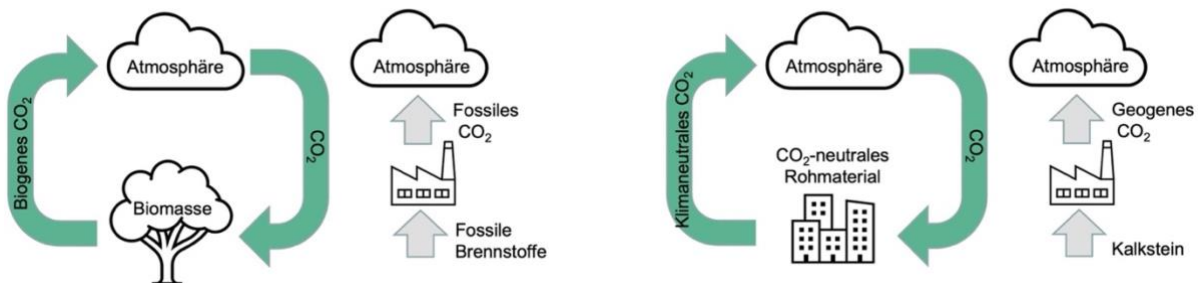


Grundlagenstudie zur Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ in der Klinkerproduktion am Beispiel der Papierasche



Abschlussbericht

Fachstelle Sekundärrohstoffe, Institut für Geologie, Universität Bern

Bern, Mai 2025

Impressum

Auftraggeberin

Cemsuisse (Verband der Schweizerischen Cementindustrie)

Auftragnehmerin

Fachstelle Sekundärrohstoffe, Institut für Geologie, Universität Bern

Berichtverfassung

Mirjam Wolffers	Fachstelle Sekundärrohstoffe (Projektleiterin)
Ilona Bosoppi	Fachstelle Sekundärrohstoffe
Frank Gfeller	Fachstelle Sekundärrohstoffe

Ko-Referat

Urs Eggenberger	Fachstelle Sekundärrohstoffe
-----------------	------------------------------

Versuche und Analytik

Fachstelle Sekundärrohstoffe
Ciments Vigier SA

Begleitgruppe

Martin Tschan	cemsuisse
Matthias Bürki	Ciments Vigier SA
Mathieu Antoni	Ciments Vigier SA
Markus Bolliger	Jura-Cement-Fabriken AG
Thomas Richner	Holcim Schweiz AG

Inhaltsverzeichnis

Einführung	3
1.1 Ausgangslage.....	3
1.2 Begrifflichkeiten zum Thema Rohmaterial mit CO ₂ -neutralem Anteil	3
1.3 Anrechenbarkeit im Emissionshandelssystem	4
1.4 Ziele der Studie.....	5
2 Probenahme und Analyse	6
2.1 Initiale Probenahme Papierasche	6
2.2 Probenaufbereitung und Analyse	6
3 Charakterisierung Papierasche	7
3.1 Entstehung	7
3.2 Chemische Zusammensetzung.....	7
3.3 Mineralogische Zusammensetzung.....	8
3.4 Bestimmung des H ₂ O- und CO ₂ -Gehalts mittels TGA.....	8
3.5 Vergleich chemische- und mineralogische Zusammensetzung	9
3.6 CO ₂ -Potential der Papierflugasche.....	10
4 Laborversuche zur Karbonatisierung der Papierflugasche	10
4.1 Fragestellung	10
4.2 Versuchsaufbau	11
4.3 Resultate.....	11
4.4 Interpretation	14
5 Dokumentation des Karbonatisierungsverlaufs im Zementwerk	14
5.1 Fragestellung	14
5.2 Versuchsaufbau und Probenahme.....	14
5.3 Resultate.....	15
6 Bestimmung Grundkarbonatisierung, CO₂-freier- und CO₂-neutraler Anteil	19
6.1 Normierung auf 100% CaO.....	19
6.2 Karbonatisierungspotential	19
6.3 Grundkarbonatisierung	21
6.4 CO ₂ -freier Anteil	21
6.5 CO ₂ -neutraler Anteil	21
6.6 Abgrenzung CO ₂ -freier- und CO ₂ -neutraler Anteil	22
7 Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ im Emissionshandelssystem (EHS)	23
7.1 Grundlagen	23
7.2 Tier 2.....	23
7.3 Tier 3.....	25
7.4 Definition Faktor F.....	26
7.5 Vergleich Tier 2 zu Tier 3 am Beispiel der Papierasche	27
7.6 Vergleich Tier 2 zu Tier 3 am Beispiel der Zugabe vor der Rohmühle	28
7.7 Potential	29
8 Zusammenfassung	30
9 Nächste Schritte	31
10 Referenzen	32
11 Anhang	33

Einführung

1.1 Ausgangslage

Um das Ziel des klimaneutralen Zements bis 2050 (cemsuisse, 2021) zu erreichen, setzen die Schweizer Zementwerke vermehrt auf die Substitution von Kalkstein durch den Einsatz von CaO-reichen Verbrennungsrückständen wie Holz- und Papierasche. Die Nutzung dieser alternativen Rohmaterialien haben den Vorteil, dass sie sowohl einen CO_2 -freien, als auch einen CO_2 -neutralen Anteil haben und bei der Verarbeitung zu Zement, im Gegensatz zum geogenen CO_2 aus dem Kalkstein, den CO_2 -Gehalt der Atmosphäre nicht erhöhen.

1.2 Begrifflichkeiten zum Thema Rohmaterial mit CO_2 -neutralem Anteil

1.2.1 CO_2 -freie Rohmaterialien

CO_2 -freie Rohmaterialien sind Materialien, deren Nutzung als Rohmaterial in der Klinkerproduktion keine direkten CO_2 -Emissionen verursachen, da deren Anteile an CaO und MgO nicht karbonatisch gebunden sind. Bei der Annahme, dass Holz- und Papierasche bei der Entstehung komplett entsäuert sind, da sie aus einem thermischen Prozess stammen, können sie bei der Entstehung als CO_2 -frei angesehen werden.

1.2.2 Rohmaterialien mit CO_2 -neutralem Anteil

Rohmaterialien mit CO_2 -neutralem Anteil sind Materialien, die zum Zeitpunkt ihrer Entstehung CO_2 -frei sind, aber während ihrer Nutzung (beispielsweise als Beton in einem Gebäude), Lagerung und Verarbeitung zu einem alternativen Rohmaterial innerhalb kurzer Zeiträume CO_2 aus der Luft aufnehmen (Wolffers et al., 2023). Das kurzfristig gebundene CO_2 (klimaneutrales CO_2) der Rohmaterialien wurde aus der Atmosphäre aufgenommen und wird bei der Klinkerproduktion wiederum ausgetrieben. Es trägt nicht zum Treibhauseffekt bei und kann als klimaneutral angesehen werden (Abbildung 1).

Sowohl Holz- als auch Papieraschen werden bei der Entstehung als CO_2 -frei betrachtet, sind jedoch enorm reaktiv und können innerhalb kürzester Zeit hydratisieren und durch CO_2 -Aufnahme aus der Luft karbonatisieren. Dieser karbonatisierte Anteil der Holz- und Papieraschen sollten daher als CO_2 -neutraler Anteil betrachtet werden.

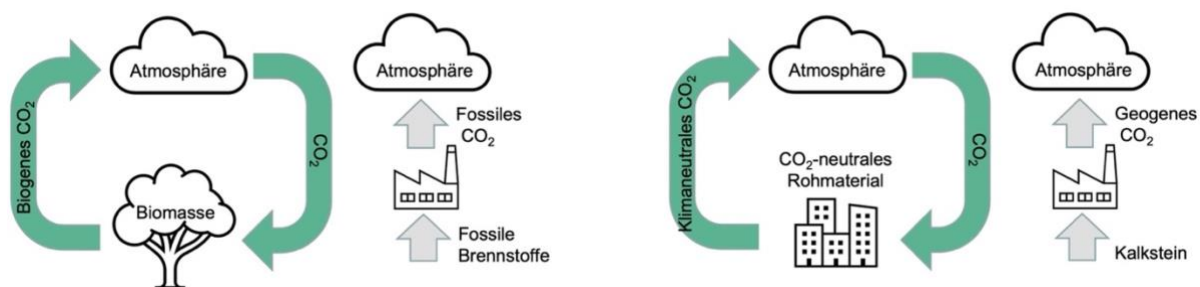


Abbildung 1: Analog wie bei den biogenen Brennstoffen für die Klinkerproduktion (links) wird durch den Einsatz von Rohmaterialien mit CO_2 -neutralem Anteil kurzfristig gebundenes CO_2 in die Atmosphäre emittiert, welches als klimaneutral angesehen werden kann, da es nicht zum Treibhauseffekt beiträgt. Durch eine konsequente Teilsubstitution von Kalkstein durch Rohmaterialien mit CO_2 -neutralem Anteil könnte daher der Ausstoss von geogenem und somit treibhausgasförderndem CO_2 in die Atmosphäre reduziert werden.

1.2.3 Grundkarbonatisierung

Viele potenzielle Ersatzrohstoffe in der Zementindustrie haben sowohl einen CO_2 -freien, als auch einen CO_2 -neutralen Anteil (Abbildung 2). Ein ungewisser Anteil an CO_2 wird bereits bei der Entstehung oder direkt danach aus der Atmosphäre aufgenommen. Diese «Grundkarbonatisierung», welche vor der ersten möglichen Probenahme und Messung im Prozess entsteht, kann nicht als klimaneutrales CO_2 angerechnet werden. Am Beispiel von Betonabbruch betrifft die Grundkarbonatisierung jenes CO_2 , welches während der Lebensdauer des Gebäudes aus der Atmosphäre aufgenommen wurde. Als

klimaneutral gilt nur jenes CO_2 , welches nach dem Abbruch des Gebäudes, während Transport, Lagerung und Nutzung des Materials spontan aufgenommen wurde. Bei der Holz- und Papierasche betrifft die Grundkarbonatisierung jener Anteil CO_2 , welcher während der Abkühlung im Rauchgas aufgenommen wird und bei der ersten möglichen Probenahme gemessen wird. Karbonatisiert das Material während der Lagerung, Transport und Nutzung im Zementwerk weiter, kann dieser Anteil als CO_2 -neutraler Anteil angesehen werden. Der CO_2 -freie Anteil stellt der nicht karbonatisierte Anteil dar. Für die Abgrenzung der verschiedenen Stufen (Grundkarbonatisierung, CO_2 -neutraler Anteil, CO_2 -freier Anteil) ist der Zeitpunkt der Messung entscheidend. Je nach Prozess wird die Messung zu einem anderen Zeitpunkt durchgeführt und somit fällt bspw. die Grundkarbonatisierung geringer aus.

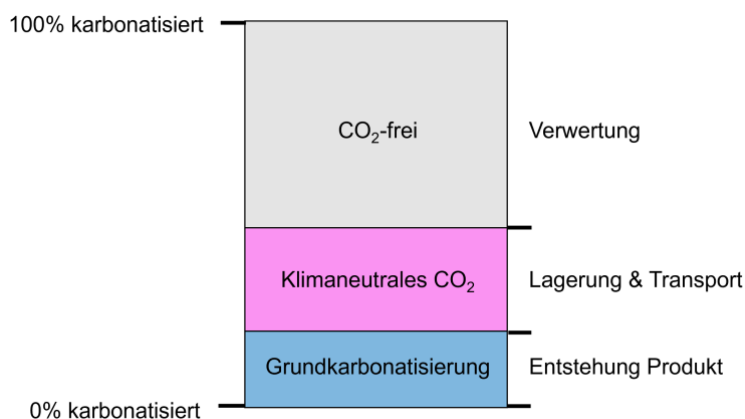


Abbildung 2: Schematische Darstellung der verschiedenen Karbonatisierungsstufen.

1.2.4 Spontane Karbonatisierung während Nutzung (Lagerung, Transport, Verwertung)

Da die Rohmaterialien mit CO_2 -neutralem Anteil enorm reaktiv sind, dürften sie bereits bei der Anlieferung stark teilkarbonatisiert sein. Wenn die Materialien je nach Prozessführung zusammen mit konventionellen Rohmaterialien durch die Rohmühle geführt werden, dürften sie spätestens nach der Rohmühle mit 10% absoluter Feuchte und 15% CO_2 -Atmosphäre nahezu vollständig karbonatisiert sein. Daher ist anzunehmen, dass das Ofenmehl zum Zeitpunkt der TIC/TOC Messung für das Monitoring kaum mehr CO_2 -freies Calciumoxid enthält. Der CO_2 -neutrale Anteil würde also im heutigen Monitoringsystem nicht oder nur bedingt in einer Reduktion der ausgewiesenen CO_2 -Emissionen resultieren. Die Datengrundlage in den Zementwerken zum Karbonatisierungsverlauf der Ersatzrohmaterialien mit CO_2 -neutralem Anteil ist heute nicht ausreichend, um diese Hypothese zu bestätigen. Daher soll im Rahmen dieser Studie am Beispiel eines Stellvertretermaterials, der Papierasche, der Karbonatisierungsverlauf zwischen Anlieferung und Nutzung im Zementwerk analysiert werden. Um eine aussagekräftige Datengrundlage zu erhalten, soll insbesondere die spontane Karbonatisierung im Labor während Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse untersucht werden, da der zwischenzeitlichen Karbonatisierung der Aschen in der Laboranalytik bisher zu wenig Rechnung getragen wurde. Die Kontrolle über die spontane Karbonatisierung während Probenaufbereitung und Analyse ist jedoch entscheidend für die Aussagekraft der TIC/TOC Messung und entsprechend für das Monitoring.

1.3 Anrechenbarkeit im Emissionshandelssystem

Der Einsatz von Rohmaterialien CO_2 -neutralem Anteil als Substitution für den Kalkstein in der Klinkerproduktion hat aus wissenschaftlicher Sicht ein grosses Potential, um die CO_2 -Bilanz des Zements nachhaltig zu senken. Jedoch kann kurzfristig gebundenes, klimaneutrales CO_2 heute rohstoffseitig in der Klinkerproduktion noch nicht angerechnet werden. Die Anrechenbarkeit wäre ein großer Treiber für die Verwertung von diesen Materialien als Rohmaterialersatz im Zementwerk.

Stand heute kann im Schweizer Emissionshandelssystem (EHS) nur der CO_2 -freie Anteil von Rohmaterialien mittels Tier 2 der IPCC-Guidelines (IPCC, 2006) angerechnet werden, nicht aber der CO_2 -neutrale Anteil (Abbildung 3). Für das Monitoring wird heute der Anteil an karbonatisch gebundenem

Kohlenstoff im Ofenmehl gemessen. Dabei wird nicht unterschieden, zu welchen Anteilen geogenes oder klimaneutrales CO₂ gebunden ist.

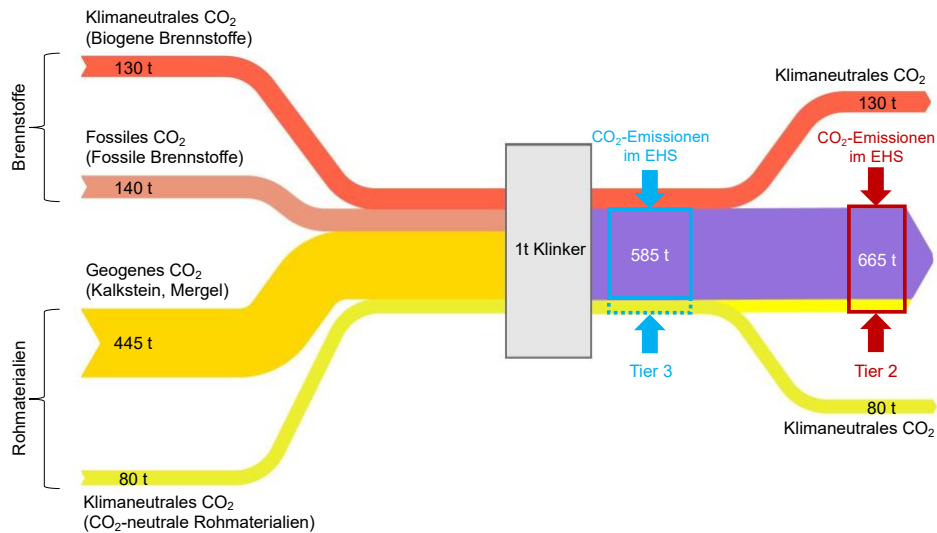


Abbildung 3: Das CO₂-Massenflussdiagramm zeigt schematisch die Unterschiede in der Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ in der Klinkerproduktion. Brennstoffseitig wird die Substitution von fossilen Brennstoffen durch biogene Brennstoffe und somit die Substitution von treibhausgasfördernden CO₂-Emissionen durch klimaneutrale CO₂-Emissionen im Emissionshandelssystem (EHS) angerechnet. Rohmaterialseitig ist die Substitution von Kalkstein und Mergel (geogenes CO₂) durch Rohmaterialien mit CO₂-neutralem Anteil noch nicht im EHS anrechenbar (Tier 2). Die geplante Studie soll die Grundlagen schaffen, um die Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ auf der Rohmaterialseite zu gewährleisten (Tier 3).

Um die Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ in der Klinkerproduktion zu gewährleisten, braucht es neue Ansätze im Monitoringsystem. Ein vielversprechender Ansatz bietet hierbei Tier 3 der IPCC-Guidelines (IPCC, 2006), bei welcher die CO₂ Emissionen über Massenbilanzrechnungen der verwendeten Rohmaterialien bestimmt werden. Den eingesetzten Rohmaterialien soll unter Berücksichtigung ihrer Art des karbonatisch gebundenen Kohlenstoffs (klimaneutral vs. geogen) ein CO₂-Emissionsfaktor zugewiesen werden, analog zu den alternativen Brennstoffen. Tier 3 wurde aber in der Schweiz noch nicht angewendet, weshalb die Anforderungen an die Datengrundlage für die Definition des angepassten CO₂-Emissionsfaktors erst gemeinsam mit der zuständigen Behörde definiert werden muss. Im Rahmen dieser Studie soll stellvertretend am Beispiel der Papierasche das Potential der Methode Tier 3 untersucht und den Weg zur Anrechenbarkeit derartiger Ersatzmaterialien aufgezeigt werden. Für die Erreichung der Ziele, ab 2050 klimaneutralen Klinker herzustellen, werden neben der hier aufgeführten Papierasche für weitere alternative Rohmaterialien CO₂-Emissionsfaktoren definiert werden müssen.

