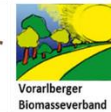


Cr(VI) in Aschen aus Biomassefeuerungen

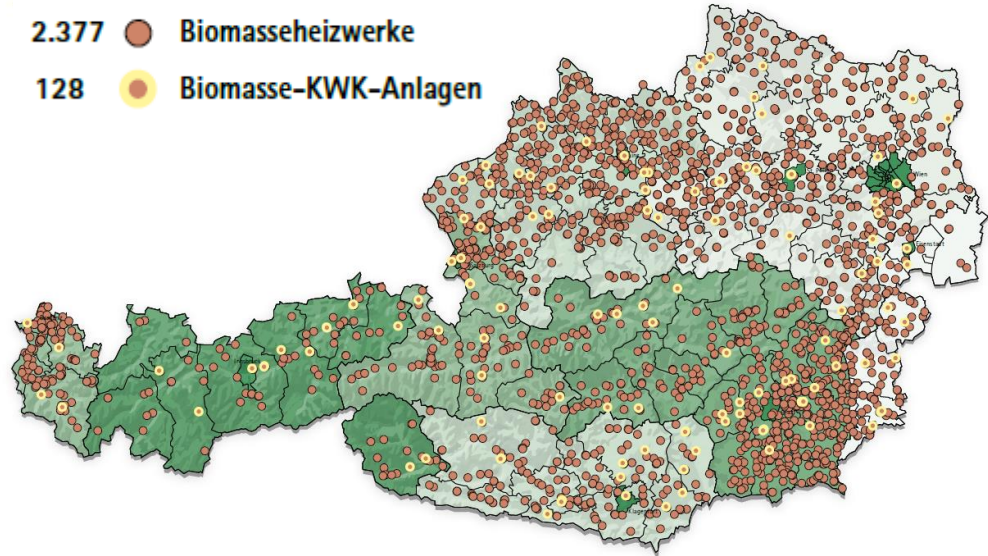
Heizwerke-Betreibertrag, 16.09.2021
Klagenfurt am Wörthersee

Stefan Retschitzegger, Norbert Kienzl, Michael Ecker-Eckhofen



Ausgangssituation

- ~ 2.500 Biomasse-Heiz(kraft)werke⁽¹⁾
- ~ 200.000 t Asche⁽²⁾



- Asche = wertvoller Sekundärrohstoff für Land- und Forstwirtschaft
 - Unter Einhaltung bestimmter Voraussetzungen
 - „Pflanzenaschenrichtlinie“ ⁽³⁾

(1) Österreichischer Biomasseverband: Bioenergie-Atlas Österreich 2019

(2) Umweltbundesamt: Biomasse-Aschenströme in Österreich 2016. REPORT REP-0561, Wien, 2016

(3) Lebensministerium: Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen

Anforderung an Aschen – Cr(VI)

- Aschefraktionen - *Keine Feinstflugasche*
- Korngröße, Störstoffe
- Chemische Eigenschaften – Cr(VI): max. 2 mg/kg TS
- Hintergrund
 - Cr(III)
 - gering wasserlöslich → eingeschränkte Bioverfügbarkeit
 - Cr(VI)
 - gut wasserlöslich → hohe Bioverfügbarkeit

Mensch:

- *krebserregend*
- *erbgutverändernd*
- *Allergien, Asthma und Ekzeme*

Pflanzen:

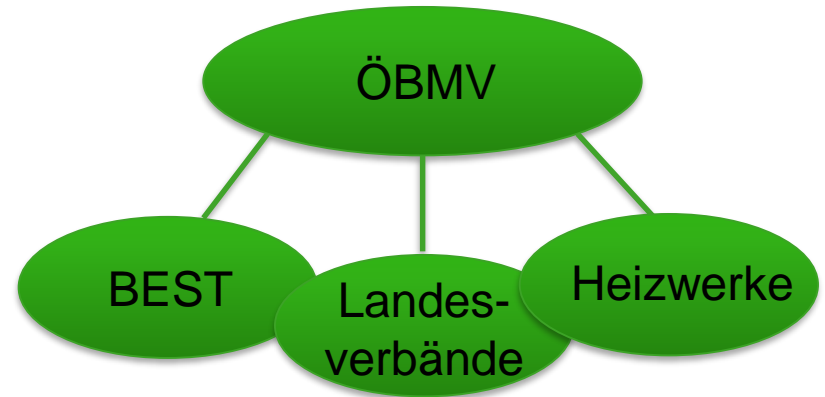
- *gehemmtes Wachstum*
- *Absterben von Pflanzenteilen*

