

Department für Biogene Rohstoffe und Technologie der Landnutzung
Lehrstuhl für Landtechnik der Technischen Universität München

Umweltrelevante Einflüsse bei der thermischen Nutzung fester Biomasse in Kleinanlagen

Schadstoffemissionen, Aschequalität und Wirkungsgrad

Thomas Launhardt

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät
Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.rer.hort. Dr.rer.hort.habil. J. Meyer
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.agr. Dr.h.c.(AE Keszthely) J. Schön
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. D. Hein

Die Dissertation wurde am 21.01.2002 bei der
Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät
Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
am 08.07.2002 angenommen.

Dr.-Ing. Thomas Launhardt
E-Mail: launhardt@imail.de

© 2002 by Landtechnik Weihenstephan
ISSN-Nr. 0931-6264

Alle Rechte, auch die der Übersetzung und des Nachdrucks sowie jede Art der photomechanischen Wiedergabe oder der Übernahme auf Datenträger, auch auszugsweise, bleiben vorbehalten.

Selbstverlag im Eigenvertrieb:

Lehrstuhl für Landtechnik
Technische Universität München
Am Staudengarten 2
D-85354 Freising-Weihenstephan
Telefax 08161 / 71 38 95

Eine elektronische Version der vorliegenden Dissertation ist im Netz der Universitätsbibliothek der Technischen Universität München veröffentlicht und unter der Internetadresse <http://tumb1.biblio.tu-muenchen.de/publ/diss/ww/2002/launhardt.pdf> zugänglich.

Meiner Frau Anja und meinen Kindern Nina und Jonas

Danksagung

Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit danke ich jenen, die zum Gelingen der Dissertation beigetragen haben.

Ich danke Herrn Univ.-Prof. Dr.agr. Dr.h.c.(AE) J. Schön für die Überlassung des Themas und die Gesamtbetreuung der Arbeit. Weiterhin danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. D. Hein für die Übernahme des Koreferats und Herrn Univ.-Prof. Dr.rer.hort. Dr.rer.hort.habil. J. Meyer für den Prüfungsvorsitz. Ferner gebührt Herrn Dr.agr. H. Hartmann großer Dank für die vielen wertvollen Anregungen und die fachliche Betreuung der Arbeit.

Ganz herzlicher Dank gilt allen (ehemaligen) Kollegen und Kolleginnen der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dr.agr. A. Strehler, dem Leiter der Abteilung Technologie Nachwachsender Rohstoffe, seinen Mitarbeitern sowie den Diplomanden und studentischen Hilfskräften, die mir bei meiner Arbeit behilflich waren. Persönlich möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn R. Hurm, Herrn Dipl.-Ing.(FH) V. Schmid und Herrn Dipl.-Ing.(FH) H. Link bedanken, ohne deren Unterstützung und Mitarbeit eine erfolgreiche Durchführung der Verbrennungsversuche nicht möglich gewesen wäre. Danken möchte ich auch Herrn Dipl.-Ing.agr.(FH) L. Maier, Herrn Dr.agr. H. Stanzel, Herrn Dipl.-Ing.(FH) J. Dallinger, Herrn Dipl.-Ing.(FH) G. Rödel, Herrn K. Stadler, Frau H. Nielsen, Frau H. Eismann und Frau S. Samson.

Dank gilt ferner dem Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen und dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz für die Förderung der dieser Arbeit zugrunde liegenden Forschungsprojekte.

Mein ganz besonderer Dank gilt schließlich meiner Frau Anja, die mich bei meiner Tätigkeit geduldig und tatkräftig unterstützte.

Weinstadt, im Herbst 2001

Thomas Launhardt

Inhaltsverzeichnis

Seite:

1	Einleitung	1
1.1	Hinführung	1
1.2	Problemstellung	2
2	Grundlagen und Stand der Technik	4
2.1	Biogene Festbrennstoffe	4
2.1.1	Elementarzusammensetzung	6
2.1.2	Brenntechnische Merkmale	10
2.1.3	Physikalische Merkmale	15
2.2	Festbrennstoffverbrennung	18
2.2.1	Vorgänge bei der Verbrennung	19
2.2.2	Abbrandverlauf bei Biomasse	20
2.2.3	Einfluss der Verbrennungstemperatur	21
2.2.4	Ansätze für eine vollständige Verbrennung	23
2.3	Emissionsentstehung bei der Biomasseverbrennung	25
2.3.1	Staub	25
2.3.2	Kohlenstoffmonoxid	28
2.3.3	Organische Stoffe	29
2.3.3.1	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	31
2.3.3.2	Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine und Dibenzofurane	33
2.3.3.3	Polychlorierte Benzole und Phenole	36
2.3.4	Chlorwasserstoff	37
2.3.5	Stickstoffoxide	37
2.3.6	Schwefeloxide	40
2.3.7	Schwermetalle	41
2.4	Rückstände der Biomasseverbrennung	43
2.4.1	Definition der Rückstandsfraktionen	43
2.4.2	Qualitätsbestimmende Inhaltsstoffe	44
2.5	Kleinfeuerungsanlagen für biogene Festbrennstoffe	45
2.5.1	Energetische Anlagenkenngößen	46
2.5.2	Merkmale moderner Feuerungstechnik	47
2.5.3	Systematik der Kleinfeuerungsanlagen	49
2.5.4	Besonderheiten von Halmgutfeuerungen	51
3	Zielsetzung	54
4	Methodisches Vorgehen	57
4.1	Auswahl der Feuerungsanlage	57
4.2	Bereitstellung der Versuchsbrennstoffe	60

4.3	Versuchsanstellung	62
4.3.1	Versuchsaufbau.....	62
4.3.2	Mess- und Analyseverfahren	63
4.3.2.1	Feuerungs- und Emissionsmessgrößen.....	63
4.3.2.2	Brennstoff- und Aschemessgrößen.....	75
4.4	Versuchsdurchführung und Auswertung.....	81
4.4.1	Anlageninbetriebnahme und Vorversuche	81
4.4.2	Durchführung der Verbrennungsversuche	82
4.4.3	Brennstoff- und Ascheprobenahme	83
4.4.4	Versuchsauswertung	84
4.5	Versuchsprogramm	88
5	Vergleich der Versuchsbrennstoffe	92
5.1	Physikalische Merkmale	92
5.2	Chemisch-stoffliche Merkmale.....	93
6	Ergebnisse der Verbrennungsversuche.....	96
6.1	Einflüsse auf die Emissionen von Kohlenstoffmonoxid, Staub, Gesamtkohlenstoff und Stickstoffoxiden.....	96
6.1.1	Einfluss der Brennstoffart und der Aufbereitungsform	96
6.1.2	Einfluss des Wassergehalts im Brennstoff.....	102
6.1.3	Einfluss der Heizlast	104
6.2	Einflüsse auf die Partikelgrößenverteilung des Staubes.....	106
6.3	Einflüsse auf die Gehalte aromatischer Kohlenwasserstoffe.....	114
6.3.1	Gehalte im Abgas	114
6.3.2	Gehalte in der Feuerraumasche	118
6.3.3	Gehalte in der Wärmeübertrager- und Kaminasche.....	122
6.4	Einflüsse auf die Gehalte chlorhaltiger Schadstoffe	125
6.4.1	Gehalte im Abgas	125
6.4.2	Gehalte in der Feuerraumasche	135
6.4.3	Gehalte in der Wärmeübertrager- und Kaminasche.....	139
6.5	Einflüsse auf den Wirkungsgrad	142
6.6	Schwermetalle in Abgas und Aschen	146
6.6.1	Gehalte	146
6.6.2	Einbindungsgrade in Aschen	150
6.7	Pflanzennährstoffe in Aschen	153
6.7.1	Gehalte	153
6.7.2	Einbindungsgrade	155
7	Gesamtbewertung	157
7.1	Schadstoffemissionen.....	157
7.2	Aschequalität	163

7.3 Wirkungsgrad	166
8 Schlussfolgerungen.....	167
9 Zusammenfassung.....	169
10 Summary	173
11 Quellenverzeichnis.....	176

Anhang:

A Analysemethoden für PCDD/F, PCBz, PCPh und PAK.....	185
B PCDD/F-, PCBz-, PCPh-, PAK-Standardmischungen	188
C Wiederfindungsraten der PCDD/F-Spikestandards	190
D Einstellungen an der Feuerungsanlage	191
E Ergänzende Korrelationsanalysen.....	192