1.4 Ziele der Studie

Im Rahmen dieser Studie sollen anhand eines Stellvertretermaterials (Papierasche) folgende Fragestellungen adressiert werden:

- Probenahme und Initialcharakterisierung Papierasche
- Untersuchung des Karbonatisierungsverlaufs zwischen Anlieferung und Nutzung im Zementwerk
- Untersuchung der spontanen Karbonatisierung im Labor während Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse
- Untersuchung des Potentials zur Reduktion der ausgewiesenen CO₂-Emissionen mittels Tier 3
- Aufzeigen eines Weges zur Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ in der Klinkerproduktion

2 Probenahme und Analyse

2.1 Initiale Probenahme Papierasche

Für die initiale Charakterisierung und die Laborversuche wurde im Juli 2023 eine Probenahme der Papierasche durchgeführt. Die Papierascheprobe wurde direkt vom Dach des Silowagens mittels Probenahme-Lanze entnommen. Durch jede Luke wurde ein Eimer à ca. 1kg entnommen und diese zu einer Sammelprobe vermischt (Abbildung 4). Die Sammelprobe wurde schnellstmöglich in Vakuumbbeutel gefüllt, mit dem Vakuumiergerät die Luft abgesaugt und unter Vakuum bis zur weiteren Probenaufbereitung / Laborversuche zusätzlich in einer Glovebox unter inerter Atmosphäre gelagert.



Abbildung 4: Initiale Probenahme der Papierasche ab Silowagen.

2.2 Probenaufbereitung und Analyse

2.2.1 Glühverlust im Muffelofen

Für die Bestimmung des Glühverlusts im Kontext der Laborversuche zur Karbonatisierung während der Lagerung wurde ein zweistufiges Verfahren angewendet. Die Proben wurden zunächst während 30 Minuten im Muffelofen auf 550°C aufgeheizt und nach Auskühlen im Exsikkator eingewogen. Anschliessend wurden dieselben Proben während 30 Minuten auf 1050°C aufgeheizt, im Exsikkator ausgekühlt und eingewogen. Für die Dokumentation des Karbonatisierungsverlaufs im Zementwerk wurde ein einstufiges Verfahren gewählt, nach Standardvorgehen im Zementwerk. Die Proben wurden für 30 Minuten im Muffelofen bei 950°C erhitzt, um den Glühverlust zu bestimmen. Die Proben wurden im Exsikkator aufbewahrt und später zu Glaspillen für die XRF-Messungen weiterverarbeitet.

2.2.2 Mineralogische Zusammensetzung (XRD)

Die Papierflugasche wurde ohne Mahlen direkt in XRD-Probenhalter für Bragg-Brentano-Geometrie gefüllt und gemessen, um eine zusätzliche Karbonatisierung während der Probenaufbereitung zu verhindern. Die Messungen wurden auf einem PANalytical EMPYREAN Diffraktometer (CuK α -Strahlung) an desorientierten Proben von 5 bis 75° 2Theta bei 40 kV / 40 mA durchgeführt (fixer Divergenzschlitz). Für die Quantifizierung (Rietveld-Verfeinerung) wurde die Software HighScorePlus v.4.9. von PANalytical verwendet.

2.2.3 Chemische Zusammensetzung (XRF)

Für die chemischen Analysen wurden Glas- und Pulverpillen hergestellt. Für die Analyse der Hauptelemente wurden Glasperlen mit geglühten (950°C) Probenmaterial im Verhältnis 1:10 mit Flux

(PANalytical C-0640-70; LiT/LiM/LiI = 67/33/0.5) im Katanax-P1-Ofen hergestellt. Für die Analyse der Spurenelemente wurde getrocknetes Probenmaterial (105°C) im Verhältnis 1:4 mit Cereox-Hochstwachs im Achatmörser homogenisiert und mittels hydraulischer Presse (Specac Atlas Autotouch 25T) bei einem Druck von 16 t zu Pulverpresslingen gepresst. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Röntgenfluoreszenz (XRF) mit dem wellenlängendispersiven (WD-XRF) PANalytical Zetium Spektrometer am Institut für Erdwissenschaften der Universität Freiburg durchgeführt. Für die quantitative Analyse der Hauptelemente wurden die PANalytical WROXI-Kalibrierung mittels Glasperlen verwendet, welche speziell für Ca-reiche Matrixmaterialien erstellt wurde. Für die quantitative Analyse der Spurenelemente wurde die PANalytical ProTrace-Kalibrierung an Pulverpresslingen verwendet.

2.2.4 TIC/TOC

Bei dieser Messung wird die Probe kontinuierlich von Raumtemperatur bis auf 950°C erhitzt. In der ersten Phase bis ca. 105-120°C entweicht H₂O. Ab dieser Temperatur wird nur noch C emittiert. Die Unterscheidung dieses C in TOC und TIC wird durch die Definition einer Temperaturschwelle festgelegt (550°C). Das heisst, der TOC-Gehalt ist die Summe des emittierten C bis zu dieser Schwelle und der TIC-Gehalt die Summe von dieser Schwelle bis 950°C. Der relative Fehler von TOC oder TIC kann je nach Temperaturstufe variieren, aber die Summe aus TOC und TIC entspricht immer dem gesamten freigesetzten Kohlenstoff.

Zur Bestimmung des TIC (Total Inorganic Carbon) wurden Proben des nicht ausgeglühten Materials entnommen und im LECO gemessen. Im Unterschied zu den Werksproben wurden die Proben einzeln gemessen. Anders als bei gleichzeitiger Vorbereitung von bis zu 10 Proben, wurde auf diese Weise versucht, eine Karbonatisierung während der Wartezeit vor der Messung zu verhindern. Für die Messung wurde das Programm «Terres polluées» verwendet.

2.2.5 TGA Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrischen Messungen wurden im Temperaturbereich von 25 bis 850 °C unter Stickstoffatmosphäre (N₂) mit einem TGA/SDTA 851e von Mettler Toledo durchgeführt. Als Probenträger dienten Tiegel aus Aluminiumoxid (Al₂O₃), und die Heizrate betrug 5 °C/min. Um maschinenbedingte Artefakte auszuschliessen, wurde eine Blindkurve gemessen und von den Messergebnissen subtrahiert. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software STAR^e SW Version 9.3.

3 Charakterisierung Papierasche

3.1 Entstehung

Bei der beprobten Papierasche handelt es sich um die Zyklon- und Filterasche aus der Verbrennung von Rückständen aus dem Altpapierrecycling (Bsp. De-Inking Schlämme), wobei teilweise noch Klärschlämme aus der internen Produktion der Verbrennung zugeführt werden. Bei der Feuerung handelt es sich um eine Wirbelschichtfeuerung, welcher auch (Altholz-)Holzschnitzel zugeführt wird. Die bei der Feuerung entstehende Bettasche (hauptsächlich bestehend aus Bettmaterial, Steine und Metallen) wird auf Deponie Typ D entsorgt, während das Gemisch aus Zyklon- und Filterasche in diversen Schweizer Zementwerken als sekundäre Ca-Quelle dem Rohmaterial beigemischt wird.

3.2 Chemische Zusammensetzung

Die Hauptkomponenten der chemischen Zusammensetzung der Papierflugasche sind in Tabelle 1, sowie Abbildung 5 dargestellt. Ungefähr 90 % der Probe besteht aus CaO, SiO₂ Al₂O₃ und dem Glühverlust. Nach der Subtraktion des Glühverlusts gleicht das Material in seiner chemischen Zusammensetzung einem Al₂O₃-reichen Zement. Die Alioxide Na₂O und K₂O spielen mit Werten < 1 Gew. % eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Papierflugasche (ausgewählte Hauptkomponenten)

Gew.- %	LOI	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO
Papierflugasche	11.3	0.55	1.75	6.95	15.1	0.75	1.62	0.42	0.71	57.8	0.67	0.85	0.06	0.26

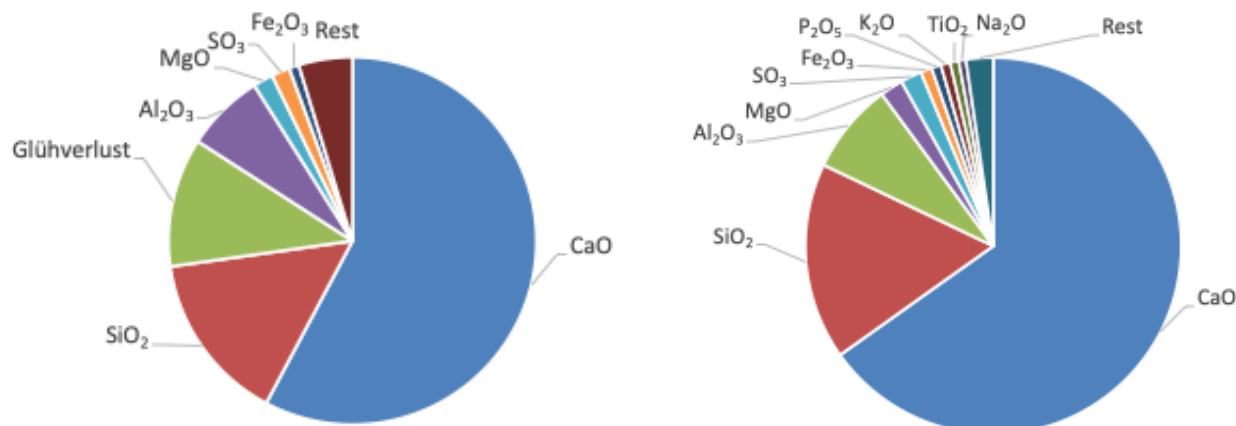


Abbildung 5: Chemische Zusammensetzung der Papierflugasche mit Glühverlust (links) und ohne (rechts). Der nicht spezifizierte Rest setzt sich mit absteigendem Gehalt aus P₂O₅, K₂O, TiO₂, Na₂O, Cl und ZnO zusammen. Alle weiteren Oxide zeigen Werte < 0.1 Gew.-%.

3.3 Mineralogische Zusammensetzung

Ein Überblick über die nachgewiesenen kristallinen Phasen der Papierflugasche ist in Tabelle 2 dargestellt. Die dominanten Phasen, mehr als 60 Gew.-% des kristallinen Anteils, sind Calciumoxid (CaO) und Calcit (CaCO₃). Weitere Hauptphasen sind Calciumaluminat sowie Melilite (Gehlenit/Äkermanit). Ausserdem führt die Probe Larnit (C2S-β), Feldspäte, Portlandit, Quarz und Anhydrit. Ein möglicher amorpher Anteil wurde mit der verwendeten Methode nicht bestimmt, kann aber vorhanden sein.

Tabelle 2: Phasenzusammensetzung der Papierasche

Phasen Name	Formel	Gew.-% Rietveld (Kristalliner Anteil)
Calciumoxid	CaO	32
Calcit	CaCO ₃	31
Ca-Aluminat-Kubisch	Ca ₉ (Al ₂ O ₆) ₃	8
Gehlenit/Äkermanit	Ca ₂ Al[AlSiO ₇] / Ca ₂ Mg[Si ₂ O ₇]	6
Larnit (Belit-β)	Ca ₂ SiO ₄	5
Ca-Aluminat-Orthorhombisch	Ca ₁₇ Na ₂ (Al ₆ O ₁₈) ₂	5
Feldspäte	KAlSi ₃ O ₈ / (Ca,N)Al(Al,Si) ₃ O ₈	5
Portlandit	Ca(OH) ₂	3
Anhydrit	CaSO ₄	3
Quarz	SiO ₂	3

3.4 Bestimmung des H₂O- und CO₂-Gehalts mittels TGA

Die Thermogravimetrische Kurve in Abbildung 6 zeigt drei Stufen:

1. Verlust von adsorbiertem Wasser zwischen 25 und 350°C
2. Dehydroxilierung von Portlandit Ca(OH)₂ zwischen 350°C und 450°C
3. Dekarbonatisierung von Calcit, CaCO₃ ab ca. 600°C

Die Messkurve sowie und die erste Ableitung des Gewichts bei zunehmender Temperatur zeigen den Gewichtsverlust und die Grösse der relativen Gewichtsänderungen. Über die zweite Ableitung lässt sich der Beginn und das Ende der Reaktion visualisieren. Die Gewichtsprozentage für H₂O für Stufe 1 und 2 sowie CO₂ für Stufe 3 sind in Tabelle 3 gelistet.

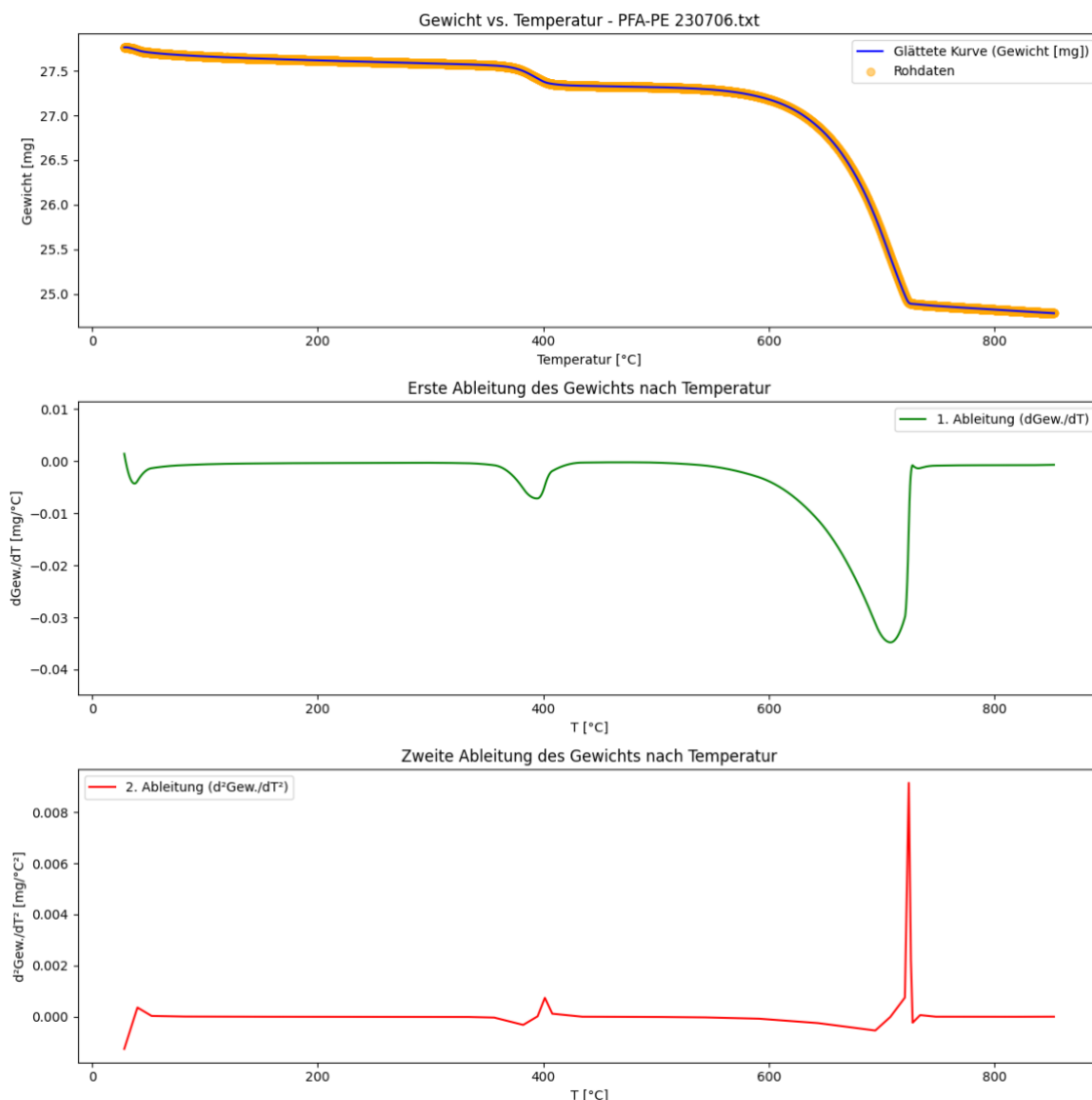


Abbildung 6: XY-Plots der thermogravimetrischen Analyse der Papierflugasche

Tabelle 3: Thermogravimetrische Analyse der Papierflugasche

Stufe N°	Temperaturbereich (°C)	Spezies	Gehalt (Gew. %)
1	25 - 350	H ₂ O	0.72
2	350 - 450	H ₂ O	0.85
3	450 - 750	CO ₂	8.89

3.5 Vergleich chemische- und mineralogische Zusammensetzung

Ein Vergleich der aus der Phasenzusammensetzung errechneten chemischen Zusammensetzung aus der XRD-Analyse und der gemessenen XRF-Daten (Tabelle 4), ermöglicht eine Plausibilitätskontrolle des Rietveld-Modells und lässt Rückschlüsse auf den amorphen Anteil zu. Zu hohe Werte für CaO und den Glühverlust legen nahe, dass CaCO₃ im Rietveld-Modell überschätzt wird. Eisen lässt sich in Meliliten und

Aluminaten einbauen, sie wurden aber im Rietveld Modell nicht berücksichtigt. Ähnliches gilt für Phosphor. Der deutlich zu tiefe Wert für SiO₂ gibt einen Hinweis auf eine glasige (amorphe)Phase. Die wichtigste Information aus der Phasenzusammensetzung in Bezug auf die Fragestellung des CO₂-Gehalts zeigt sich im Verhältnis von Freikalk CaO zu Calcit CaCO₃ von ca. 1:1. Der tatsächliche Calcitgehalt lässt sich über den CO₂ Wert aus den TGA Messungen ableiten. So lässt sich der Gehalt an freiem CaO und somit das reale Potential für die Karbonatisierung der Papierflugasche berechnen.