Zielsetzung

- Ursache für Cr(VI)-Überschreitung + Maßnahmen zur Reduktion von Cr(VI)
 - Einfluss der Analysemethoden auf Cr(VI)-Ergebnis in Aschen
 - Ist-Stand-Erhebung von Cr(VI) in Aschen aus Biomasse-Heizwerken
 - Ursache für Cr(VI)-Bildung + Erarbeitung von Maßnahmen zur Cr(VI)-Reduktion

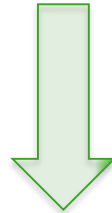
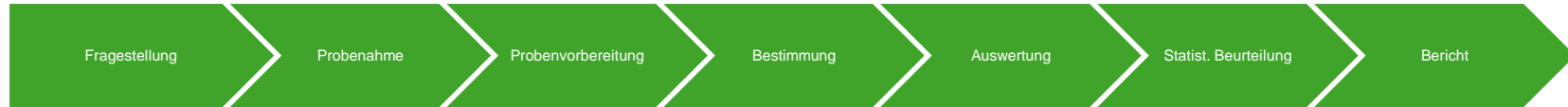
Methodik

- Ascheanalytik – Cr(VI)
- Probenahme an Heizwerken
- Datenanalyse
 - Heizwerksdaten
 - Brennstoff + Ascheanalysen

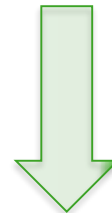


Ascheanalytik

Analytischer Prozess



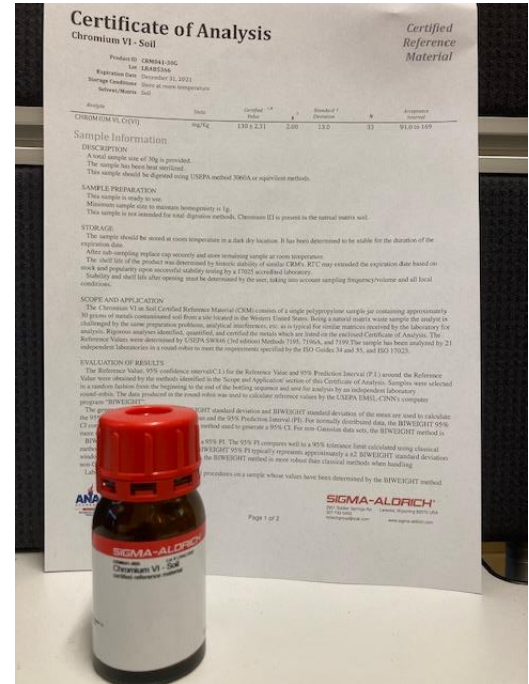
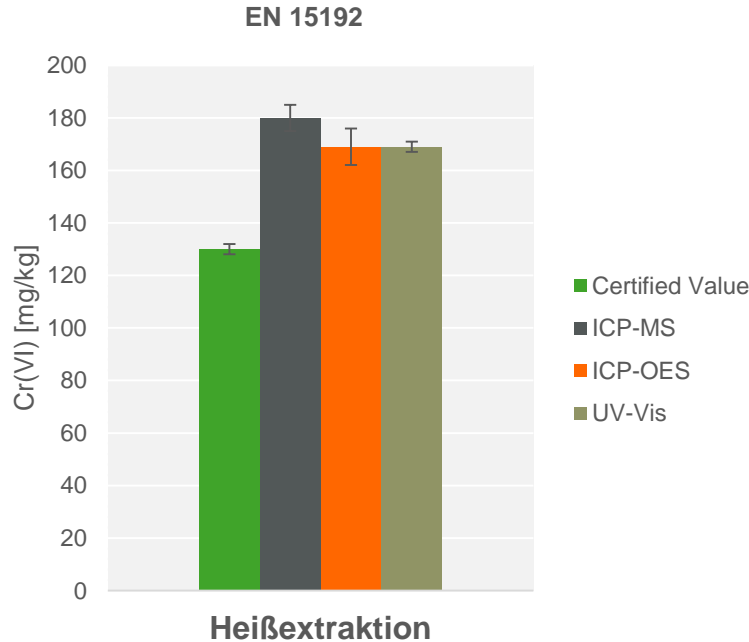
- Lagerung
- Mahlung
- Extraktion
 - EN 16318 A
 - EN 15192 (EN 16318 B)