Maßeinheiten und Umrechnungsfaktoren	194
---	------------

Abbildungsverzeichnis

Seite:

Abb. 1: Systematik der biogenen Festbrennstoffe.....	1
Abb. 2: Häufigkeitsverteilung der Messwerte für Stickstoff, Chlor und Asche bei Getreidestroh und Fichtenholz im Vergleich.....	9
Abb. 3: Heizwert von Holz in Abhängigkeit vom Wassergehalt	11
Abb. 4: Abbrandverlauf bei Holz.....	21
Abb. 5: Adiabate Verbrennungstemperatur von Holz als Funktion der Luftüberschusszahl für verschiedene Holzfeuchten	22
Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsreaktionen bei der Kohlenstoffvergasung (ohne Methanreaktion).....	24
Abb. 7: Ascheumformungsprozesse bei der Kohleverbrennung.....	27
Abb. 8: Zusammenhang zwischen den Emissionen von Gesamt-C und CO in Holzfeuerungen mit schlechter und guter Verbrennungsqualität.....	30
Abb. 9: Strukturformel von Benzo[a]pyren (C ₂₀ H ₁₂).....	32
Abb. 10: Summen- und Strukturformel von polychlorierten Dibenzo- <i>p</i> -dioxinen und Dibenzofuranen mit systematischer Nummerierung der Substituenten nach IUPAC.....	33
Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der Bildung von PCDD und PCDF bei der thermischen Behandlung von Asche aus der Abfallverbrennung in Luft während drei Stunden.....	34
Abb. 12: PCDD- und PCDF-Emission als Funktion des Sauerstoffgehalts im Abgas.....	35
Abb. 13: Umwandlung des Brennstoffstickstoffs bei der Holzverbrennung.....	40
Abb. 14: Typische Stoffströme in einer Biomasse-Kleinfeuerungsanlage	43
Abb. 15: Beispiel einer Verbrennungsregelung	48
Abb. 16: Typischer Verlauf der Kohlenstoffdioxid(CO ₂)- und Kohlenstoffmonoxid-(CO)-Konzentration im Abgas einer Naturzugfeuerung, einer handbeschickten Gebläsefeuerung und einer automatisch beschickten Feuerung jeweils in betriebswarmem Zustand bei Nennwärmeleistung	52
Abb. 17: Input- und Outputgrößen bei der Biomasseverbrennung in einer Kleinfeuerungsanlage	55
Abb. 18: Schematische Darstellung der ausgewählten Kleinfeuerungsanlage	58
Abb. 19: Räumliche Anordnung von Feuerungsanlage und Abgasführung	62
Abb. 20: Schematische Darstellung des Messgeräteaufbaus im Feuerungsprüfstand.....	64