Tabelle 4: Vergleich der chemischen Zusammensetzung XRF / XRD

Gew.-%	LOI	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
XRF	11.3	0.5	1.8	6.9	15.0	0.7	1.6	0.7	57.8	0.9
XRD (Berechnet)	14.3	0.6	0.7	6.9	9.7	-	1.5	0.2	66.1	-

3.6 CO₂-Potential der Papierflugasche

Aus dem mittels Thermogravimetrie bestimmten CO₂-Gehalt von ca. 8.89 Gew. % (Tabelle 4) lässt sich der effektive CaCO₃ der Papierflugasche berechnen, dieser beträgt 20.2 Gew. %. Das Verhältnis von CaCO₃ zu CaO des kristallinen Anteils beträgt 31/32 (Tabelle 3) also ca. 1:1. Die Papierflugasche enthält also ca. 20 Gew. % CaO, welches zusätzlich karbonatisiert werden kann. Der CO₂-Gehalt in Gew. % einer vollständig karbonatisierten Papierflugasche berechnet sich aus Formel 1.

Formel 1: Formel zur Berechnung des CO₂-Potentials der Papierflugasche

$$CO_2 (max.) = \frac{(CO_2 (initial) + \frac{wt\% \text{ Freikalk (CaO)}}{\text{Molare Masse CaO}} * \text{Molare Masse CO}_2)}{(100 \text{ Gew. \%} + \frac{wt\% \text{ Freikalk (CaO)}}{\text{Molare Masse CaO}} * \text{Molare Masse CO}_2)} * 100 \text{ Gew. \%}$$

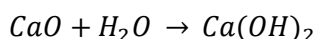
Daraus errechnet sich ein CO₂- Anteil von 21.8 Gew. % CO₂ für die komplett karbonatisierte Papierflugasche. Das Material kann also mehr als doppelt so viel CO₂ pro Masseneinheit einbauen, als es initial der Fall ist.

4 Laborversuche zur Karbonatisierung der Papierflugasche

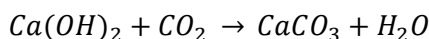
4.1 Fragestellung

Ein beträchtlicher Anteil (ca. 20 Gew.-%) der Papierflugasche besteht aus freiem Calciumoxid, CaO. In einer H₂O- und CO₂-haltigen Atmosphäre reagiert CaO zuerst zu Portlandit Ca(OH)₂ (Reaktion 1) und dann in einem zweiten Schritt zu Calcit CaCO₃ (Reaktion 2).

Reaktion 1: Umwandlung von Freikalk (CaO) zu Portlandit (Ca(OH)₂)



Reaktion 2: Umwandlung von Portlandit (Ca(OH)₂) zu Calcit (CaCO₃)



Diese Reaktion kann unter normalen Laborbedingungen (ca. 420 ppm CO₂ und 30-60 % Luftfeuchtigkeit) spontan ablaufen. Der Einbau von klimaneutralem CO₂ während der Lagerung und Bearbeitung im Labor ist also nicht ausgeschlossen. In diesem Zusammenhang spielen die Lagerung des Materials und die Messmethodik des Karbonisierungsgrades zentrale Rollen. Um diese beiden Aspekte möglichst präzise zu erfassen und bewährte Verfahren «best practice» für die Probenbehandlung zu entwickeln, wurden drei verschiedene Lagerungstechniken sowie vier Messmethoden miteinander verglichen

4.2 Versuchsaufbau

Drei Auszüge aus einer Papierflugaschen-Charge wurden über den Zeitraum von zwei Wochen in (1) einer Kunststoffdose mit Deckel, (2) einer Kunststoffdose in einem Exsikkator und (3) in einem vakuumierten Kunststoffbeutel gelagert. Anschliessend wurden sie im Wochentakt beprobt und der CO₂-Gehalt mittels zweistufigem Glühverlust im Muffelofen (550°C, 1050°C), thermogravimetrischer Analyse (TGA), Röntgendiffraktion und Analyse des «Gesamten Kohlenstoffs» (TIC/TOC) gemessen. Eine abschliessende TIC/TOC-Messung wurde nach einem weiteren Monat Lagerung durchgeführt. Um die Kinetik der Karbonatisierung unverpackter Papierflugasche bei Laborbedingungen einzuschätzen, wurde an einer weiteren Probe über einen Zeitraum von 1.25 Stunden fünfmal der Gesamtkohlenstoff bestimmt.

4.3 Resultate

4.3.1 Zweistufiger Glühverlust im Muffelofen

Die Glühverluste bei 550 °C und 1050 °C sind in Tabelle 14 bis Tabelle 16 im Anhang aufgeführt. Ein grafischer Vergleich ist in Abbildung 7 und Abbildung 8 dargestellt.

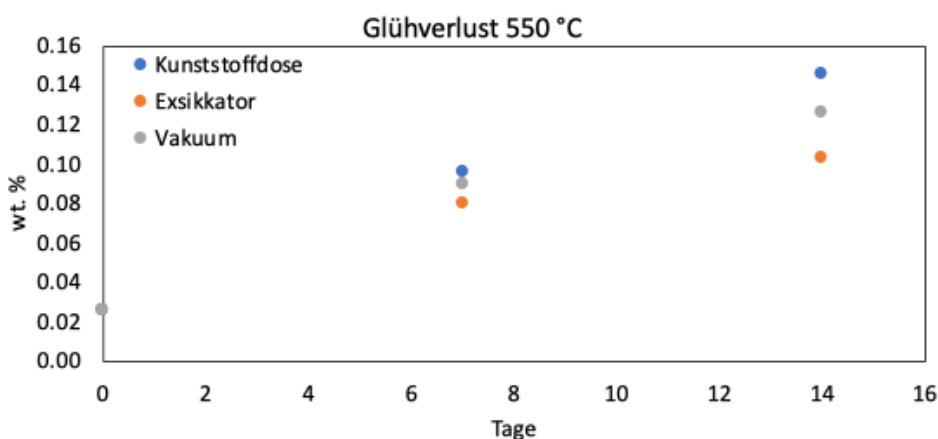


Abbildung 7: Glühverlust bei 550 °C der drei unterschiedlich gelagerten Papierflugasche-Proben.

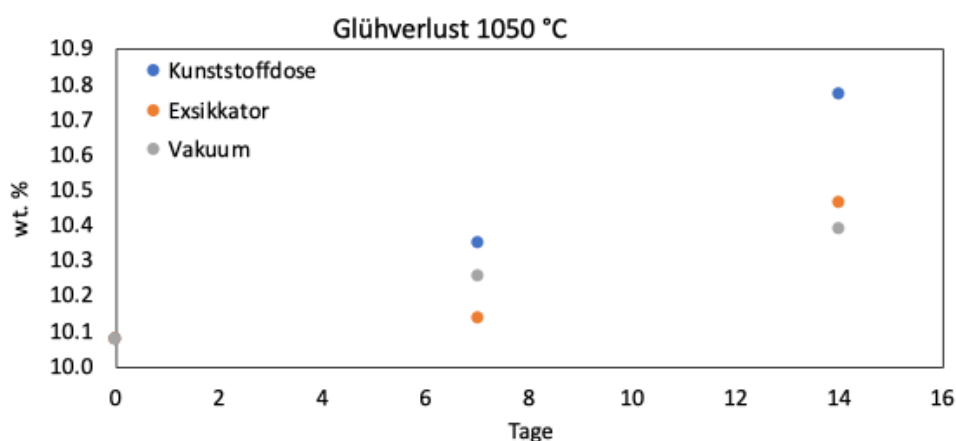


Abbildung 8: Glühverlust bei 1050 °C der drei unterschiedlich gelagerten Papierflugasche-Proben.

4.3.2 Thermogravimetrie

Die unterschiedlich gelagerten Proben wurden nach 14 Tagen thermogravimetrisch untersucht. Die gemessenen Gewichtsverluste sind in Tabelle 5 aufgeführt. In Abbildung 9 sind die drei Messkurven zusammen mit der TGA-Kurve des initialen Materials abgebildet. Nach 14 Tagen Lagerung zeigt sich bei allen Proben eine deutliche Zunahme der Dehydroxylierung von Ca(OH)₂ im Bereich von 300 bis 450°C. Der CO₂-Gehalt bleibt hingegen in allen Fällen stabil bei knapp 9 Gew.-%.

Tabelle 5: Thermogravimetrische Analysen. *CO₂ Gehalt normalisiert auf die trockene Probe (ohne Wasser und Hydroxylgruppen)

	H ₂ O [Gew.-%] (Wasser)	H ₂ O [Gew.-%] (Hydroxylgruppen)	CO ₂ [Gew.-%]	CO ₂ [Gew.-%]*
0 Tage	0.72	0.85	8.89	9.0
14 T Dose	1.11	3.18	8.73	9.1
14 T Exsikkator	0.91	2.95	8.60	8.9
14 T Vakuum	0.88	3.19	8.53	8.9

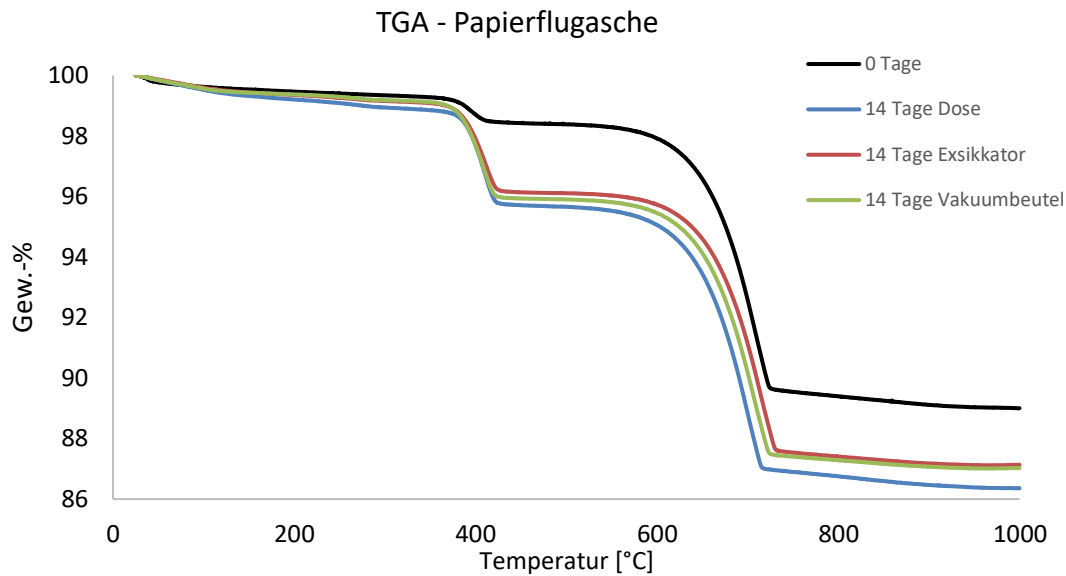


Abbildung 9: Thermogravimetrische Messkurven zwischen 25 und 1000°C.

4.3.3 XRD

Um die Proben auf eine Zunahme von CaCO₃ und eine Abnahme von CaO zu prüfen, wurden die Papierflugaschen aus der Kunststoffdose, dem Exsikkator und dem Vakuumbeutel nach 7 und 14 Tagen beprobt und mittels Röntgendiffraktion gemessen. Mit der XRD-Methode konnte keine signifikante Änderung festgestellt werden. Exemplarisch sind in Abbildung 10 die Diffraktogramme der Probe aus der Kunststoffdose bei 0, 7 und 14 Tagen dargestellt.

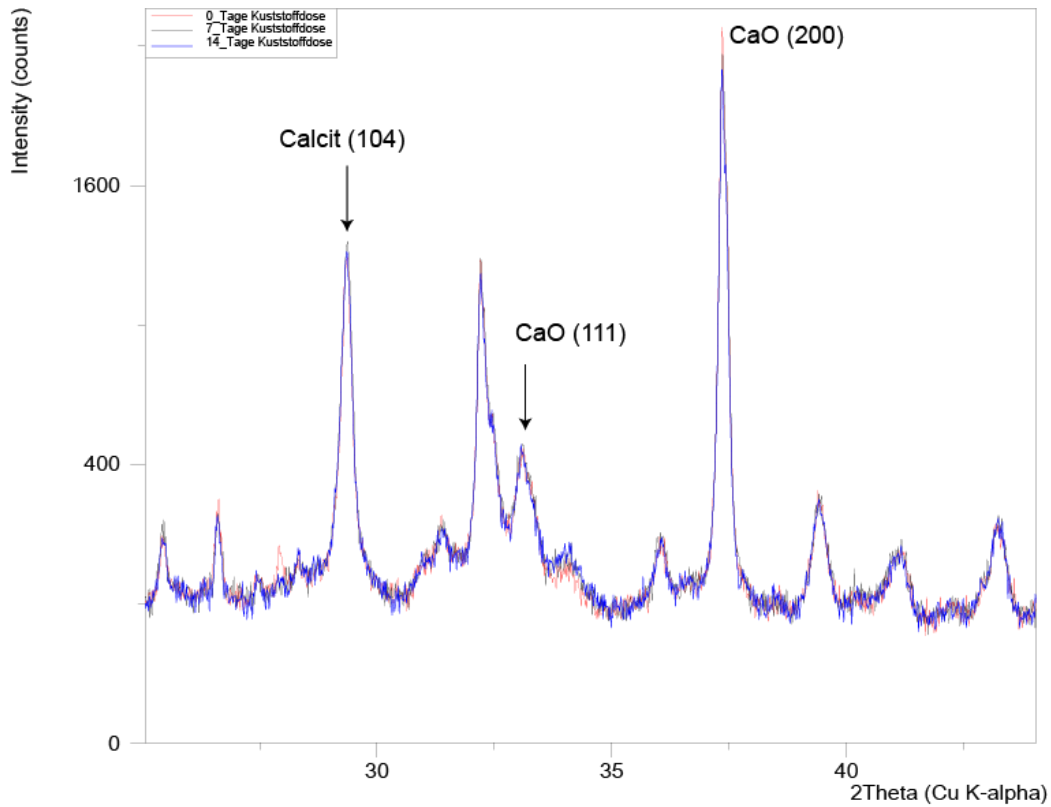


Abbildung 10: Diffraktogramme nach 0, 7 und 14 Tagen zwischen 20 und 50 °2θ für die in einer Kunststoffdose gelagerte Papierflugasche. Die Miller-Indizes für die stärksten Peaks von Freikalk (CaO) und Calcit sind markiert.

4.3.4 TIC/TOC

Nach 36 Tagen Lagerung wurden die drei Proben mittels TIC/TOC gemessen und mit der initialen Probe verglichen. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 17 im Anhang aufgeführt. Um eine mögliche Karbonatisierung auf dem Probenwechsler des LECO TIC/TOC-Messgeräts vor der Messung einschätzen zu können, wurde die Probe (PFA-PE 230828-Lu) fünfmal präpariert und in Serie gemessen. Zwischen den Messungen liegen jeweils ca. 20 Minuten. Die Resultate dieser Messreihe sind in Tabelle 18 im Anhang dargestellt und in Abbildung 11 grafisch dargestellt. Die Darstellung entspricht den Messungen einer einzelnen Probe. Das zusätzlich entstandene CO₂ ist somit entsprechend berücksichtigt und die Messungen müssen nicht normiert werden.

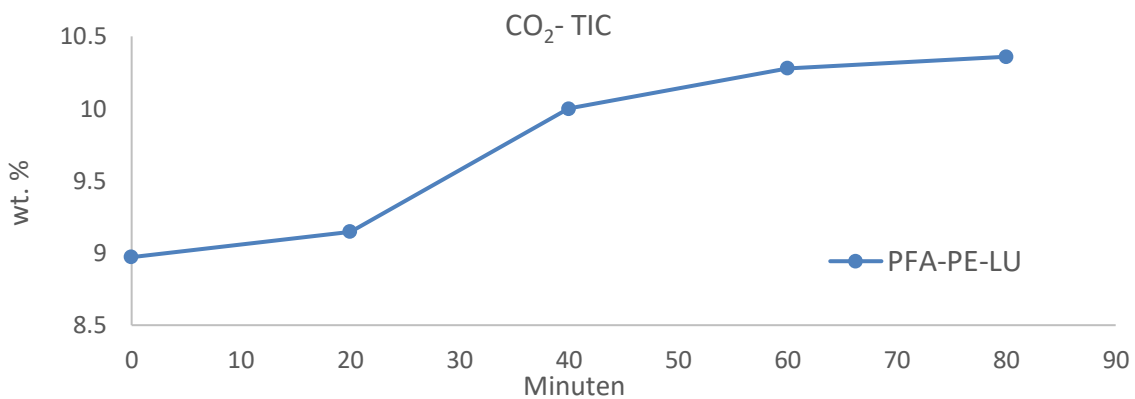


Abbildung 11: Messverlauf der CO₂-Werte (TIC/TOC) einer Papierflugasche-Probe, die auf Probeträgern zwischen 0 und 80 Minuten der Atmosphäre ausgesetzt wurde.

4.4 Interpretation

Von den vier getesteten Methoden zur Bestimmung des CO₂ erweist sich der zweistufige Glühverlust im Laborofen als ungeeignet. Die Idee der Methode ist es, bei 550 °C das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen des Portlandzements (Ca(OH)₂) zu erfassen und in einem zweiten Schritt den gesamten Glühverlust bei 1050 °C zu messen, um daraus den CO₂-Anteil zu berechnen. Die gemessenen Werte nach dem Erhitzen bei 550 °C sind für alle Proben nahe null (Tabelle 14 - Tabelle 16). Aus den TGA-Daten (Tabelle 5) kennen wir die Grössenordnung der H₂O-Gehalte der Proben, die bereits für die initiale Probe bei fast einem Gew.-% liegt und für die Proben nach 14 Tagen Lagerung um die 3 Gew.-% schwankt. Diese Diskrepanz lässt sich einzig durch eine Teilkarbonatisierung des Materials während des Glühverlusts erklären. Da der kristalline Anteil der Papierflugasche bereits vor der Dehydroxylierung von Ca(OH)₂ einen CaO-Anteil von ca. 30 Gew.-% aufweist, ist genügend Potenzial vorhanden, um das entwichene Wasser mit aufgenommenem CO₂ während oder nach dem Experiment zu ersetzen. Die bei 1050 °C gemessenen Werte sind korrekt, entsprechen aber der Summe aller flüchtigen Stoffe (grossmehrheitlich H₂O und CO₂). Als ungeeignet muss auch die Röntgendiffraktion eingestuft werden, da die Methode Änderungen <0.1% nicht aufzulösen vermag und nur kristalline Anteile berücksichtigt. Gut eignen sich Thermogravimetrie und TIC/TOC.