- Photometrie (*UV-Vis*)
- LC + Detektor
 - LC-ICPMS
- ICP-OES

Ascheanalytik

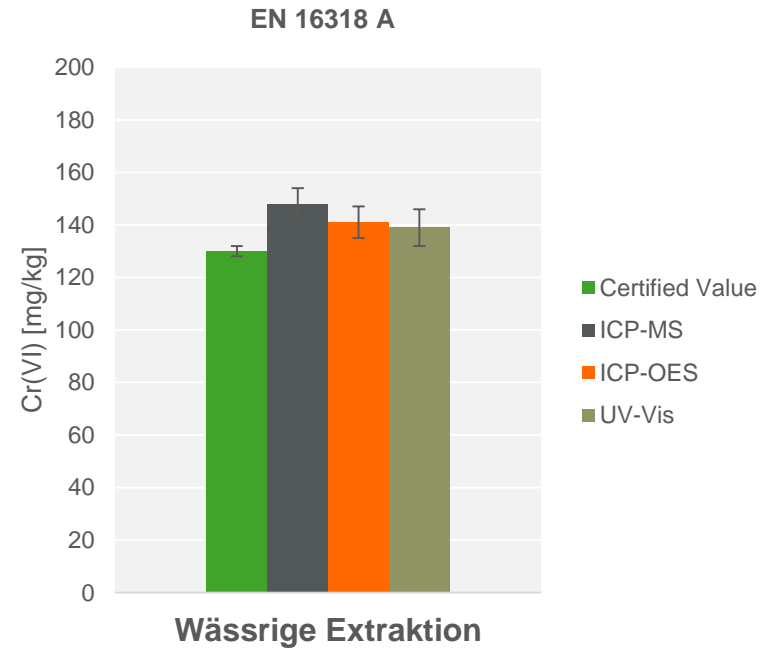
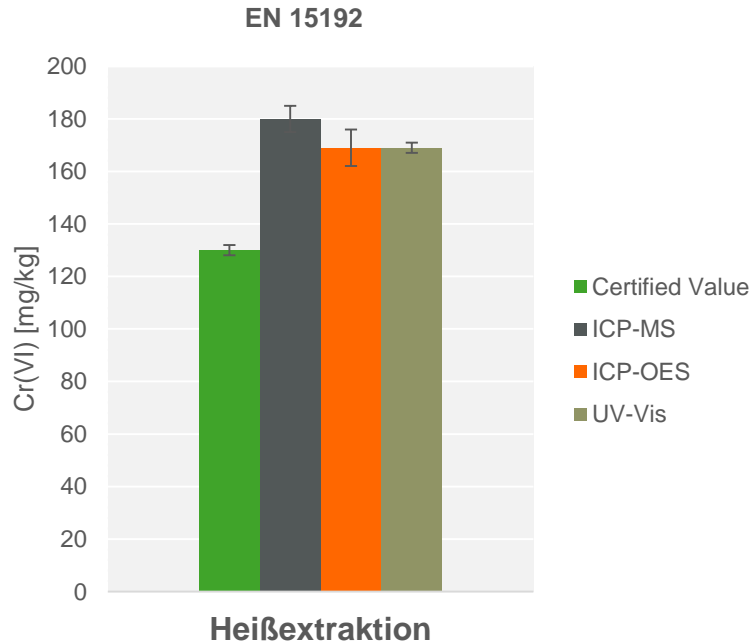
Einfluss von Extraktion und Analytik



Referenzmaterial:
Chromium VI in Soil (CRM 041)

Ascheanalytik

Einfluss von Extraktion und Analytik



Ascheanalytik

Zusammenfassung

- Aufbereitung nach EN 15192 liefert 20 – 30 % höhere Cr(VI)-Werte gegenüber EN 16318 A
- Analysenmethode selbst hat nur geringen Einfluss
- Analysenmethoden sind nicht die alleinige Ursache für zu hohe Cr(VI)-Werte in Aschen

