04 ICP-OES	Cr(III) muss vor der Bestimmung abgetrennt werden, z.B. durch Fällung
-----	------------	--	---	--

Tabelle 31: Herkunft der verwendeten Brennstoffe

Brennstoffsorten		Herkunft	Gebiet	Jahr	ph-Wert
Laubholz	Esche, Kirsche	Distrikt 1 Gr. Stadtwald Bretten		2000	>5
	Buche, Eiche	4/04 Finsgau; mäßig frischer Feinlehm			
Nadelholz	Fichte, Douglasie	Stromberg Nordhang	300,330m Höhe	2000	5,2-5,6
	Kiefer	Heuchelberg	300m Höhe	2000	4,8
Grün- schnitt	20% Straßen- begleitgrün	Straßenmeisterei Brackenheim			
	80% komm. Häckselplatz	Häckselplatz Güglingen			
Kurz- umtrieb	Pappelholz	Niedrigenergiewald Niedereschach, Schwarzwald-Baar-Kreis			
Rinde	Nadelholzrinde Kiefer / Fichte	Odenwald; keine Nassholzrinde			