Über die Zeitspanne von 14 Tagen (Glühverlust, TGA, XRD) und 36 Tagen (TIC/TOC) lässt sich bei keiner der untersuchten Lagerungsmethoden eine signifikante Zunahme an CO₂ in den Proben feststellen. Die Aufbewahrung der Proben im Labor kann ohne Risiko in verschlossenen Kunststoffdosen erfolgen.

Die Papierflugasche nimmt spontan CO₂ aus der Atmosphäre auf, wie im In-Situ-Karbonatisierungstest (Tabelle 18 / Abbildung 11) gezeigt. Innerhalb von 80 Minuten steigt der CO₂-Gehalt des Materials von knapp 9 auf 10,4 Gew.-%. Nach 60 Minuten verlangsamt sich die Karbonatisierung, vermutlich weil nur die äusserste, mit Luft in Kontakt stehende Schicht betroffen ist. Bei der Messung vergleichbarer Proben mittels TIC/TOC sollte daher eine möglichst kurze Exposition vor der Messung gewährleistet sein.

5 Dokumentation des Karbonatisierungsverlaufs im Zementwerk

5.1 Fragestellung

Anhand eines Werksversuchs im Zementwerk soll der Karbonatisierungsverlauf der Papierasche zwischen Quelle (Siloöffnung Papierfabrik) und Nutzung im Zementwerk analysiert werden, um den Einfluss der pneumatischen Förderung sowie mehrtägigen Lagerung im Silo auf den Karbonatisierungsgrad der Papierasche zu untersuchen.

5.2 Versuchsaufbau und Probenahme

Das Ziel des Werkversuchs war die Verfolgung von einem isolierten Papieraschesilo vom Werk bis zum Eingang ins Homogenisiersilo (Abbildung 12). Dazu wurde vor dem Versuch ein Papieraschesilo komplett entleert und in der Vorwoche des Versuchs über mehrere Tage befüllt (insgesamt 5 Camionladungen). Um Abweichungen bei der Probenahme zu minimieren, wurden alle fünf Chargen durch denselben Chauffeur durchgeführt. Im Vorfeld wurde das LECO-Gerät kalibriert und die Anlage zum Einblasen der Papierasche gewartet, um einen störungsfreien Betrieb während des Werkversuchs zu gewährleisten. Am ersten Versuchstag wurde im isolierten Papieraschesilo eine Batch-Homogenisierung vorgenommen. Während des gesamten Versuchszeitraums wurde keine anderen alternativen Rohmaterialien eingesetzt, um die Bedingungen so konstant wie möglich zu halten. Im Vergleich zum Jahresmittel wurde während des Versuchs etwa die 3-fache Menge Papierasche eingesetzt.

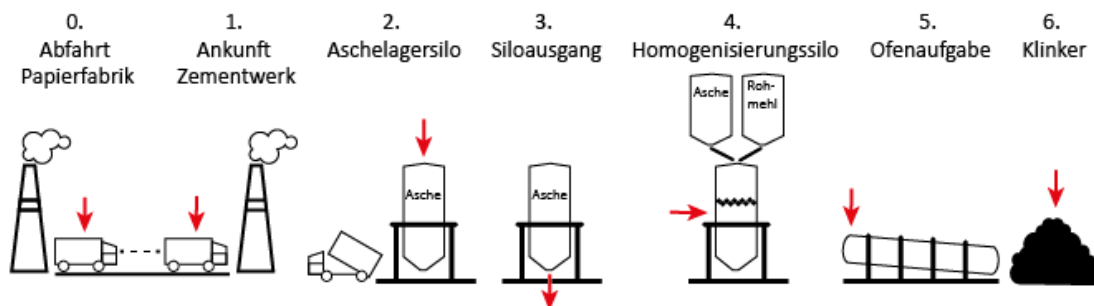


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Probenahmestellen

Tabelle 6: Details Probenahmestellen und Beprobung

Probenahmestelle	Bemerkung Probenahme	Anz. Proben
Siloöffnung Papierfabrik	Beprobung durch Fahrer, Probengefäß versiegelt	5
Ankunft Zementwerk	Beprobung durch Fahrer ab Silowagen, Probengefäß versiegelt	5
Aschelagersilo	Beprobung durch Projektteam, Beprobung über Luke im Silodeckel	2
Ausgang Silo	Beprobung durch Schichtarbeiter bei Luftförderkissen	7
Homogenisierungssilo	Beprobung (Mischprobe) durch Projektteam nach abgeschlossener Homogenisierung, Beprobung über Luke im Silodeckel.	3
Ofenaufgabe	Beprobung durch Schichtarbeiter	8
Klinker	Beprobung durch Schichtarbeit	3

5.3 Resultate

5.3.1 TIC und Glühverlust

In Tabelle 7 sind die Messwerte für TIC/TOC und Glühverlust der Papierascheproben aus den verschiedenen Lieferungen aufgeführt. Bereits am TIC- und errechnetem CaCO_3 -Wert ist zu erkennen, dass starke Qualitätsschwankungen innerhalb der Lieferungen bestehen. Die Werte zwischen Abfahrt und Ankunft pro Lieferung stimmen aber gut überein und es ist keine Karbonatisierung zu erkennen, obwohl die Proben bei der Anlieferung noch ca. 30°C warm waren. Es wird vermutet, dass der Austausch mit der Luft im Camionlader sehr minim ist und nur die direkt an der Luft exponierte Ascheoberfläche karbonatisieren kann. Dass die ältesten Proben den geringsten Karbonatisierungsgrad aufweisen, zeigt zudem, dass keine Karbonatisierung während der Lagerung stattgefunden hat. Die TIC-Werte und der Glühverlust korrelieren gut. Der TIC liegt jedoch immer etwa 10% tiefer.

Tabelle 7: Messwerte aus TIC/TOC Messung und Glühverlust (GV) der Papierascheproben pro Lieferung

Lieferung N°	Probenahmestelle	Carbon %	TOC %	TIC %	CaCO_3 %	CO_2 % aus CaCO_3	CO_2 % aus TIC	LOI aus GV
1	Abfahrt Papierfabrik	2.15	0.10	2.05	17.08	7.51	7.51	8.73
	Ankunft Zementwerk	2.25	0.15	2.10	17.47	7.68	7.68	8.83
2	Abfahrt Papierfabrik	2.40	0.09	2.31	19.24	8.46	8.46	9.67
	Ankunft Zementwerk	2.33	0.10	2.23	18.62	8.19	8.18	9.31
3	Abfahrt Papierfabrik	2.37	0.09	2.28	18.99	8.35	8.35	9.41
	Ankunft Zementwerk	2.34	0.10	2.24	18.70	8.22	8.22	9.50
4	Abfahrt Papierfabrik	2.73	0.09	2.64	21.99	9.67	9.67	10.55
	Ankunft Zementwerk	2.72	0.10	2.62	21.84	9.60	9.60	10.74
5	Abfahrt Papierfabrik	2.67	0.09	2.58	21.53	9.47	9.47	10.36
	Ankunft Zementwerk	2.69	0.10	2.60	21.63	9.51	9.51	10.53

In Tabelle 8 sind die Messwerte für TIC/TOC und Glühverlust der Papierascheproben aus dem Aschesilo aufgeführt. Das Silo wird von oben befüllt und wurde auch von oben beprobt. Somit wurde bei der Beprobung des Aschelagersilos die zuletzt abgeladenen Chargen (Lieferung N° 4 und 5 aus Tabelle 7) beprobt. Die Messwerte bestätigen die Korrelation mit der 4. und 5. Charge.

Die Karbonatisierung ist generell gering. Es kommt jeweils nur die Oberfläche (oberste Lage im Silo) mit Luft in Kontakt und kann karbonatisieren.

Tabelle 8: Messwerte aus TIC/TOC Messung und Glühverlust (GV) der Papierascheproben im Aschelagersilo

Probenahmestelle	N°	Carbon %	TOC %	TIC %	CaCO ₃ %	CO ₂ % aus CaCO ₃	CO ₂ % aus TIC	LOI aus GV
Aschelagersilo	1	2.74	0.12	2.62	21.86	9.61	9.61	10.68
Aschelagersilo	2	2.71	0.12	2.59	21.56	9.48	9.48	10.74

Beim Siloausgang (Tabelle 9) ist derselbe Trend wie bei den Camions festzustellen. Jene Camion-Charge, welche zuerst ins Silo gefüllt wurde, wird auch zuerst wieder ausgelassen. Dadurch lässt sich erkennen, dass es kaum eine Durchmischung im Silo gab und somit auch kaum eine Karbonatisierung stattfand.

Die Annahme, dass bei der Förderung auf dem Luftbett eine Durchmischung und ein wesentlicher Austausch mit der Luft geschieht, hat sich nicht bestätigt. Das Aschebett ist 10 cm mächtig und der Austausch an der Oberfläche ist zu gering für eine weitergehende Karbonatisierung.

Tabelle 9: Messwerte aus TIC/TOC Messung und Glühverlust (GV) der Papierascheproben beim Siloausgang (Tragfluthalle)

Probenahmestelle	N°	Carbon %	TOC %	TIC %	CaCO ₃ %	CO ₂ % aus CaCO ₃	CO ₂ % aus TIC	LOI aus GV
Ausgang Silo	1	2.36	0.11	2.24	18.68	8.22	8.22	9.49
Ausgang Silo	2	2.40	0.12	2.28	18.96	8.34	8.34	9.52
Ausgang Silo	3	2.75	0.14	2.60	21.67	9.53	9.53	10.66
Ausgang Silo	4	2.74	0.10	2.64	22.01	9.68	9.68	10.62
Ausgang Silo	5	2.67	0.10	2.57	21.46	9.43	9.43	10.69
Ausgang Silo	6	2.75	0.12	2.63	21.95	9.65	9.65	10.74
Ausgang Silo	7	2.71	0.12	2.59	21.57	9.48	9.48	10.69

Ab dem Homogenisierungssilo (Tabelle 10) liegt ein Materialgemisch von Papierasche und Ofenmehl vor. Der Hauptanteil bildet das Ofenmehl. Die Homogenisierung des Materials führt zu den konstanten und erhöhten TIC- und Glühverlust-Werten.

Tabelle 10: Messwerte aus TIC/TOC Messung und Glühverlust (GV) der Papierascheproben im Homogenisierungssilo und bei der Ofenaufgabe.

Probenahmestelle	N°	Carbon %	TOC %	TIC %	CaCO ₃ %	CO ₂ % aus CaCO ₃	CO ₂ % aus TIC	LOI aus GV
Homogenisierungssilo	1	9.11	0.29	8.81	73.45	32.30	32.30	34.18
Homogenisierungssilo	2	9.11	0.25	8.86	73.80	32.45	32.45	34.20
Homogenisierungssilo	3	9.10	0.26	8.84	73.67	32.39	32.39	34.21
Ofenaufgabe	1	9.15	0.23	8.92	74.30	32.67	32.67	34.80
Ofenaufgabe	2	9.03	0.21	8.82	73.49	32.31	32.31	33.99
Ofenaufgabe	3	9.04	0.22	8.82	73.52	32.33	32.33	34.10
Ofenaufgabe	4	8.97	0.23	8.74	72.81	32.02	32.01	34.12
Ofenaufgabe	5	9.12	0.22	8.90	74.19	32.62	32.62	34.24
Ofenaufgabe	6	9.21	0.23	8.98	74.84	32.91	32.91	34.27
Ofenaufgabe	7	9.05	0.22	8.83	73.58	32.35	32.35	34.29
Ofenaufgabe	8	9.18	0.23	8.96	74.64	32.82	32.82	34.34

Die Resultate des Glühverlustes (LOI) und der LECO-Messungen sind in Abbildung 13 in Kombination mit den Probenahmestellen dargestellt. Die Messungen von TIC Gew.%, CO₂ Gew.% und LOI zeigen bei allen Proben vergleichbare Verhältnisse.

Ein deutlicher Anstieg im CO₂-Gehalt auf ca. 32% ist bei den Proben aus dem Homogenisierungssilo zu sehen. Im Homogenisierungssilo wird die Papierasche dem Ofenmehl beigemischt. Der hohe CO₂-Gehalt ist somit durch das Ofenmehl zu erklären. Der Anteil Flugasche lag während dem Versuch bei ca. 7.1% und ist zu gering, um einen Effekt im CO₂-Gehalt im Homogenisierungssilo zu zeigen.

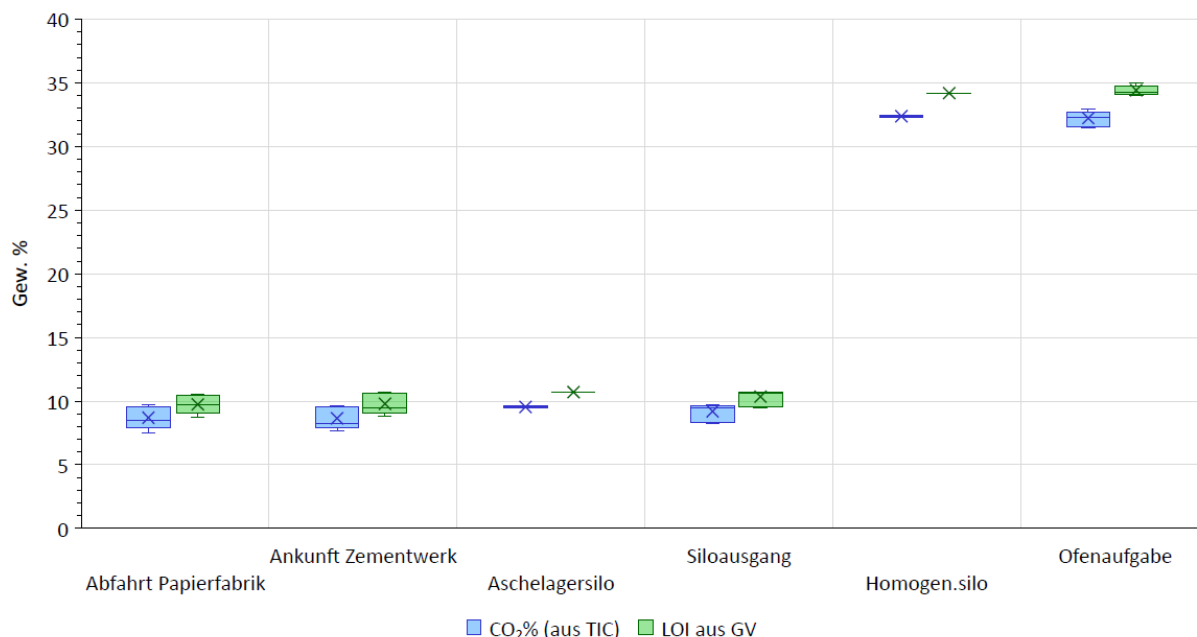


Abbildung 13: Darstellung der Glühverlust und LECO-Messungen nach Probenahmestellen.

Die ersten vier Proben von der Abfahrt in der Papierfabrik bis zum Siloausgang im Zementwerk zeigen den Karbonatisierungsverlauf der Papierasche während der Lagerung und dem Transport (Abbildung 14). In diesem Anteil der Karbonatisierung ist auch der unbekannte Anteil der Karbonatisierung aus dem Prozess der Papieraschefabrik enthalten.

Anders als erwartet, ist nur eine geringfügige Zunahme im Karbonatisierungsgrad festzustellen. Die CO₂ Gew.-%-Mittelwerte schwanken von 8.5% in der Papierfabrik über 9.6% im Aschesilo und 8.9% beim Siloausgang.

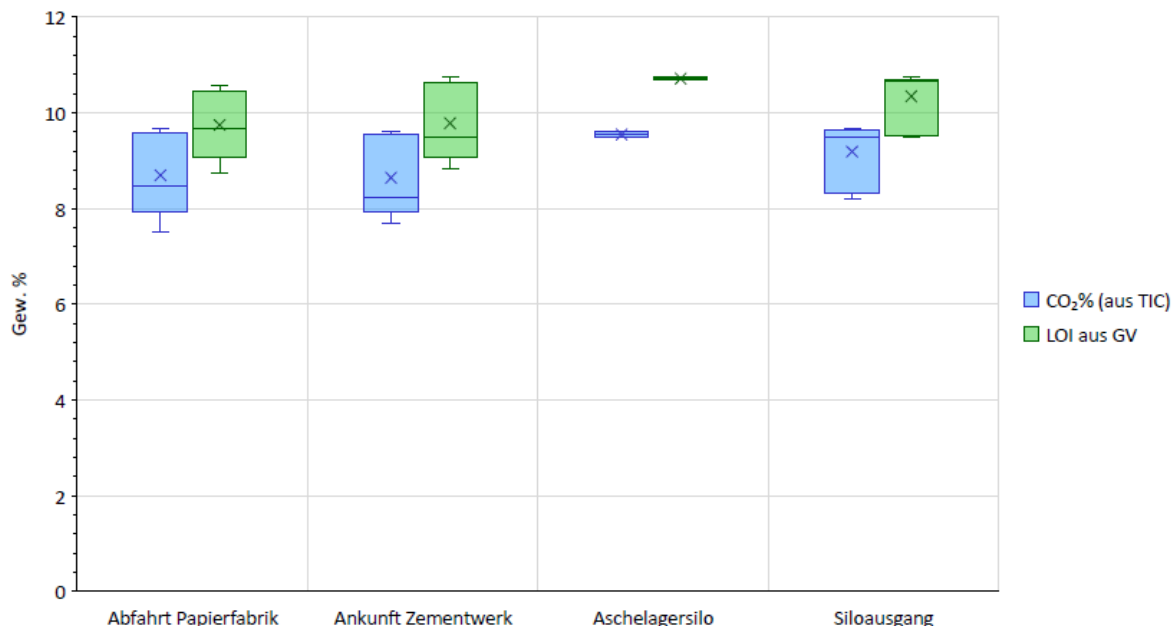


Abbildung 14: Darstellung der Glühverlust und LECO-Messungen nach Probenahmestellen von der Papierfabrik bis zum Siloausgang im Zementwerk.

5.3.2 Chemische Zusammensetzung

Basierend aus den Daten aus TIC/TOC und Glühverlust wurde an ausgewählten Proben die chemische Zusammensetzung bestimmt, um den TIC-Gehalt mit dem CaO-Gehalt in Zusammenhang bringen zu können. In der Tabelle 19 im Anhang sowie Abbildung 15 sind die wichtigsten Resultate der durchgeführten Messungen zusammengestellt.