Ist-Stand-Erhebung von Cr(VI) in Aschen

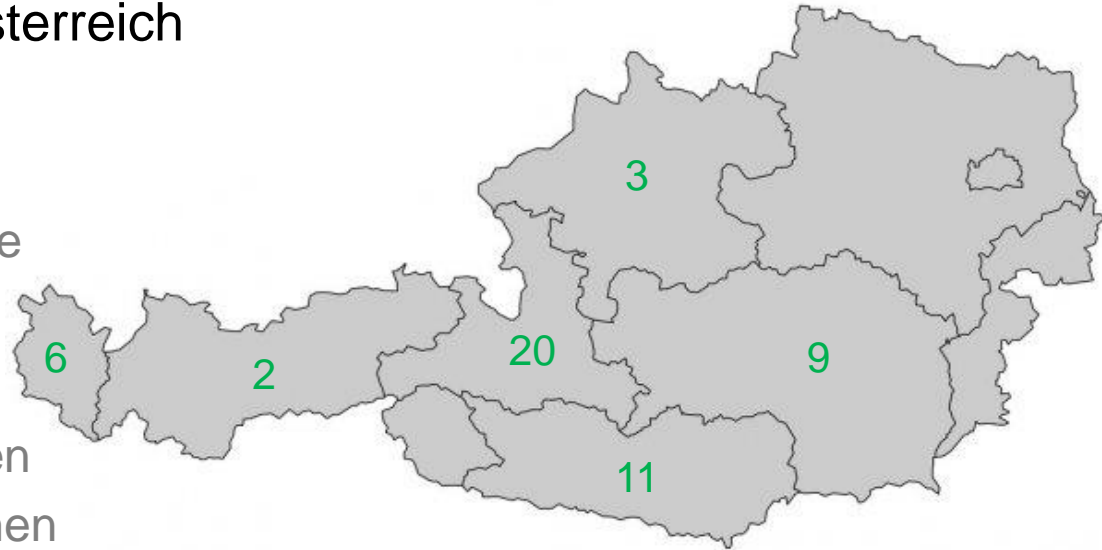
- 51 Heizwerke in Österreich

- Brennstoffe

- 52 Brennstoffe

- Aschen

- 42 Rostaschen
- 16 Mischaschen
- 26 Flugaschen
- (5 Filteraschen)



Ist-Stand-Erhebung von Cr(VI) in Aschen

Grenzwerte

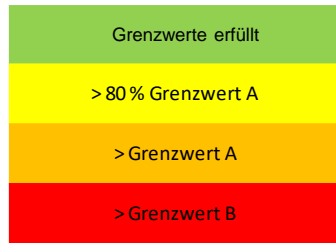
Grenzwerte Pflanzenaschen-RL

Klasse		A	B	A	B
Aufschluss		Total		KW	
As	mg/kg	20	20	20	20
Pb	mg/kg	100	200	55	110
Cd	mg/kg	5	8	3,5	5,5
Cr	mg/kg	150	250	65	105
Cr(VI)	mg/kg	2	2	2	2
Cu	mg/kg	200	250	140	180
Ni	mg/kg	150	200	80	110
Zn	mg/kg	1200	1500	1000	1250
TOC	%	5	5	5	5

- < A: Ausbringung erlaubt
- zwischen A und B: Ausbringung erfordert Bodenuntersuchung
- > B: Ausbringung nicht erlaubt

Ist-Stand-Erhebung von Cr(VI) in Aschen

Aschefractionen (I)



Grenzwerte Pflanzenaschen-RL					
Klasse	A		B		
	A	B	A	B	
Aufschluss	Total		KW		
As	mg/kg	20	20	20	20
Pb	mg/kg	100	200	55	110
Cd	mg/kg	5	8	3,5	5,5
Cr	mg/kg	150	250	65	105
Cr(VI)	mg/kg	2	2	2	2
Cu	mg/kg	200	250	140	180
Ni	mg/kg	150	200	80	110
Zn	mg/kg	1200	1500	1000	1250
TOC	%	5	5	5	5