Abb. 21: Anordnung der Temperaturmessstellen im Feuerraum	66
Abb. 22: Schematische Darstellung der Probenahmeapparatur zur Bestimmung der Emissionen von PCDD/F, PCBz, PCPh und PAK	67
Abb. 23: Vereinfachtes Ablaufschema der Probenaufbereitung.....	69
Abb. 24: Prinzip der Impaktion von Partikeln am Beispiel des RETSCH-Kaskaden- impaktors.....	73
Abb. 25: Trennlinien der Impaktorstufen.....	73
Abb. 26: Schematische Darstellung des Kaskadenimpaktors (Retsch PI 1).	74
Abb. 27: Übersicht über die jeweilige Kombination der untersuchten Brennstoff- merkmale und Heizlaststufe im Verbrennungsversuch.....	88
Abb. 28: Korrelation zwischen den Emissionen von Gesamt-C und CO	98
Abb. 29: Emissionen von CO, Staub, Gesamt-C und NO _x aus der Verbrennung verschiedener Brennstoffarten	99
Abb. 30: Emissionen von CO, Staub, Gesamt-C und NO _x beim Einsatz unter- schiedlicher Brennstoff-Aufbereitungsformen.....	100
Abb. 31: Zusammenhang zwischen der NO _x -Emission und dem Stickstoffgehalt im Brennstoff bzw. zwischen der Staubemission und dem Aschegehalt im Brennstoff.....	101
Abb. 32: Emissionen von CO, Staub und NO _x in Abhängigkeit vom Wassergehalt im Brennstoff.....	103
Abb. 33: Emissionen von CO, Staub, Gesamt-C und NO _x bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage	105
Abb. 34: Verteilungssummen der im Staub gemessenen Partikelkollektive bei unterschiedlichen Brennstoffen und Lastzuständen der Feuerungsanlage....	109
Abb. 35: Partikelgrößenverteilung des im Abgas mitgeführten Staubes bei unterschiedlichen Brennstoffen und Lastzuständen der Feuerungsanlage....	110
Abb. 36-A: Massenanteile und emittierte Mengen der impaktierten Staubfraktionen bei der Verbrennung von Holz und Stroh	111
Abb. 36-B: Massenanteile und emittierte Mengen der impaktierten Staubfraktionen bei der Verbrennung von Holz mit unterschiedlichen Wassergehalten	112
Abb. 36-C: Massenanteile und emittierte Mengen der impaktierten Staubfraktionen bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage.....	113
Abb. 37: PAK-Emissionen beim Einsatz verschiedener Biomassebrennstoffe und Brennstoff-Wassergehalte sowie bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage	115
Abb. 38: Korrelationen zwischen den Emissionen von PAK und CO	117
Abb. 39: Aufteilung des Ascheanfalls nach Abscheidebereichen.....	118

Abb. 40: Korrelation zwischen dem PAK-Gehalt und dem Glühverlust der Feuerraumasche	119
Abb. 41: PAK-Gehalt der Feuerraumasche beim Einsatz verschiedener Biomassebrennstoffe und Brennstoff-Wassergehalte sowie bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage	120
Abb. 42: Korrelation zwischen PAK-Gehalt und Glühverlust der Wärmeübertragerasche	123
Abb. 43: PAK-Gehalt der Asche aus verschiedenen Abscheidebereichen beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe	124
Abb. 44: PAK-Gehalt der Wärmeübertragerasche bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage	124
Abb. 45: Typischer zeitlicher Verlauf der Emissionen von PCDD/F und CO sowie der Feuerraumtemperatur während eines Verbrennungsversuchs	126
Abb. 46: Zusammenhang zwischen der PCDD/F-Emission und dem Chlorgehalt im Brennstoff und zwischen der HCl-Emission und dem Chlorgehalt im Brennstoff	127
Abb. 47: Emissionen von chlorhaltigen organischen und anorganischen Schadstoffen beim Einsatz verschiedener Brennstoffarten	130
Abb. 48: Emissionen von chlorhaltigen organischen und anorganischen Schadstoffen beim Einsatz unterschiedlicher Brennstoff-Aufbereitungsformen	131
Abb. 49: Emissionen von chlorhaltigen organischen und anorganischen Schadstoffen beim Einsatz von Brennstoffen mit unterschiedlichen Wassergehalten ...	132
Abb. 50: Emissionen von chlorhaltigen organischen und anorganischen Schadstoffen bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage	133
Abb. 51: Korrelation zwischen der PCDD/F-Emission und den Emissionen von PCPh, HCl, CO und Staub	134
Abb. 52: Korrelation zwischen dem PCDD/F-Gehalt und dem Chlorgehalt bzw. Glühverlust der Feuerraumasche	136
Abb. 53: PCDD/F-Gehalt der Feuerraumasche beim Einsatz verschiedener Biomassebrennstoffe und Brennstoff-Wassergehalte sowie bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage	138
Abb. 54: PCDD/F-Gehalt der Asche aus verschiedenen Abscheidungsbereichen beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe	140
Abb. 55: PCDD/F-Gehalt der Wärmeübertragerasche bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage	141
Abb. 56: Korrelation zwischen dem PCDD/F-Gehalt und dem Chlorgehalt bzw. zwischen dem PCDD/F-Gehalt und dem Glühverlust der Wärmeübertragerasche	142
Abb. 57: Wärmefluss bei Nennwärmeleistungsbetrieb der Feuerungsanlage	143