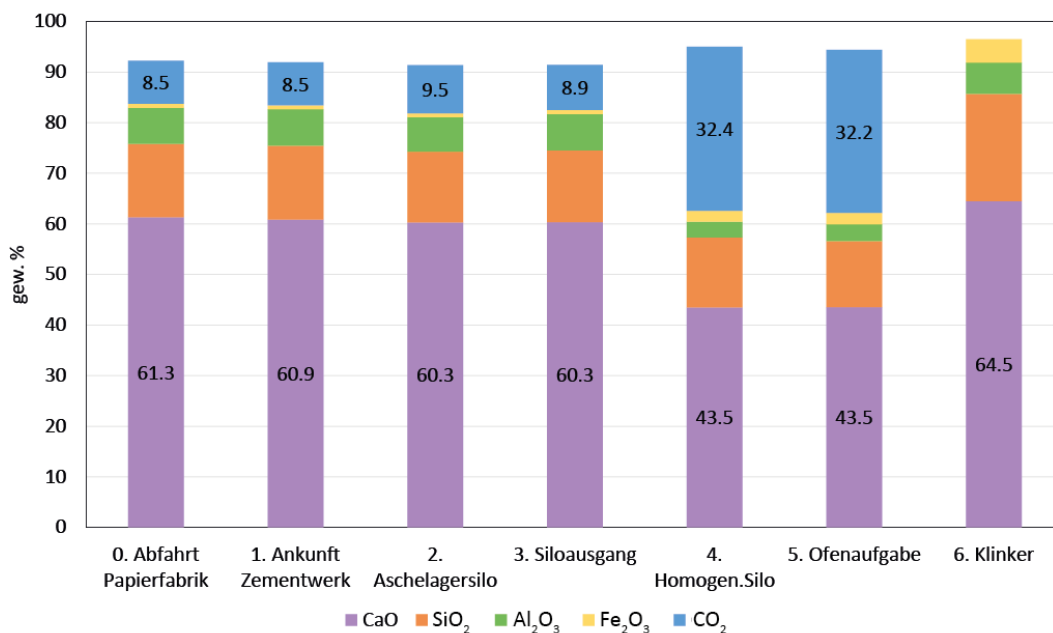


Abbildung 15: Darstellung der Hauptelementgehalte aus den XRF-Messungen. Die CO₂-Anteile sind beschriftet.

6 Bestimmung Grundkarbonatisierung, CO₂-freier- und CO₂-neutraler Anteil

6.1 Normierung auf 100% CaO

Da sich die Gesamtmasse des Materials als Funktion des Karbonatisierungsgrades ändert (Gewichtszunahme) und sich die Resultate der chemischen Zusammensetzung (XRF) jeweils auf das Probengewicht (Gew.%) bezieht, kann die Art der Karbonatisierung (Grundkarbonatisierung, CO₂-freier und CO₂-neutraler Anteil) nicht direkt über die Analyseresultate bestimmt werden. Die Unterschiede der Gesamtmasse als Funktion des Karbonatisierungsgrades sowie die Auswirkungen auf die errechnete chemische Zusammensetzung sind in Abbildung 16 dargestellt. Um die Analyseresultate in Bezug auf die CO₂-Aufnahme also vergleichbar zu machen, wurde eine Normierung der Analyseresultate auf 100% CaO vorgenommen (Abbildung 16 unten), da CaO die Basis für die Karbonatisierung ist.

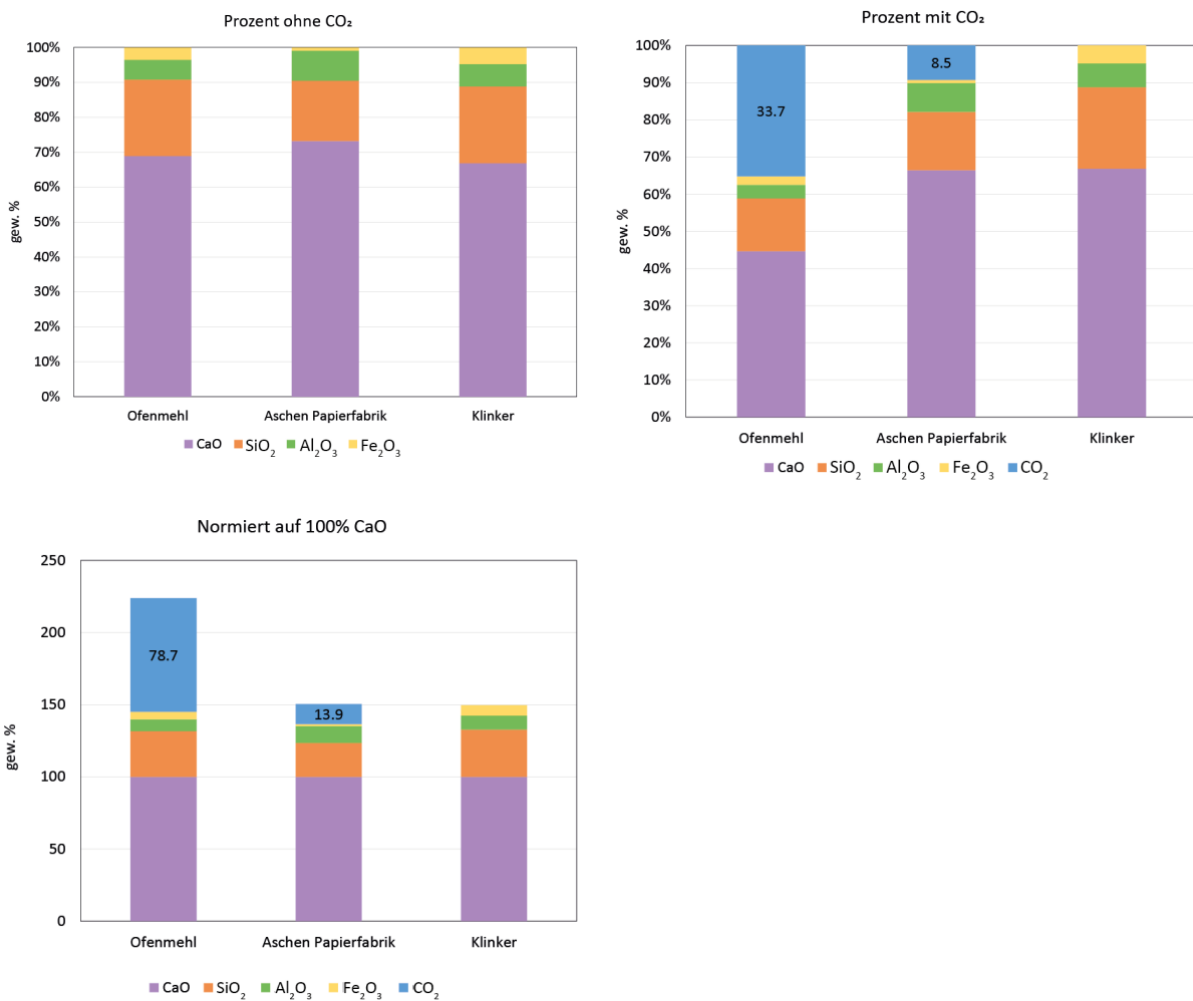


Abbildung 16: Illustration der Unterschiede in der errechneten chemischen Zusammensetzung von Ofenmehl, Papierasche und Klinker ohne CO₂ (oben links), mit CO₂ (oben rechts) sowie die Gehalte auf 100% CaO normiert. Die CO₂-Anteile sind beschriftet.

6.2 Karbonatisierungspotential

Zur Bestimmung der verschiedenen Arten der Karbonatisierung (Grundkarbonatisierung, CO₂-freier- und CO₂-neutraler Anteil) muss zuerst ermittelt werden, wie viel CO₂ das Material potenziell aufnehmen kann (Karbonatisierungspotential). Das CO₂ wird bei der Papierasche über CaO und MgO eingebaut. Unter der vereinfachten Annahme, dass alles CaO und MgO karbonatisch vorliegt, sind diese massgebend für die

Menge an CO₂, welche im Material aufgenommen werden kann. Da MgO in der Papierasche nur einen geringen Anteil ausmacht, wird es in der Berechnung vernachlässigt.

Auf Basis der Molaren Massen wird CaO mit einem Faktor von 0.785¹ in CaCO₃ umgewandelt und so aus den gemessenen Gehalten der XRF-Messungen das theoretische Maximum an CO₂ im Material berechnet. Das bedeutet, dass 1t CaO maximal 785 kg CO₂ binden kann. Das gesamte Karbonatisierungspotential ist 78.5%.

Zur Illustration ist in Abbildung 17 der bereits karbonatisierte Anteil der analysierten Proben in blau dargestellt und beziffert. Das freie Karbonatisierungspotential entspricht der Differenz zum gesamten Karbonatisierungspotential und ist grau dargestellt (vgl. Tabelle 11).

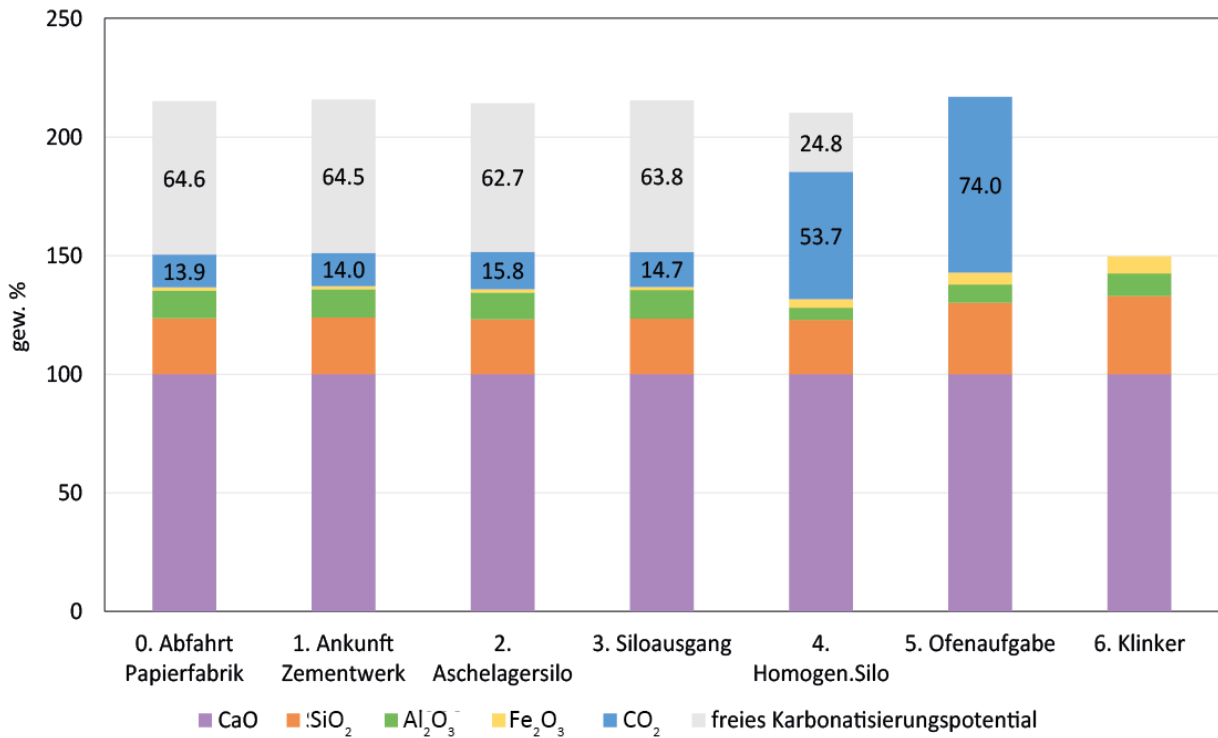


Abbildung 17: Darstellung der durchschnittlichen SiO₂-, CaO-, Al₂O₃-, Fe₂O₃-Anteile pro Probenahmestandort aus den XRF-Messungen und CO₂-Anteile aus LECO-Messungen auf 100% CaO normiert. Die CO₂-Anteile sind beschriftet.

¹ Stöchiometrischer Emissionsfaktor: Ergibt sich aus den Molaren Massen von C=12.011, Ca=40.078, O=15.999 g/mol

Tabelle 11: Zusammenstellung des CO₂-Gehalts und -Potentials der Papierasche berechnet aus der LECO-Messung und normiert auf 100% CaO.

Probenahmestelle	berechnet aus LECO [%]	Normiert auf 100% CaO [%]		
	CO ₂ -Gehalt	CO ₂ -Gehalt	Gesamtes Karbonatisierungspotential	Freies Karbonatisierungspotential
Abfahrt Papierfabrik	8.5	13.9	78.5	64.6
Ankunft Zementwerk	8.5	14.0	78.5	64.5
Aschelagersilo	9.5	15.8	78.5	62.7
Siloeingang	8.9	14.7	78.5	63.8

6.3 Grundkarbonatisierung

Aus Kapitel 1.2.3 ist bekannt, dass die Papierasche bei der erstmöglichen Probenahmestelle in der Papierfabrik bereits eine Grundkarbonatisierung aufweist. Diese entspricht 13.9% bei einer Normierung auf 100% CaO (Abbildung 18).

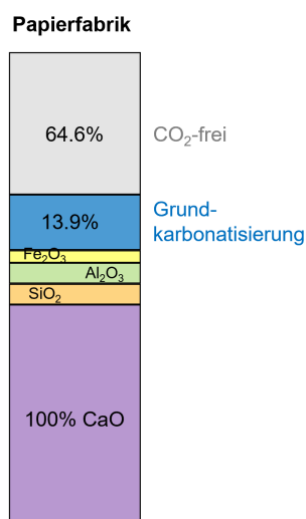


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Grundkarbonatisierung und des CO₂-freien Anteils (vgl. Abbildung 17), Analysewerte normiert auf 100% CaO.

6.4 CO₂-freier Anteil

Der CO₂-freie Anteil entspricht der Differenz zwischen der Grundkarbonatisierung (13.9%) und dem gesamten Karbonatisierungspotential (78.5%). Der CO₂-freie Anteil liegt somit in der Papierfabrik bei 64.6% (Abbildung 18).

6.5 CO₂-neutraler Anteil

Der CO₂-neutrale Anteil ist jener Anteil, welcher während dem Transport, Lagerung und Nutzung der Asche karbonatisiert (Kapitel 1.2.2). Die Analyseresultate der verschiedenen Beprobungs-Stationen haben gezeigt, dass während dem Transport, Lagerung und Nutzung der Papierasche nur eine sehr geringe Karbonatisierung stattfindet (Abbildung 15). Aufgrund der geringfügigen Schwankungen im CO₂-Gehalt wird hier der CO₂-neutrale Anteil als Differenz im CO₂-Gehalt zwischen der ersten Probenahme in der Papierfabrik (Grundkarbonatisierung) und der letzten Probenahme vor dem Ofen (Aschesilo Ausgang) definiert. In Abbildung 19 ist die Differenz der CO₂-Gehalte zwischen den beiden Probenahmen als CO₂-neutraler Anteil dargestellt.

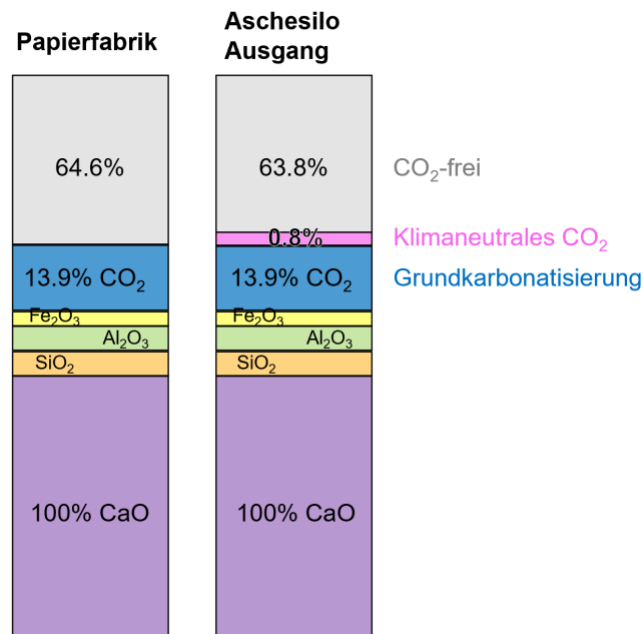


Abbildung 19: Schematische Darstellung der verschiedenen Karbonatisierungsstufen zw. Quelle (Papierfabrik) und Nutzung (Siloausgang). Der CO₂-neutrale Anteil ist pink dargestellt.

6.6 Abgrenzung CO₂-freier- und CO₂-neutraler Anteil

Wie in Kapitel 1.2.4 beschrieben, kann Stand heute gemäss EHS mittels Tier 2 der IPCC-Guidelines (IPCC, 2006) nur der CO₂-freie Anteil angerechnet werden, nicht aber der CO₂-neutrale Anteil. Für die Abgrenzung zwischen Grundkarbonatisierung, CO₂-freier- und CO₂-neutraler Anteil ist der **Zeitpunkt der Probenahme und Messung entscheidend** (Kapitel 1.2.3). Es wird davon ausgegangen, dass bei der Verbrennung von Papierschlamm die entstandene Papierasche im Wirbelschichtofen komplett CO₂-frei ist, aber bereits während der Abkühlung im Rauchgas hydratisiert und CO₂ aus dem Rauchgas aufnimmt (Abbildung 20). Dadurch wird bei der erstmöglichen Probenahme im Aschesilo (Probenahmestelle «0. Abfahrt Papierfabrik») bereits ein initialer CO₂-Gehalt festgestellt (Grundkarbonatisierung). Die letzte mögliche Probenahme vor dem Drehrohrofen definiert den CO₂-neutralen Anteil, welcher während Transport, Lagerung und Nutzung aufgenommen wurde, bevor die Asche mit dem Ofenmehl in den Drehrohrofen gelangt. Es wird angenommen, dass das Material innerhalb des Ofens, bis die Temperatur von ca. 840°C erreicht ist, weiter CO₂ aufnimmt, welches es anschliessend bei der Kalzinierung wieder abgibt. Abbildung 20 zeigt schematisch den zeitlichen Verlauf der Karbonatisierung (CO₂-Aufnahme und -Abgabe). Das Karbonatisierungsverhalten vor der ersten Probenahme (Entstehung der Papierasche) und nach der letzten Probenahme (Brennvorgang im Drehrohrofen) kann nicht durch Probenahmen verifiziert werden. Für die Abrechnung gemäss EHS sind somit die nachweisbaren Prozessschritte entscheidend.