Zyklonflugaschen

As	8,0	<12	11,2	13,4	11,4	<12	<12	<11	<8	<12	<8	<8	37,5	<12	<8	<10	10,3	11,5	23,6	<5	<5	<5	<5	7,7	2,2	<5
Pb	87	50	69	90	92	58	58	43	<20	38	40	38	5350	45	15	17	107	109	177	29	20	78	82	68	23	22
Cd	19,3	39,2	30,7	27,6	17,9	23,7	22,7	16,9	<0,8	21,0	14,0	13,5	61,4	15,1	11,4	7,4	33,2	34,4	44,7	11,6	7,7	33,3	22,0	28,5	11,0	11,4
Cr	52	850	82	76	163	44	44	83	28	117	45	44	327	77	59	87	147	158	110	61	56	59	82	96	102	162
Cr(VI)	5,7	191,9	10,3	10,7	22,1	6,2	5,9	16,8	4,6	7,7	7,0	6,8	6,2	11,9	2,8	5,1	30,9	31,5	12,1	7,3	3,4	7,2	1,3	31,1	18,9	3,4
Cu	137	189	156	168	205	126	123	145	156	165	144	139	668	182	101	99	160	169	225	119	121	129	140	169	134	139
Ni	34	59	46	49	38	26	24	31	50	75	29	30	99	35	40	38	62	42	47	33	32	30	40	40	36	91
Zn	1980	4170	1850	1770	1170	1530	1560	1730	33	1830	1400	1400	35300	1850	1020	901	3750	4730	4240	1380	644	1970	1830	2200	1080	1320
TOC	6,3	5,8	0,1	0,5	3,5	1,3	2,1	3,4	0,6	0,6	1,3	1,5	1,2	6,3	1,0	6,7	2,3	0,9	1,4	0,4	0,8	4,1	6,4	0,9	7,6	0,7

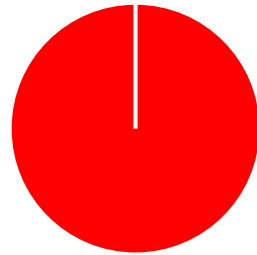
Rostaschen und Mischaschen (Rostasche + Zyklonflugasche)

As	16,1	<4	<10	<10	<10	<8	8,2	<8	<8	6,1	<8	<4	<8	<4	<4	<4	<4	<12	<4	<5	<5	<5	<5	19,1	14,6	<5	2,1	7,9	<5	<5	<4	<5	<4	<11	<4	<3	<12	<7	<5	<5	<12	<8	6,4	<8	<8	18,3	7,1	16,7	7,8	3,1	5,0	7,2	5,8	<5	7,8	<5			
Pb	<20	<20	<13	<20	<20	19	14	18	<13	<13	<13	17	<13	<13	<20	<19	135	<19	15	<5	<5	<5	<5	<5	29	7	<5	<5	<20	<5	<19	<19	<20	<13	<13	<15	13	<5	35	13	17	14	18	<13	17	12	32	12	7	10	<5	5	17	26					
Cd	<2	<0,8	<0,5	<0,8	<0,8	8,5	4,7	<0,8	<0,8	<0,7	1,2	7,0	<0,5	<0,7	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	0,8	0,8	1,1	0,9	<0,8	4,6	0,9	0,3	0,5	2,1	<0,5	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,5	4,9	0,5	0,3	<0,5	2,9	<0,5	1,6	2,2	<0,5	1,7	2,6	30,1	2,9	1,8	2,2	1,2	2,8	0,8	4,3				
Cr	161	1150	81	67	179	175	86	1040	498	42	52	45	50	222	87	34	16	24	314	81	226	68	136	121	231	88	76	65	37	74	374	45	48	108	34	59	61	100	287	1070	44	83	203	59	87	47	40	111	243	82	95	35	121	105	81	39	70	39	
Cr(VI)	0,3	115,4	0,8	1,0	3,5	33,3	7,4	54,3	16,6	1,3	0,6	1,5	4,1	2,1	1,9	5,4	1,6	0,5	0,6	0,3	20,7	0,0	4,0	4,6	6,4	0,0	0,0	0,9	5,1	0,0	11,7	1,1	3,8	13,9	1,6	0,3	0,7	5,8	1,8	19,8	0,9	11,7	1,7	6,6	0,3	1,6	3,3	0,1	35,5	1,6	10,0	1,5	4,4	1,0	0,2	0,5	0,0	1,8	
Cu	70	121	113	104	144	204	149	672	118	190	85	120	109	107	125	165	136	117	164	163	200	62	129	106	148	69	55	138	134	42	153	102	120	163	111	106	101	110	91	452	96	142	92	134	78	101	167	69	126	97	141	101	133	142	57	84	48	136	
Ni	91	83	47	44	39	55	58	62	160	28	27	31	44	61	33	54	24	24	151	34	41	93	33	44	36	60	51	41	43	35	54	34	29	40	25	45	29	44	52	58	35	41	69	30	34	23	37	50	38	54	43	30	101	57	39	78	34	32	
Zn	171	71	89	29	42	507	289	152	23	69	338	468	144	45	28	37	62	33	45,30	38	190	108	93	216	35	118	92	88	497	71	52	102	160	33	77	36	30	57	48	288	66	49	128	451	115	164	264	134	184	511	946	462	259	385	218	1120	79	362	
TOC	0,8	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,3	0,1	0,2	<0,1	0,3	<0,1	0,3	3,2	0,5	<0,1	<0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,7	0,0	0,0	0,3	0,8	0,1	4,2	<0,1	0,2	<0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,9	0,3	0,4	2,1	<0,1	0,0	1,1	0,6	2,0	0,4	1,0	0,4	0,7	0,5	0,3