Abb. 58: Feuerungstechnischer Wirkungsgrad beim Einsatz verschiedener Arten, Aufbereitungsformen und Wassergehalte des Biomassebrennstoffs sowie bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage	145
Abb. 59: Schwermetallemissionen beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe	148
Abb. 60-A: Schwermetallgehalte der Aschen aus verschiedenen Abscheidebereichen beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe	149
Abb. 60-B: Schwermetallgehalte der Aschen aus verschiedenen Abscheidebereichen beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe	150
Abb. 61: Nährstoffgehalte der Feuerraumasche beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe.....	154
Abb. 62: Nährelementgehalte der Feuerraum- und Wärmeübertragerasche beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe	155
Abb. 63: Korrelation zwischen der PAK-Emission und der Gesamt-C-Emission.....	192
Abb. 64: Korrelation zwischen der PAK-Emission und der Staubemission	193

Tabellenverzeichnis

Seite:

Tab. 1:	Zusammensetzung ausgewählter Holzarten und Einjahrespflanzen nach chemischen Hauptstoffgruppen und akzessorischen Bestandteilen.....	4
Tab. 2:	Zusammenstellung der wichtigsten qualitätsrelevanten Eigenschaften biogener Festbrennstoffe mit ihren jeweiligen Auswirkungen.....	5
Tab. 3:	Gehalte an Hauptelementen in naturbelassenen Biomasse-Festbrennstoffen.....	7
Tab. 4:	Schwermetallgehalte in naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen.....	10
Tab. 5:	Brenntechnische Merkmale von naturbelassenen Biomasse-Festbrennstoffen.....	13
Tab. 6:	Normierte Größenklassen für Presslinge aus naturbelassenem Holz nach DIN 51731.....	16
Tab. 7:	Anforderungen an die Größenverteilung von Holzhackgut gemäß ÖNORM M7133.....	17
Tab. 8:	Typische Rohdichten von verdichteten und unverdichteten Biomasse-Festbrennstoffen.....	17
Tab. 9:	Typische Schütt- und Stapeldichten biogener Festbrennstoffe mit einem Wassergehalt von 15 %.....	18
Tab. 10:	PAK mit besonders umweltrelevanten Eigenschaften.....	31
Tab. 11:	Systematik marktüblicher Kleinf Feuerungsanlagen (5 bis ca. 100 kW) für Holz- und andere Biomassebrennstoffe.....	49
Tab. 12:	Bauarten von Halmgutfeuerungen.....	53
Tab. 13:	Technische Merkmale der ausgewählten Biomassefeuerungsanlage.....	59
Tab. 14:	Herkunft der Versuchsbrennstoffe.....	60
Tab. 15:	Technische Daten zur Messgerätetechnik.....	65
Tab. 16:	Analysemethoden und Bestimmungsgrenzen der Verfahren zur analytischen Bestimmung der Gesamtgehalte an Schwermetallen im Abgas.....	72
Tab. 17:	An den Analysen beteiligte Labors.....	76
Tab. 18:	Analysemethoden und Bestimmungsgrenzen – Brennstoffuntersuchungen....	79
Tab. 19:	Analysemethoden und Bestimmungsgrenzen – Ascheuntersuchungen.....	80
Tab. 20:	Normkubikmetergewichte der kontinuierlich erfassten Emissionsgrößen.....	85
Tab. 21:	Anzahl und Zuordnung der Emissions- und Wirkungsgrad(O)-Messungen.....	90
Tab. 22:	Anzahl und Zuordnung der Messungen in den Aschen, jeweils unterschieden nach Analysen auf Elemente, PCDD/F und PAK.....	91