Gemäss EHS soll jede CO₂-Emission nur einmal abgerechnet werden. Im vorliegenden Fall wird in der Papierfabrik alles CO₂ bis auf die Grundkarbonatisierung abgerechnet. In der Zementfabrik soll entsprechend nur noch die CO₂-Emission der Grundkarbonatisierung abgerechnet werden, nicht aber das klimaneutrale CO₂, welches während Transport, Lagerung und Nutzung wieder aus der Atmosphäre gebunden wurde. Klimaneutral ist laut EHS somit jener Teil, welcher bereits einmal als Emission abgerechnet wurde.

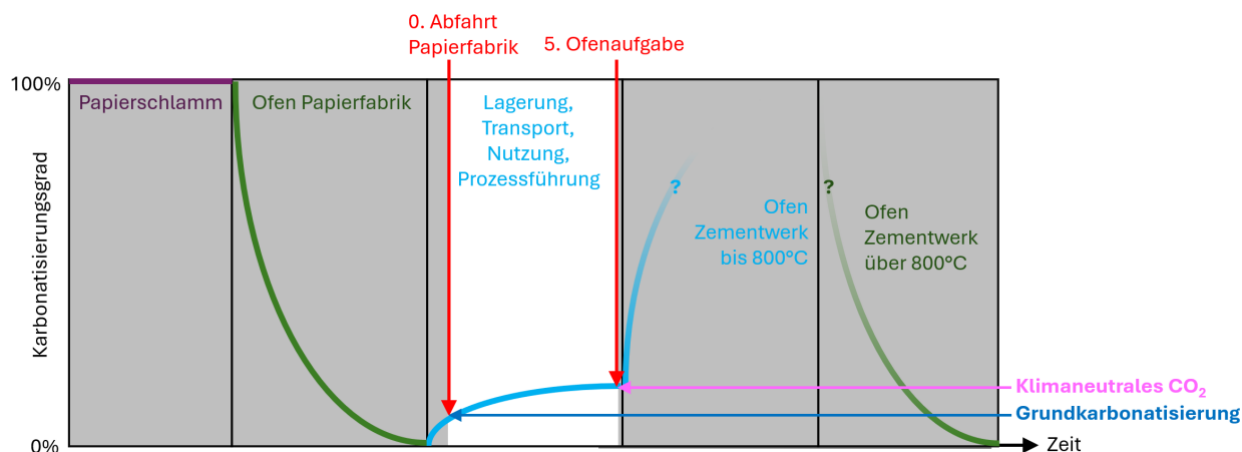


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Karbonisierungsverlaufs der Papiersasche vom Ofen der Papierfabrik bis zum hergestellten Klinker. Die Probenahmestellen sind rot beschriftet.

7 Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ im Emissionshandelssystem (EHS)

7.1 Grundlagen

Die Bestimmung der CO₂-Emissionen aus Zementwerken wird über die Richtlinien des Intergovernmental Panel on Climate Change, kurz IPCC, definiert (IPCC, 2006). In den Richtlinien werden 3 Methoden (genannt «Tier», zu deutsch: Ebenen / Stufen) für die Berechnung der Emissionen beschrieben, welche mit fortlaufender Nummer (1-3) immer detaillierter und somit genauer, aber auch aufwändiger werden. Bei der Ebene 1 (Tier 1) wird mit den Zementproduktionsdaten die Klinkerproduktion abgeschätzt und mittels Standard-Emissionsfaktor die CO₂-Emissionen berechnet. Ein- und Ausfahren von Klinker werden ebenfalls berücksichtigt, da Emissionen aus der Herstellung von importiertem Klinker bereits in einem anderen Land erzeugt und verbucht wurden. Diese Ebene stellt eine pauschale Abschätzung der Emissionen dar und ist hier nicht weiter relevant.

Bei der Ebene 2 (Tier 2) wird gemäss IPCC mit den Daten aus der Klinkerproduktion (Kalzium- und Magnesium-Gehalt im Klinker) und einem Standard-Emissionsfaktor gerechnet. Dies ist die aktuell gängige Ebene für die Abrechnung des CO₂-Ausstosses in den Schweizer Zementwerken. Die Umsetzung in der Praxis anhand TIC-Messungen ist im nachfolgenden Kapitel 7.2 beschreiben. Diese Methode ist detaillierter und entsprechend präziser als die Ebene 1. Mit der Ebene 2 kann ein allfälliger CO₂-freier Anteil eines Rohmaterials ausgewiesen werden, nicht aber ein CO₂-neutraler Anteil, da rohmaterialseitig zum Zeitpunkt der Messung für das Monitoring nicht zw. klimaneutralem und geogenem CO₂ unterschieden wird.

Die Ebene 3 (Tier 3) ist die detaillierteste Berechnung. Sie basiert auf einer Massenbilanzrechnungen aller eingesetzten karbonathaltigen Rohmaterial- und Brennstoffquellen, unter Einbezug der eingesetzten Mengen und Zusammensetzungen, Kalzinierungsgrade und Emissionsfaktoren der einzelnen Materialien. Die Ebene 3 ist somit sehr detailliert und wird Stand Heute in der Schweiz noch nicht angewendet. Um einen CO₂-neutralen Anteil in den Rohmaterialien geltend zu machen, wird empfohlen diese Ebene zur Berechnung der Emissionen anzuwenden.

7.2 Tier 2

Bei Tier 2 werden in der Praxis die TIC-Gehalte (total inorganic carbon, zu deutsch: anorganischer Kohlenstoff) des Ofenmehls gemessen. Unter der Annahme, dass der anorganische Kohlenstoff karbonatisch gebunden ist, wird daraus der CO₂-Gehalt des verwendeten Rohmaterials berechnet (Abbildung 21 und Tabelle 12). Das Ofenmehl enthält dabei sowohl Rohstoffe aus dem Steinbruch als auch alternative kontaminierte Rohstoffe und Rohmaterialien mit CO₂-freien und CO₂-neutralen Anteilen

wie zum Beispiel Papier- und Holzasche. Der CO₂-freie Teil wird berücksichtigt, da über die Messung der TIC-Gehalte nur der karbonatisierte Anteil für die Berechnung berücksichtigt wird (Grundkarbonatisierung und CO₂-neutraler Anteil). Der Ofenstaub wird jeweils ins Ofenmehl zurückgeführt.

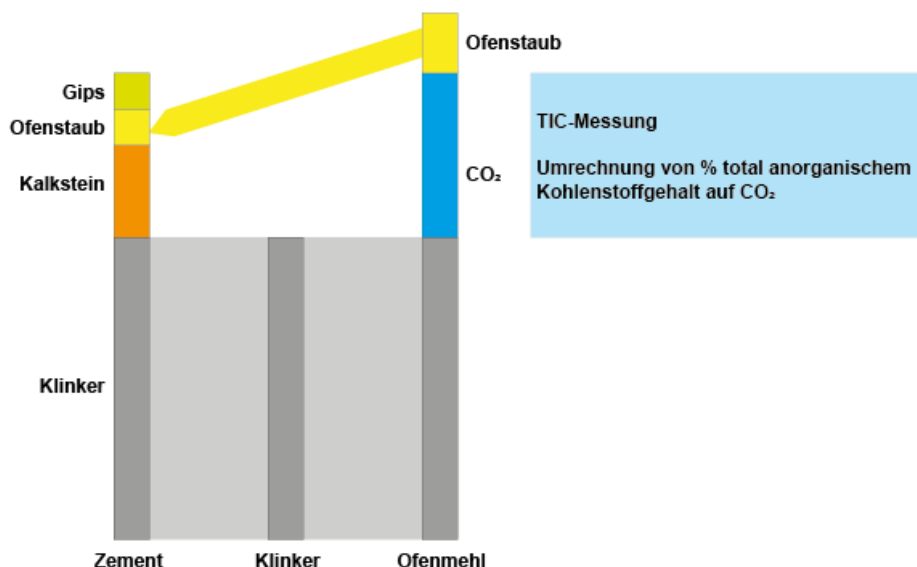


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Materialien der Zementproduktion und CO₂-Gehalt-Bestimmung mittels Tier 2.

Die CO₂-Emissionen ergeben sich somit aus der Menge Ofenmehl und dem errechneten Emissionsfaktor aus der TIC/TOC Messung (Formel 2).

Formel 2: Formel zur Berechnung der CO₂-Emissionen nach Tier 2

$$CO_2 \text{ Emissionen} = M_{\text{Ofenmehl}} \times EF_{\text{karbonatisch}}$$

Tabelle 12: Erläuterung der in Formel 2 verwendeten Parameter

Parameter	Beschreibung	Einheit	Kommentar
CO ₂ Emissionen	Geogene Emissionen	t CO ₂	
M _{Ofenmehl}	Masse Ofenmehl	t Ofenmehl	Wird über Klinkermenge bestimmt.
EF _{karbonatisch}	Emissionsfaktor karbonatisch gebundener Kohlenstoff	t CO ₂ /t Ofenmehl	Wird aus der TIC-Messung berechnet. TIC*3.66 ² =CO ₂

² Ergibt sich aus den Molaren Massen von C=12.011, O=15.999

7.3 Tier 3

Der Ansatz Tier 3 basiert auf einer Massenbilanzrechnungen aller eingesetzten karbonathaltigen Rohmaterialquellen. Dabei wird die theoretisch mögliche CO₂-Emission des Ofenmehls berechnet, basierend auf der Berechnung des Emissionsfaktors über die CaO- und MgO-Konzentrationen der eingesetzten Materialien. Davon wird Summe aller CO₂-freien und CO₂-neutralen Anteile der eingesetzten Rohstoffquellen subtrahiert (Abbildung 22).

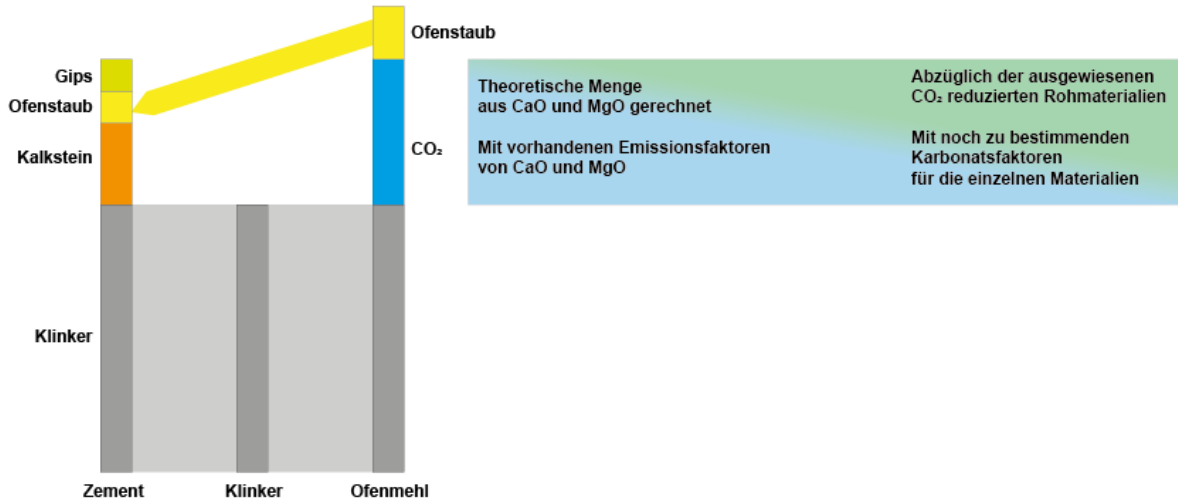


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Materialien der Zementproduktion und CO₂-Gehalt-Bestimmung mittels Tier 3.

Die CO₂-Emissionen ergeben sich somit aus den Emissionen des Ofenmehls und den definierten CO₂-neutralen Anteilen pro eingesetztes alternatives Rohmaterial.

Sowohl für die Emissionen des Ofenmehls als auch für jene der alternativen Rohmaterialien müssen alle relevanten Karbonate berücksichtigt werden. Als allgemein gültige Summenformel wird nachfolgende Formel vorgeschlagen (Formel 3):

Formel 3: Vorschlag zur Berechnung des klimaneutralen Anteils im alternativen Rohmaterial (allgemein formuliert)

$$CO_2 \text{ Emissionen} = M_O \times \sum [C_{K-O} \times EF_{K-O}] - \sum (M_{AR} \times \sum [C_{K-AR} \times EF_{K-AR} \times F_{K-AR}])$$

O = Ofenmehl

K = Karbonate

AR = Alternative Rohmaterialien

M = Masse

C = Konzentration

EF = CO₂-Emissionsfaktor

F = Klimaneutraler und CO₂-freier Anteil der Emission

7.3.1 Formel Tier 3 für Papierasche

Beim Ofenmehl werden die Emissionen von CaO und MgO berücksichtigt. Für das Beispiel der Papierasche als alternativer Rohstoff wird zur Veranschaulichung hier nur die Emission von CaO berücksichtigt, da keine Evidenz für die Präsenz von Magnesiumkarbonaten vorliegt. Im Anhang ist zur Vervollständigung beispielhaft die Berechnung mit CaO und MgO aufgezeigt. Dazu muss die Normierung aus Kapitel 6.1 auch für MgO gemacht werden.

Formel 4: Vorschlag zur Berechnung der CO₂-Emissionen für Papierasche nach Tier 3

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 \text{ Emissionen} = & M_O \times (C_{\text{CaO-O}} \times EF_{\text{CaO}} + C_{\text{MgO-O}} \times EF_{\text{MgO}}) \\ & - M_{\text{AR}} \times C_{\text{CaO-AR}} \times EF_{\text{CaO}} \times F_{\text{AR}} \end{aligned}$$

Tabelle 13: Erläuterung der in Formel 4 verwendeten Parameter

Parameter	Beschreibung	Einheit	Kommentar
CO ₂ Emissionen	Geogene Emissionen	t CO ₂	
M _O	Masse Ofenmehl	t Ofenmehl	
EF _{CaO}	Emissionsfaktor Calciumoxid = 0.785		Stöchiometrischer Emissionsfaktor von CaCO ₃ auf CO ₂ auf Basis der Molaren Massen (vgl. Kapitel 6.2).
C _{CaO-O}	Gewichtsprozent CaO des Ofenmehls	gew. %	Mittels XRF gemessen im Ofenmehl bzw. bei der letztmöglichen Probenahmestelle vor dem Ofen.
EF _{MgO}	Emissionsfaktor Magnesiumoxid = 1.092		Stöchiometrischer Emissionsfaktor von MgCO ₃ auf CO ₂ auf Basis der Molaren Massen (vgl. Kapitel 6.2).
C _{MgO-O}	Gewichtsprozent MgO des Ofenmehls	gew. %	Mittels XRF gemessen im Ofenmehl bzw. bei der letztmöglichen Probenahmestelle vor dem Ofen.
M _{AR}	Masse eines spezifischen alternativen Rohmaterials (AR) mit klimaneutralem CO ₂	t CO ₂ -neutrales Material	
F _{AR}	Klimaneutraler und CO ₂ -freier Anteil der Emission eines spezifischen klimaneutralen alternativen Rohmaterials (AR)		Muss für jedes spezifische alternative Rohmaterial (AR) bestimmt werden und ist nachfolgend erläutert (Kapitel 7.4).
C _{CaO-AR}	Gewichtsprozent CaO des spezifischen alternativen Rohmaterials (AR)	gew. %	Mittels XRF gemessen direkt nach der Entstehung bzw. frühestmögliche Probenahmestelle im Prozess.
C _{MgO-AR}	Gewichtsprozent MgO des spezifischen alternativen Rohmaterials (AR)	gew. %	Mittels XRF gemessen direkt nach der Entstehung bzw. frühestmögliche Probenahmestelle im Prozess.

7.4 Definition Faktor F

Zur Definition des klimaneutralen und CO₂-freien Anteils F, muss die Grundkarbonatisierung bestimmt werden. Diese wird aus dem gemessenen CO₂-Gehalt bei der frühestmöglichen Messung im System abgeleitet. Die Differenz von der Grundkarbonatisierung zum maximalen Karbonisierungspotential, welches anhand des stöchiometrischen Emissionsfaktors bestimmt wird, ergibt den klimaneutralen Anteil F.

Im Vorliegenden Beispiel der Papierasche liegt die Grundkarbonatisierung bei 17.7% (Abbildung 23). Der klimaneutrale und CO₂-freie Anteil liegt somit bei 82.3%. Geteilt durch Hundert ergibt sich für die Papierasche ein Faktor F = 0.823.

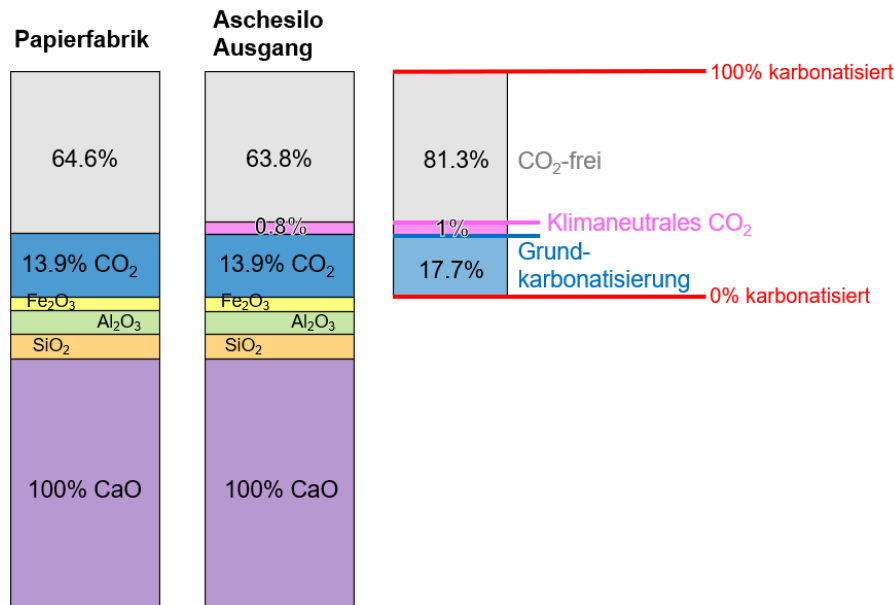


Abbildung 23: Schematische Darstellung der verschiedenen Karbonatisierungsstufen zw. Quelle (Papierfabrik) und Nutzung (Siloausgang). Diese Messungen bilden die Basis des klimaneutralen Anteils F (klimaneutraler und CO₂-freier Anteil, 82.3%).