Ist-Stand-Erhebung von Cr(VI) in Aschen

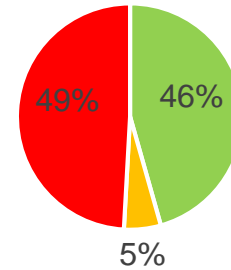
Aschefractionen (II)

Flugaschen



■ Qualität A ■ Qualität B ■ nicht geeignet

Rostaschen + Mischaschen



■ Qualität A ■ Qualität B ■ nicht geeignet

■ Überschreitungen

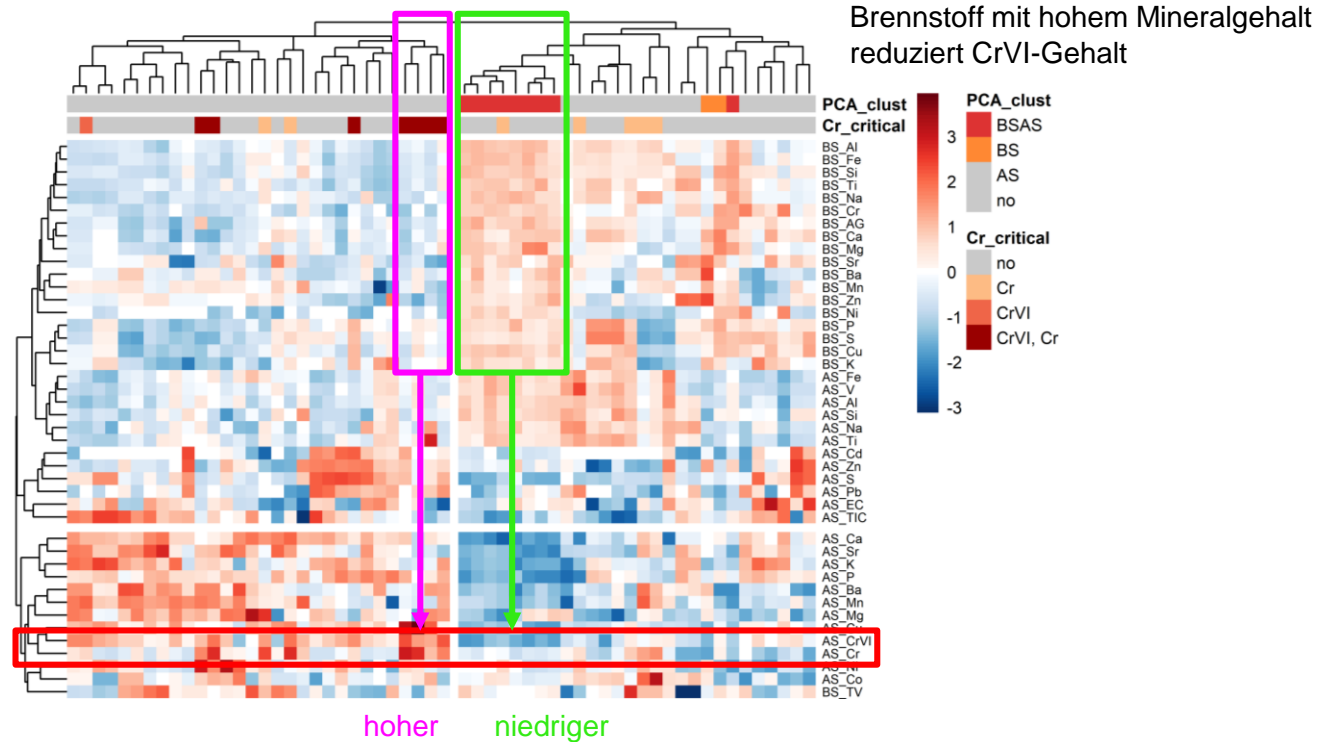
- Cr(VI): 95%
- Cd: 88%
- Zn: 62%
- TOC: 23%