Tab. 23: Dichte und Partikelgröße der Brennstoffe zum Zeitpunkt der Emissionsmessungen.....	92
Tab. 24: Verbrennungstechnische Kennwerte der verwendeten Brennstoffe.....	94
Tab. 25: Hauptelementgehalte der verwendeten Brennstoffe	94
Tab. 26: Schwermetallgehalte der verwendeten Brennstoffe.....	95
Tab. 27: Schwermetalleinbindung in die Feuerraumasche bei unterschiedlichen Biomassebrennstoffen.....	152
Tab. 28: Schwermetalleinbindung in die Wärmeübertragerasche bei unterschiedlichen Biomassebrennstoffen	152
Tab. 29: Nährstoffeinbindung in die Feuerraumasche bei unterschiedlichen Biomassebrennstoffen.....	156
Tab. 30: Veränderung der Emissionswerte bei der Verbrennung von Halmgut und Ölsaatenpresskuchen gegenüber Holz.....	158
Tab. 31: Einordnung der gemessenen Emissionen am Beispiel der Halmgutversuche im Vergleich zu Großanlagen sowie gesetzlichen und sonstigen Begrenzungen	160
Tab. 32: Einordnung der gemessenen Ascheinhaltsstoffe am Beispiel der Halmgutversuche im Vergleich zu Aschen von Großanlagen sowie Richtwerten für eine land- oder forstwirtschaftliche Verwertung	165
Tab. 33: Wiederfindungsraten der vor der Probenahme zugesetzten ¹³ C-markierten PCDD/F-Standards.....	190

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

η , η_K	Kesselwirkungsgrad
ΔD	Fraktion
η_F	feuerungstechnischer Wirkungsgrad
A	Aschegehalt
a	spezifische Aschemenge
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AgNO ₃	Silbernitrat
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ArH	aromatische Kohlenwasserstoffverbindung
ArHCl*	chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffverbindung
As	Arsen
ASAE	American Society of Agricultural Engineers
A _{wf}	Aschegehalt, bezogen auf die wasserfreie Substanz
B	Bor
B(a)P	Benzo[a]pyren
bez.	bezogen
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
CaO	Calciumoxid
Cd	Cadmium
C _f	fixer Kohlenstoff
CH•	Kohlenwasserstoffradikal
Cl	Chlor
Cl _{Br}	Chlorgehalt im Brennstoff
CN•	Cyanoradikal
C _n H _m	Kohlenwasserstoffe
Co	Cobalt
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
C _{org}	organisch gebundener Kohlenstoff
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
d	Durchmesser
D	Massendurchgang
d _{ae 50}	Medianwert des aerodynamischen Durchmessers

DIN	Deutsches Institut für Normung
EP	Erweichungspunkt
EPA	Environmental Protection Agency
F	flüchtige Bestandteile
Fa.	Firma
Fe	Eisen
ff.	folgende
FID	Flammenionisationsdetektor
FM	Feuchtmasse
FP	Fließpunkt
F _{wf}	Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, bezogen auf die wasserfreie Substanz
GC	Gaschromatographie
Gesamt-C, Ges-C	Gesamtkohlenstoff
GV	Glühverlust
H, H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser, Wasserdampf
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
H6CDD	Hexachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
H6CDF	Hexachlordibenzofuran
H7CDD	Heptachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
H7CDF	Heptachlordibenzofuran
HC	Kohlenwasserstoffe
HCl	Chlorwasserstoff (Salzsäure)
HClO ₄	Perchlorsäure
HCN	Blausäure
HF	Fluorwasserstoff (Flußsäure)
Hg	Quecksilber
HNO ₃	Salpetersäure
HP	Halbkugelpunkt
HRGC	hochauflösende Gaschromatographie
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
H _u	Heizwert
H _{u, roh}	Heizwert, bezogen auf den Zustand zum Zeitpunkt der Probenahme
H _{u, wf}	Heizwert, bezogen auf die wasserfreie Substanz
HVA	Hauptversuchsanstalt
i.d.TM.	in der Trockenmasse
IC	Ionenchromatographie
ICP	Plasmaemissionsspektrometrie