7.5 Vergleich Tier 2 zu Tier 3 am Beispiel der Papierasche

7.5.1 Berechnung Emissionen nach Tier 2

Im vorliegenden Beispiel wurden 7.1% des Rohmaterials durch Papierasche ersetzt. Im Ofenmehl (Kalk + Asche) vor der Aufgabe in den Drehrohrofen liegt der gemessene Emissionsfaktor bei 0.322 (32.2% CO₂). Daraus ergeben sich gemäss Formel 2 **322 kg CO₂-Emissionen pro Tonne Rohmaterial** (Rechenbeispiel im Anhang).

7.5.2 Berechnung Emissionen nach Tier 3

Als Beispiel werden wieder 7.1% des Rohmaterials durch Papierasche ersetzt. Im Ofenmehl (Kalk + Asche) vor der Aufgabe in den Drehrohrofen wird ein CaO-Gehalt von 43.5% und einen MgO-Gehalt von 1% gemessen und die Papierasche hat einen CaO-Gehalt von 61.3%. Der Faktor F liegt bei 0.823 (Abbildung 23). Daraus ergeben sich gemäss Formel 4 **324 kg CO₂-Emissionen pro Tonne Rohmaterial** (Rechenbeispiel im Anhang).

7.5.3 Vergleich

Der berechnete Unterschied in den ausgewiesenen Emissionen nach Tier 2 und Tier 3 liegt aufgrund der geringen Mengen eingesetzter Rohmaterialien mit CO₂-neutralem Anteil und einem kleinen CO₂-neutralen Anteil innerhalb des Messfehlers. Die Tatsache, dass ein leicht höherer Wert mit Tier 3 berechnet wird, lässt sich durch den Umstand erklären, dass Daten aus verschiedenen Messmethoden verglichen werden, die jeweils leicht abweichende Messwerte liefern. Die TIC-Messungen mit dem Leco-Gerät für Tier 2 ergeben beispielsweise erfahrungsgemäss leicht tiefere Werte für CO₂, als über die die XRF-Analysen berechnet wird.

Im vorliegenden Beispiel ist der CO₂-neutrale Anteil äusserst gering ist (1%) und dieser ist entscheidend für den Unterschied in den berechneten Emissionen zwischen Tier 2 und Tier 3. Die Daten zeigen daher, dass Tier 3 erst ab einer bestimmten Menge eingesetzter Rohmaterialien mit CO₂-neutralem Anteil und einem grösserem CO₂-neutralen Anteil zu einer Reduktion der ausgewiesenen Emissionen führt. Die

Papierasche ist bezüglich ihres geringen klimaneutralen Anteils ein Spezialfall, da sie in ihrer Beschaffenheit (chemische Zusammensetzung, Korngrösse) gut mit dem Ofenmehl übereinstimmt und nicht über die Rohmühle geht, sondern direkt dem Ofenmehl beigegeben wird. Dadurch reduziert sich die karbonatisierung während dem Transport, Lagerung und Prozessführung der Asche (CO₂-neutraler Anteil) auf ein Minimum.

7.6 Vergleich Tier 2 zu Tier 3 am Beispiel der Zugabe vor der Rohmühle

7.6.1 Beispiel Zugabe vor der Rohmühle

Im Gegensatz zur Papierasche werden die meisten anderen alternativen Rohmaterialien vor der Rohmühle beigegeben und dürften bei diesem Prozessschritt stark karbonatisieren. In der Rohmühle herrschen ca. 10% absolute Feuchte und 15% CO₂-Atmosphäre, was vermutlich zu einer nahezu vollständigen Karbonatisierung des Ofenmehls und der beigegebenen alternativen Rohmaterialien führt.

Dieses Szenario ist in Abbildung 24 in orange dargestellt. Die alternativen Rohmaterialien nehmen in diesem Fall vor der Ofenaufgabe sehr viel CO₂ auf und haben einen grossen klimaneutralen Anteil.

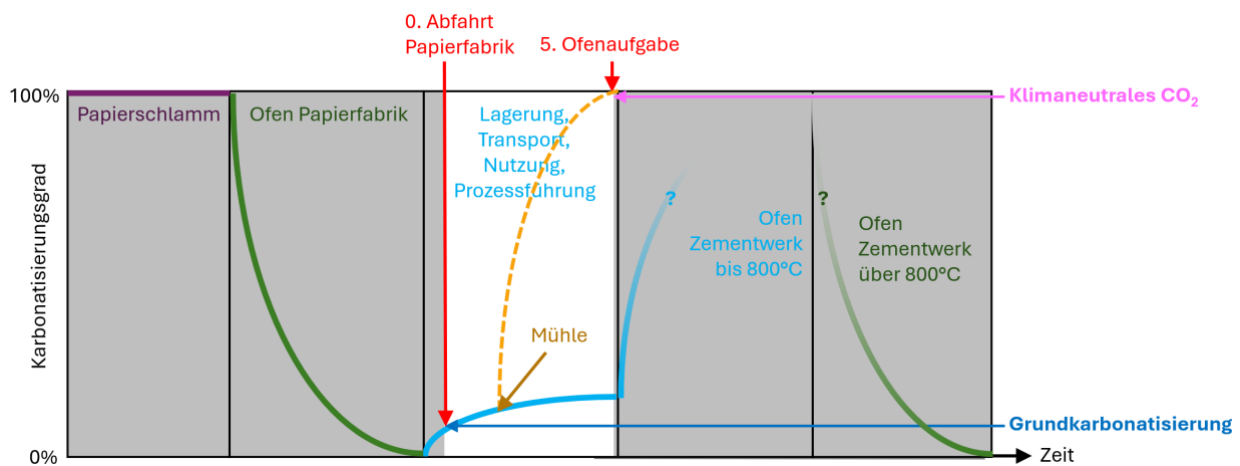


Abbildung 24: Schematische Darstellung des Karbonisierungsverlaufs inkl. Probenahmestelle für die Abrechnung des CO₂-Gehalts.

Aufgrund des grossen klimaneutralen Anteils wird sich somit bei der Zugabe vor der Rohmühle ein deutlicher Unterschied zwischen Tier 2 und Tier 3 im EHS zeigen (Abbildung 25), wie die nachfolgenden Berechnungen zeigen. Um die Vergleichbarkeit zwischen der Materialbeigabe vor und nach der Rohmühle zu gewähren, wurde mit den Analysedaten der Papierasche (Abbildung 19) gerechnet, jedoch unter der Annahme, dass diese vor der Rohmühle beigegeben wurde und während des Mahlvorgangs zu 100% karbonatisiert ist. Die Grundkarbonatisierung wird somit als 13.9% angenommen und der CO₂-neutrale Anteil als 64.6%.

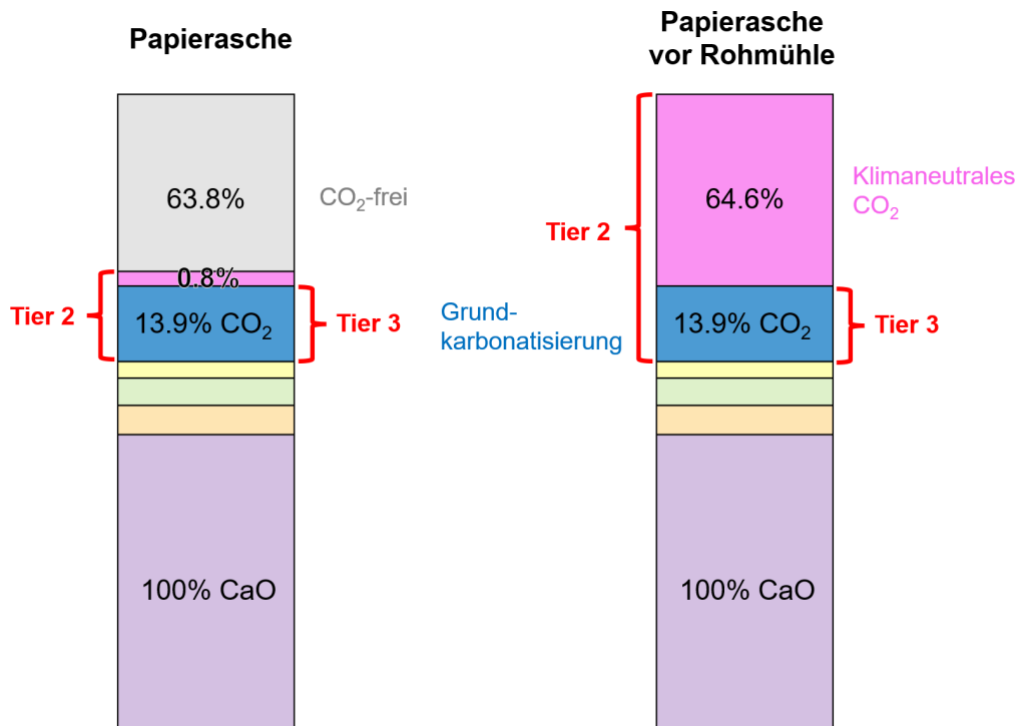


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Unterschiede von Tier 2 und Tier 3. Links für Papierasche, die direkt dem Ofenmehl beigegeben wird und rechts für Papierasche (oder andere alternative Rohmaterialien), die vor der Rohmühle beigegeben werden.

7.6.2 Berechnung Emissionen nach Tier 2

Im vorliegenden Beispiel wurden 7.1% des Rohmaterials durch Papierasche ersetzt. Im Ofenmehl (Kalk + Asche) vor der Aufgabe in den Drehrohröfen liegt der CaO-Gehalt bei 43.5% und der MgO-Gehalt bei 1%. Bei vollständiger karbonatisierung der Papierasche in der Rohmühle ergeben sich gemäss Formel 2 **352 kg CO₂-Emissionen pro Tonne Rohmaterial** (Rechenbeispiel im Anhang).

7.6.3 Berechnung Emissionen nach Tier 3

Wie in Kapitel 7.5.2 ausgeführt, ergeben sich bei 7.1% Ersatz des Rohmaterials durch Papierasche gemäss Formel 4 **324 kg CO₂-Emissionen pro Tonne Rohmaterial** (Rechenbeispiel im Anhang). Für die Berechnung mittels Tier 3 spielt es keine Rolle, ob die Papierasche einen CO₂-freien Anteil enthält oder komplett karbonatisiert (klimaneutral) ist.

7.6.4 Vergleich

Durch die Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ mittels Tier 3 könnte im vorliegenden Beispiel pro Tonne Rohmaterial 28 kg CO₂ für die Abrechnung eingespart werden im Vergleich zur Abrechnung mittels Methode Tier 2. Dies entspricht einer Reduktion der ausgewiesenen Emissionen um **ca. 8% pro Tonne Rohmaterial oder Klinker**.

7.7 Potential

Basierend auf den generierten Daten wurde der Unterschied in den ausgewiesenen CO₂-Emissionen zwischen dem heute verwendeten Tier 2 und der vollen Anrechenbarkeit von CO₂-neutralen Anteilen in alternativen Rohmaterialien mittels Tier 3 aufgezeigt.

Das Potential von Tier 3 hängt insbesondere von nachfolgenden Punkten ab:

- Die **Höhe des CO₂-neutralen Anteils** im alternativen Rohmaterial
- Die **eingesetzte Menge** bzw. die Verfügbarkeit des Rohmaterials mit klimaneutralen Anteilen

In Bezug auf die Höhe des CO₂-neutralen Anteils gibt es folgendes zu beachten:

- Der **Zeitpunkt der Probenahme und Messung des CO₂-Gehalts** beeinflusst den Anteil an ausweisbarem klimaneutralem CO₂.
- Der **Zeitpunkt der Zugabe des alternativen Rohmaterials** (vor oder nach der Rohmühle) beeinflusst den Anteil an ausweisbarem klimaneutralem CO₂.

Am Beispiel der Papierasche wie sie heute eingesetzt wird liegt die Reduktion der ausgewiesenen CO₂-Emissionen mittels Tier 3 aufgrund der geringen eingesetzten Mengen (Verfügbarkeit) und dem Einbringen der Papierasche nach der Rohmühle (ohne weitere Karbonatisierung der Asche) im Bereich des Messfehlers.

Das Potential ist somit stark Material- und Prozessabhängig. Es konnte jedoch aufgezeigt werden, dass bei Rohmaterialien mit CO₂-neutralem Anteil, welche vor der Rohmühle beigegeben werden, bereits beim Ersatz von 7% des Rohmaterials eine Reduktion der ausgewiesenen CO₂-Emissionen um 8% pro Tonne Klinker resultiert.

Es ist zu beachten, dass die Daten unter optimalen Versuchsbedingungen erhoben wurden. Die Proben wurden kaum der Luft ausgesetzt, bevor die TIC-Messung ausgeführt wurde. Das heisst, es gab sehr wenig Zeit für ungewollte Karbonatisierung des Probenmaterials. Sofern das Probenmaterial vor der Messung durch die Lagerung an der Luft stärker karbonatisiert, ist der CO₂-neutrale Anteil grösser, auch wenn das Material erst nach der Rohmühle beigegeben wird. Entsprechend könnten die Unterschiede zwischen Tier 2 und Tier 3 unter Routinebetrieb grösser ausfallen.

Generell sei hier noch einmal festgehalten, dass die Reduktion der CO₂-Emissionen durch die Substitution des geogenen CO₂ im Rohmaterial resultiert. Bei der Differenz in der Ausweisung im EHS über Tier 2 / Tier 3 handelt es sich um eine Reduktion der ausgewiesenen Emissionen und hat somit weniger einen positiven Einfluss auf die Umwelt, aber stark auf die Kosten für die ausgewiesenen Emissionen. Dieser Kostenvorteil durch die Nutzung von Rohmaterialien mit CO₂-neutralem Anteil wirkt somit als Trigger für die Umsetzung der Kreislaufwirtschaft, wodurch die Substitution von geogenem CO₂ dann auch wirtschaftliche Anreize setzt.

8 Zusammenfassung

Die Initialcharakterisierung der Papierflugasche hat gezeigt, dass dieses Material aufgrund seines hohen CaO-Gehaltes ein sehr interessantes alternatives Rohmaterial ist.

Beim **Laborversuch zur Karbonatisierung der Papierflugasche** wurde die spontane Karbonatisierung der Papierflugasche im Labor während Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse untersucht. Die Untersuchung hat folgende Erkenntnisse geliefert:

- Durch Lagerung in luftdichten Behältern wird eine spontane Karbonatisierung unterbunden
- Sobald die Proben exponiert an der Luft liegen, karbonatisiert deren Oberfläche innert kürzester Zeit (Minuten – Stunden)
- Die Bestimmung des CO₂-Gehaltes erfolgt bevorzugt über die Methoden TGA und TIC/TOC

Da die Papierascheproben unter Luftexposition innert kürzester Zeit karbonatisieren, eignen sich z.B. offene Probenkarusselle wie beim verwendeten LECO-Gerät nicht. Diese Erfahrungen zum Karbonisierungsverhalten dürften auch für weitere reaktive Materialien wie z.B. andere Verbrennungsrückstände und Rückbaumaterialien gültig sein.

Bei der **Dokumentation des Karbonisierungsverlaufs im Zementwerk** wurde festgestellt, dass das Material ab Aschesilo bei der Papierfabrik bereits teilkarbonatisiert ist. Es handelt sich um eine Grundkarbonatisierung, welche knapp 20% beträgt. Es wurde beobachtet, dass die Papierflugasche während Lagerung, Transport und Nutzung im Zementwerk kaum weiter karbonatisiert. Selbst die Karbonatisierung während der pneumatischen Förderung ist minim. Als Grund wird vermutet, dass das Material nur wenig Austausch mit der Luft hat. Die Papierasche hat zum Zeitpunkt der Messung für das

Monitoring entsprechend einen minimalen Anteil an klimaneutralem CO₂. Der Unterschied der ausgewiesenen CO₂-Emissionen zwischen Tier 2 und Tier 3 liegt am Beispiel der Papierasche im Bereich des Messfehlers.

Für das Aufzeigen des **Potentials der Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ im EHS** wurde ein fiktives Szenario gerechnet, in dem angenommen wird, dass die Papierasche im Zementwerk bereits wie die meisten alternativen Rohmaterialien vor der Rohmühle beigegeben wird und in dieser vollständig karbonatisiert. Für diesen Fall ergibt sich ein grosser CO₂-neutraler Anteil und eine Reduktion der ausgewiesenen CO₂-Emissionen von Tier 2 zu Tier 3 um 8% pro Tonne Klinker.

In Bezug auf die **Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ im EHS** ergeben sich zusammenfassend folgende Erkenntnisse:

Das Potential einer Reduktion der ausgewiesenen CO₂-Emissionen mittels Tier 3 hängt insbesondere von nachfolgenden Punkten ab:

- Die **Höhe des CO₂-neutralen Anteils** im alternativen Rohmaterial
- Die **eingesetzte Menge** bzw. die Verfügbarkeit des Rohmaterials mit klimaneutralen Anteilen

In Bezug auf die Höhe des CO₂-neutralen Anteils gibt es folgendes zu beachten:

- Der **Zeitpunkt der Probenahme und Messung des CO₂-Gehalts** beeinflusst den Anteil an ausweisbarem klimaneutralem CO₂.
- Der **Zeitpunkt der Zugabe des alternativen Rohmaterials** (vor oder nach der Rohmühle) beeinflusst den Anteil an ausweisbarem klimaneutralem CO₂.

Im Rahmen dieser Studie wurde ein Vorschlag für die Berechnung der CO₂-Emissionen nach Tier 3 ausgearbeitet und basierend auf den Versuchsdaten der Faktor F_{AR} für die Papierasche berechnet. Dieser sollte nun z.B. basierend auf Jahresmittelwerten verifiziert werden.

Abschliessend sei hier noch einmal festgehalten, dass eine Reduktion der CO₂-Emissionen durch die **Substitution des geogenen CO₂ im Rohmaterial** resultiert. Einer **Reduktion der ausgewiesenen CO₂-Emissionen im Emissionshandelssystem** hat einen indirekten positiven Einfluss auf die Umwelt, da der Substitution von geogenem CO₂ wirtschaftliche Anreize gesetzt werden.