■ Überschreitungen

- Cr(VI): 100%
- Cr: 21%
- Cu: 11%
- Cd: 7%

Datenanalyse

Aschezusammensetzung – Brennstoffzusammensetzung (I)

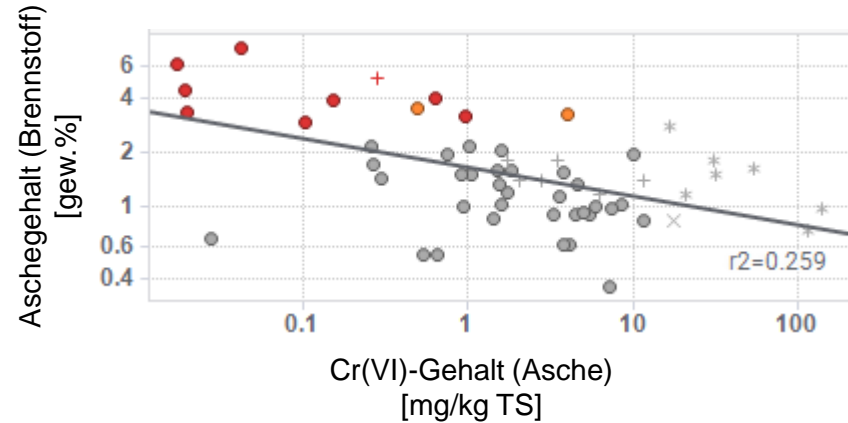
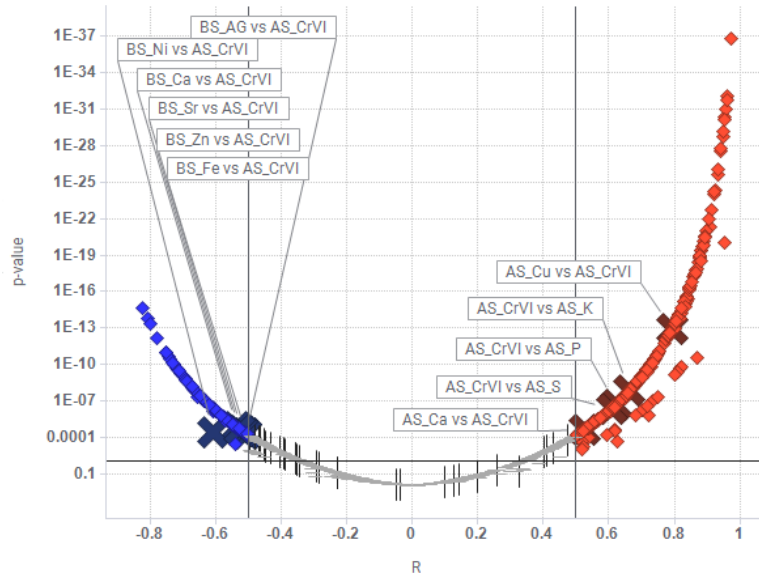