9 Nächste Schritte

Als nächsten Schritt gilt es die Hypothese zu verifizieren, dass in der Rohmühle ungewollte Karbonatisierung stattfindet. Für den Fall, dass die Hypothese bestätigt werden kann, ist für eine Anrechenbarkeit des CO₂-neutralen Anteils der Weg über Tier 3 unabdinglich. Um Tier 3 nutzen zu können, gilt es für die Rohmaterialien mit CO₂-neutralem Anteil in einem weiteren Schritt die Faktoren F_{AR} (klimaneutraler Anteil der CO₂-Emissionen) zu definieren. Dieser hängt direkt von der erstmöglichen Probenahmestelle im Prozess und der dadurch definierten Grundkarbonatisierung des Materials ab. Für die Bestimmung gilt es einen pragmatischen Ansatz zu wählen, da eine systematische Messkampagne ab Zeitpunkt der Entstehung kaum kosteneffizient realisierbar ist, da an der Quelle dieser Materialien kaum Laborinfrastruktur für ein systematisches Monitoring (Bsp. Messung TIC/TOC Gehalt an Tagesmischprobe über mehrere Monate) besteht. Aus Kosteneffizienzgründen wäre es denkbar, dass bei einer solchen Messkampagne die Proben jeweils z.B. direkt in ein Zementwerk für die Analyse geschickt werden und nach den Erkenntnissen dieser Studie gemessen werden. Die Datenauswertung würde dann über einen unabhängigen Forschungspartner erfolgen, um gegenüber der UNO-Prüfbehörde die nötige Neutralität zu gewährleisten.

Sobald für die relevantesten Rohmaterialien mit CO₂-neutralem Anteil die Faktoren F für den klimaneutralen Anteil definiert sind, kann anhand eines konkreten Fallbeispiels die Anwendung von Tier 3 exemplarisch durchgespielt werden. Das Fallbeispiel würde im Idealfall in jenem Schweizer Zementwerk ausgetragen, welches im Vergleich zur Klinkerproduktionsmenge die grösste Menge an klimaneutralen Rohmaterialien einsetzt. Über einen Versuchszeitraum von z.B. mehreren Monaten würden die

Monitoringdaten parallel zur Erhebung nach Tier 2 auch über Tier 3 erhoben. Basierend auf der unabhängigen, wissenschaftlichen Dokumentation dieser zusätzlichen Datenerhebung nach Tier 3 könnte dann an einem konkreten Fallbeispiel über das BAFU eine Prüfung durch das UNO-Expertenteam eingeleitet werden, um entsprechendes Feedback über die Gültigkeit der Annahmen oder allfällige Korrekturmassnahmen zu erhalten.

10 Referenzen

cemsuisse, 2021. Roadmap 2050 - Klimaneutraler Zement als Ziel, Verband der Schweizerischen Zementindustrie.

IPCC, 2006. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Vol. 3 Industrial Processes and Product Use, Mineral Industry (Ch.2).

Wolffers, M., Häseli, U., Dörfler, P., Weibel, G., Eggenberger, U., 2023. Mineralische Abfälle als CO₂-neutrale Rohmaterialien in der Klinkerproduktion, in: Thomé-Kozmiensky (Ed.), Berliner Konferenz Mineralische Nebenprodukte Und Abfälle. Thomé-Kozmiensky.

11 Anhang

Anhang zu Kapitel 4: Laborversuche zur Karbonatisierung der Papierflugasche

Tabelle 14: Zweistufiger Glühverlust Probe «Kunststoffdose»

Lagerungszeit [Tage]	LOI 550°C [Gew.-%]	LOI 1050°C [Gew.-%]
0	0.03	10.08
7	0.10	10.35
14	0.15	10.77

Tabelle 15: Zweistufiger Glühverlust Probe «Exsikkator»

Lagerungszeit [Tage]	LOI 550°C [Gew.-%]	LOI 1050°C [Gew.-%]
0	0.03	10.08
7	0.08	10.14
14	0.10	10.47

Tabelle 16: Zweistufiger Glühverlust Probe «Vakuum»

Lagerungszeit [Tage]	LOI 550°C [Gew.-%]	LOI 1050°C [Gew.-%]
0	0.03	10.08
7	0.09	10.26
14	0.13	10.39

Tabelle 17: TIC / TOC Messungen

	TC	TOC	TIC	CO ₂
0 Tage	2.41	0.05	2.36	8.84
36 T Dose	2.45	0.07	2.38	8.97
36 T Vakuum	2.43	0.03	2.39	8.90
36 T Exsikkator	2.55	0.05	2.50	9.34

Tabelle 18: In Situ Karbonatisierung auf dem Probeträger

Messung N°	Datum / Zeit	TIC	CO ₂
1	29.08.2023 / 14:24	2.38	8.97
2	29.08.2023 / 14:41	2.43	9.15
3	29.08.2023 / 15:03	2.67	9.99
4	29.08.2023 / 15:25	2.75	10.28
5	29.08.2023 / 15:42	2.76	10.36

Anhang zu Kapitel 5: Dokumentation des Karbonatisierungsverlaufs im Zementwerk

Tabelle 19: Zusammenstellung der Resultate der XRF-Messungen inkl. Zugehörige LECO-Messungen.

Probenahmestelle	XRF [wt .%]					TIC	Leco [%]	
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		CaCO ₃	CO ₂
Abfahrt Papierfabrik	16.11	59.79	1.67	8.09	0.81	2.05	17.08	7.51
Abfahrt Papierfabrik	13.65	62.71	1.60	6.73	0.76	2.28	18.99	8.35
Abfahrt Papierfabrik	13.64	61.44	1.57	6.70	0.79	2.64	21.99	9.67
Ankunft Zementwerk	16.18	59.44	1.66	8.13	0.81	2.10	17.47	7.68
Ankunft Zementwerk	13.78	62.39	1.59	6.75	0.78	2.24	18.70	8.22
Ankunft Zementwerk	13.76	60.72	1.56	6.84	0.80	2.62	21.84	9.60
Aschelagersilo	14.02	60.30	1.52	6.81	0.79	2.62	21.86	9.61
Aschelagersilo	13.93	60.27	1.52	6.79	0.79	2.59	21.56	9.48
Siloausgang	14.64	60.09	1.70	7.65	0.83	2.24	18.68	8.22
Siloausgang	13.76	60.58	1.53	6.73	0.79	2.60	21.67	9.53
Homogen.silo	13.76	43.50	0.98	3.13	2.22	8.86	73.80	32.45
Ofenaufgabe	14.09	43.18	1.00	3.22	2.21	8.74	72.81	32.02
Ofenaufgabe	10.38	44.24	1.06	3.84	2.22	8.61	71.74	31.54
Ofenaufgabe	13.98	43.29	0.99	3.18	2.20	8.98	74.84	32.91
Ofenaufgabe	13.88	43.37	0.98	3.18	2.21	8.83	73.58	32.35

Anhang zu Kapitel 7: Anrechenbarkeit von klimaneutralem CO₂ im Emissionshandelssystem (EHS)

Berechnung Emissionen Papierasche nach Tier 2

Die CO₂-Emissionen ergeben sich somit aus der Menge Ofenmehl und dem gemessenen Emissionsfaktor:

Formel 2:

$$CO_2 \text{ Emissionen} = M_{\text{Ofenmehl}} \times EF_{\text{karbonatisch}}$$

$$M_{\text{Ofenmehl}} = 1 \text{ t}$$

Beispielmenge

$$EF_{\text{karbonatisch}} = 0.322$$

CO₂% aus TIC für Ofenmehl bzw. Probenahmestelle 5. Ofenaufgabe (vgl. Abbildung 15)

$$CO_2\text{-Emissionen} = 1 \text{ t} * 0.322$$

$$CO_2\text{-Emissionen} = 322 \text{ kg}$$

Mit Tier 2 belaufen sich die ausgewiesenen CO₂-Emissionen auf 322 kg.

Berechnung Emissionen nach Tier 3

Die CO₂-Emissionen ergeben sich somit aus der Menge Ofenmehl und den definierten klimaneutralen Anteilen pro eingesetztes alternatives Rohmaterial:

Formel 4:

$$CO_2 \text{ Emissionen} = M_O \times (C_{CaO-O} \times EF_{CaO} + C_{MgO-O} \times EF_{MgO}) - M_{AR} \times C_{CaO-AR} \times EF_{CaO} \times F_{AR}$$

$$M_O = 1 \text{ t}$$

Beispielmenge

$$C_{CaO-O} = 0.435$$

Anhand gew. % CaO für Ofenmehl bzw. Probenahmestelle 5. Ofenaufgabe (vgl. Abbildung 15)

$$EF_{CaO} = 0.785$$

Anhang Stöchiometrie (Vgl. Kapitel 6.2)

$$C_{MgO-O} = 0.01$$

Anhand gew. % MgO für Ofenmehl bzw. Probenahmestelle 5. Ofenaufgabe (vgl. Abbildung 15)

$$EF_{MgO} = 1.092$$

Anhand Stöchiometrie

$$M_{AR} = 0.071 \text{ t}$$

Beispielmenge

$$C_{CaO-AR} = 0.613$$

Anhand gew. % CaO für Papierasche bzw. Probenahmestelle 0. Abfahrt Papierfabrik (vgl. Abbildung 15)

$$F_{AR} = 0.823$$

Klimaneutraler und CO₂-freier Anteil gem. Abbildung 23

$$CO_2\text{-Emissionen} = (1 \text{ t} * (0.435 * 0.785 + 0.01 * 1.092)) -$$

$$0.071 \text{ t} * 0.613 * 0.785 * 0.823$$

$$CO_2\text{-Emissionen} = 324 \text{ kg}$$

Berechnung Emissionen bei Zugabe vor Rohmühle nach Tier 2

Die CO₂-Emissionen ergeben sich somit aus der Menge Ofenmehl und dem *berechneten* maximalen Emissionsfaktor (Simulation vollständige Karbonatisierung in Rohmühle, Formel 2):

$$CO_2 \text{ Emissionen} = M_{\text{Ofenmehl}} \times (C_{CaO-O} \times EF_{CaO} + C_{MgO-O} \times EF_{MgO})$$

$M_O = 1 \text{ t}$	Beispielmenge
$C_{CaO-O} = 0.435$	Anhand gew. % CaO für Ofenmehl bzw. Probenahmestelle 5. Ofenaufgabe (vgl. Abbildung 15)
$EF_{CaO} = 0.785$	Anhand Stöchiometrie (Vgl. Kapitel 6.2)
$C_{MgO-O} = 0.01$	Anhand gew. % MgO für Ofenmehl bzw. Probenahmestelle 5. Ofenaufgabe (vgl. Abbildung 15)
$EF_{MgO} = 1.092$	Anhand Stöchiometrie

$$CO_2\text{-Emissionen} = 1 \text{ t} * (0.435 * 0.785 + 0.01 * 1.092)$$

$$CO_2\text{-Emissionen} = 352 \text{ kg}$$

Im hier simulierten Szenario der vollständige Karbonatisierung in der Rohmühle belaufen sich die ausgewiesenen CO₂-Emissionen mit Tier 2 auf 352 kg.

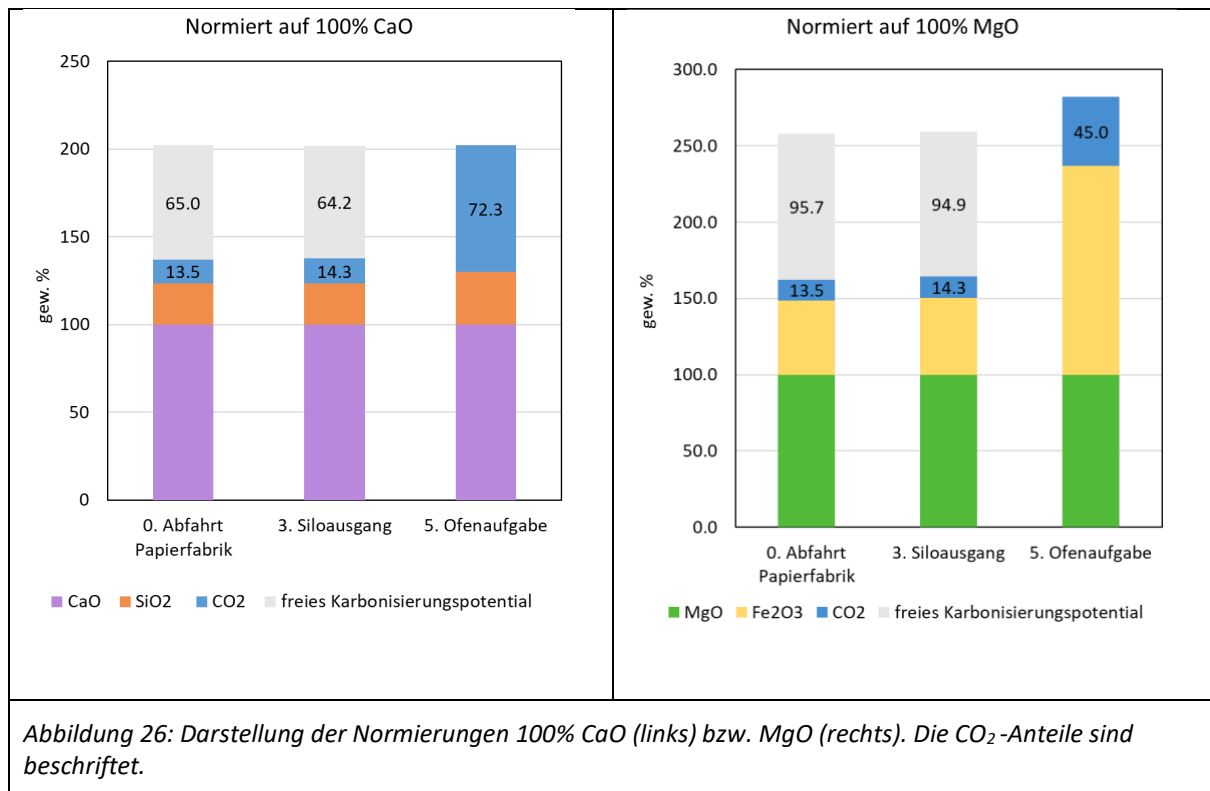
Berechnung Emissionen bei Berücksichtigung von CaO und MgO nach Tier 3

In Tabelle 20 sind die Anteilsmässigen CO₂ Emissionen für die relevanten Karbonate aufgezeigt. Es wird davon ausgegangen, dass die CaO und MgO gemäss ihrer Konzentration anteilmässig karbonatisieren. Somit stammen 8.3% CO₂ der Grundkarbonatisierung aus dem CaO und 0.2% aus dem MgO.

Tabelle 20: Aufteilung des CO₂ der Grundkarbonatisierung auf CaO und MgO.

		XRF-Messung [%]	
		CaO	MgO
Abfahrt Papierfabrik	XRF-Messung [%]	61.3	1.6
Anteile	Anteil [%]	97.5	2.5
		LECO-Messung [%]	
Abfahrt Papierfabrik	LECO-Messung [%]	8.5	
Anteile	Berechnung [%]	8.3	0.2

Sowohl für CaO als auch für MgO werden die Emissionen auf 100% CaO bzw. 100% MgO normiert (Abbildung 26).



In der nachfolgenden Tabelle sind die Faktoren anhand der Normierung definiert (Tabelle 21):

Tabelle 21:

	CaO [%]	MgO [%]
Karbonisierungspotential anhand Stöchiometrie	78.5	109.2
Grundkarbonatisierung	13.5	13.5
Klimaneutrales CO ₂	0.8	0.8
CO ₂ -frei	64.2	94.9
Faktor F	0.828	0.877

Die Grundkarbonatisierung entspricht bei beiden Karbonaten 13.5%, weil diese im vorangehenden Schritt anteilmässig aufgeteilt wurde.

Die CO₂-Emissionen nach Tier 3 werden wie folgt berechnet:

$$CO_2 \text{ Emissionen} = M_O \times (C_{CaO-O} \times EF_{CaO} + C_{MgO-O} \times EF_{MgO}) - M_{AR} \times (C_{CaO-AR} \times EF_{CaO} \times F_{CaO-AR} + C_{MgO-AR} \times EF_{MgO} \times F_{MgO-AR})$$

M_O = 1 t

C_{CaO-O} = 0.435

EF_{CaO} = 0.785

C_{MgO-O} = 0.01

Beispielmenge

Anhand gew. % CaO für Ofenmehl bzw. Probenahmestelle 5. Ofenaufgabe (vgl. Abbildung 15)

Anhang Stöchiometrie (Vgl. Kapitel 6.2)

Anhand gew. % MgO für Ofenmehl bzw. Probenahmestelle 5. Ofenaufgabe (vgl. Abbildung 15)

$EF_{MgO} = 1.092$	Anhand Stöchiometrie
$M_{AR} = 0.071 \text{ t}$	Beispielmenge
$C_{CaO-AR} = 0.613$	Anhand gew. % CaO für Papierasche bzw. Probenahmestelle 0. Abfahrt Papierfabrik (vgl. Abbildung 15)
$F_{CaO-AR} = 0.828$	Klimaneutraler und CO ₂ -freier Anteil gem. Tabelle 21
$C_{MgO-AR} = 0.016$	Anhand gew. % CaO für Papierasche bzw. Probenahmestelle 0. Abfahrt Papierfabrik (vgl. Abbildung 15)
$F_{MgO-AR} = 0.877$	Klimaneutraler und CO ₂ -freier Anteil gem. Tabelle 21

$$\text{CO}_2\text{-Emissionen} = 1 \text{ t} * (0.435 * 0.785 + 0.01 * 1.092) - \\ 0.071 \text{ t} * (0.613 * 0.785 * 0.828 + 0.016 * 1.092 * 0.877)$$

$$\text{CO}_2\text{-Emissionen} = 323 \text{ kg}$$

Werden sowohl CaO als auch MgO berücksichtigt, reduziert sich die Emission auf 323 kg CO₂.

Wird ausschliesslich CaO berücksichtigt, liegt die Emission bei 324 kg CO₂. Dies liegt am erhöhten Faktor F, bei separater Betrachtung von MgO und CaO.