hoher
niedriger
Cr(VI)-Gehalt

Jedes Kästchen ist ein Messwert, je höher desto roter

Datenanalyse

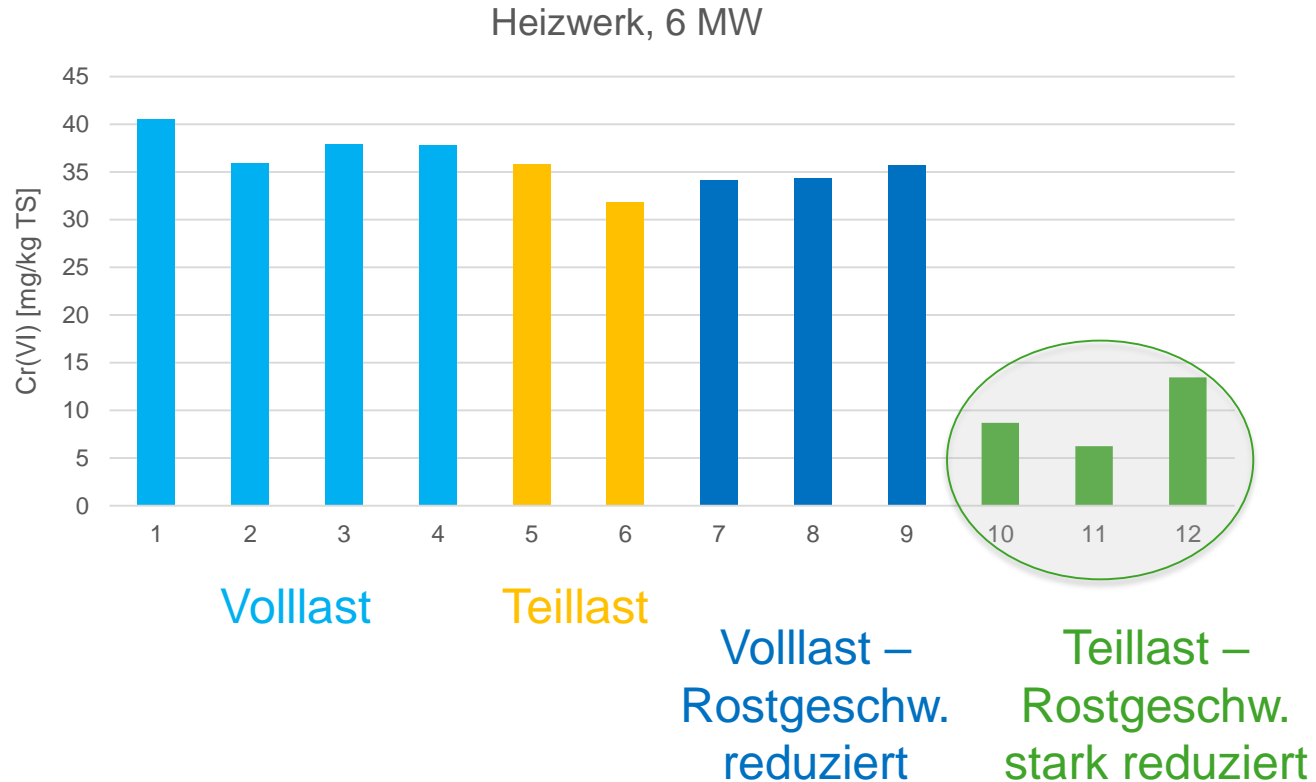
Aschezusammensetzung – Brennstoffzusammensetzung (II)



Hoher Aschegehalt → geringer Cr(VI)-Wert

Datenanalyse

Variation Betriebszustand



Datenanalyse

Anlagenparameter

- Größe (Nennleistung)
- Feuerungs-Hersteller
- Alter (Baujahr)

→ Kein signifikanter Einfluss auf den Cr(VI)-Gehalt in der Asche

Zusammenfassung & weitere Vorgehensweise

- Ergebnisse
 - Analytik beeinflusst das Cr(VI)-Ergebnis zu 20 – 30 %
 - Ca. 50% der Aschen überschreiten Grenzwerte
 - Hauptproblem: Cr(VI)
 - Brennstoff-Aschegehalt korreliert mit Cr(VI) in der Asche
 - Betriebsweise kann Cr(VI) in der Asche beeinflussen

- Weitere Vorgehensweise
 - Auswertung von Betriebsdaten der Heizwerke
 - Lagerungsversuche mit Befeuchtung der Asche
 - Reduktion von Cr(VI) durch Zugabe von Reduktionsmitteln

Danke für die Aufmerksamkeit!

Dipl.-Ing. Dr. Stefan Retschitzegger

E-Mail: stefan.retschitzegger@best-research.eu

Telefon: + 43 (0) 5 02378 9205



ÖSTERREICHISCHER
BIOMASSE-VERBAND
AUSTRIAN BIOMASS ASSOCIATION



ARBEITSGEMEINSCHAFT
BIOMASSE-NAHWÄRME



Dachverband
Biomasseheizwerke
Salzburg



Vorarlberger
Biomasseverband



TIROLER
HEIZWERK
VERBAND
EINE INITIATIVE DER MaBio



BIOMASSEVERBAND 06



Biomasseverband Kärnten

nahwaerme.at



HOLZWELTMURAU



BEST
Bioenergy and
Sustainable Technologies



FFG
Forschung wirkt.