I-TEF	Internationaler Toxizitätsäquivalenzfaktor
I-TEQ	Internationales Toxizitätsäquivalent
K	Kalium
K ₂ SO ₄	Kaliumsulfat
Kap.	Kapitel
KCl	Kaliumchlorid
K _{kg}	Stoffkonzentration als Schadstoffmenge pro Aschemenge
K _{MJ}	energiemengenbezogener Stoffgehalt
KMnO ₄	Kaliumpermanganat
KWL	kleinste Dauerwärmeleistung
LfU	Landesamt für Umweltschutz
LP-Heu	Landschaftspflegeheu
λ	Luftverhältnis-, Luftüberschusszahl bzw. Luftfaktor
Max	Maximum
Mg	Magnesium
Mg(NO ₃) ₂	Magnesiumnitrat
MgO	Magnesiumoxid
Min	Minimum
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
MS	Massenspektrometrie
n	Anzahl
N, N ₂	Stickstoff
N•	Stickstoffradikal
N ₂ O	Distickstoffmonoxid
Na	Natrium
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaOH	Natronlauge
NATO-CCMS	North Atlantic Treaty Organization - Committee on the Challenges of Modern Society
N _{ges}	Gesamtstickstoff
Ni	Nickel
Nm ³	Normkubikmeter
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickstoffoxide (= NO + NO ₂)
NWL	Nennwärmeleistung
O, O ₂	Sauerstoff
OCDD	Octachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
OCDD/F	Octachlordibenzo- <i>p</i> -dioxine und Octachlordibenzofurane

OCDF	Octachlordibenzofuran
OH	funktionelle Sauerstoff-Wasserstoff-Gruppe
org. geb.	organisch gebunden
P	Phosphor
P5CDD	Pentachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
P5CDF	Pentachlordibenzofuran
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pb	Blei
PCBz	polychlorierte Benzole
PCDD	polychlorierte Dibenzofurane
PCDD/F	PCDD und PCDF
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCPh	polychlorierte Phenole
q _A	Verlust durch freie Wärme der Abgase
q _F	Verlust durch Brennbares in der Asche
q _S	Verlust durch Wärmeabgabe der Kesseloberfläche
q _U	Verlust unvollkommene Verbrennung
R	Massenrückstand
r ²	Bestimmtheitsmaß
Raps-PK	Rapspresskuchen
S	Schwefel
s. S.	siehe Seite
S.	Seite
SB	Sinterbeginn
SH	funktionelle Schwefel-Wasserstoff-Gruppe
Si	Silicium
SIM	single ion monitoring
SiO ₂	Siliciumdioxid (Silica, Kieselerde)
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
SO _x	Schwefeloxide
T4CDD	Pentachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
T4CDF	Pentachlordibenzofuran
TA-Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TCDD	Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxine
TCDD/F	Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxine und Tetrachlordibenzofurane
TCDF	Tetrachlordibenzofurane
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor
th	thermisch
TM	Trockenmasse

TOC	total organic carbon
Triticale-GP	Triticale-Ganzpflanze
TS	Trockensubstanz
TÜV	Technischer Überwachungsverein
u	Brennstofffeuchte
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
VK	Variationskoeffizient
VOC	volatile organic compounds
w	Wassergehalt
WT	Wärmeübertrager
Zn	Zink

Verzeichnis der verwendeten Einheiten

%	Massen- oder Volumenanteil
°C	Grad Celsius
µg	Mikrogramm
µm	Mikrometer
bar	Bar
cm	Zentimeter
cm ²	Quadratzentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsanteil
h	Stunde
hPa	Hektopascal
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kJ	Kilojoule
kW	Kilowatt
kW _{th}	Kilowatt thermisch
l	Liter
m	Meter
m ³	Kubikmeter
mg	Milligramm
min	Minute
MJ	Megajoule
ml	Milliliter
mm	Millimeter
ms	Millisekunde
MW	Megawatt
ng	Nanogramm
Nm ³	Normkubikmeter
Pa	Pascal
pg	Pikogramm
PJ/a	Petajoule pro Jahr
ppm	parts per million
s	Sekunde
Vol.-%	Volumenanteil
W	Watt

1 Einleitung

1.1 Hinführung

Auf der Suche nach CO₂-schonenden Alternativen zur gegenwärtigen, fossil geprägten Energiebereitstellung in Deutschland gewinnen regenerative Energieträger biogenen Ursprungs zunehmend an Bedeutung. Da der in ihnen gespeicherte Kohlenstoff durch die Photosyntheseleistung der Pflanzen relativ kurz vor der energetischen Nutzung aus dem CO₂ der Atmosphäre gewonnen wurde, führt ihre Verbrennung zu keiner Erhöhung des CO₂-Eintrags in die Atmosphäre. Sie sind zudem durch ein großes technisches Potenzial gekennzeichnet, das durchaus in einer energiewirtschaftlich relevanten Größenordnung liegt [45] [47].

Energieträger biogenen Ursprungs, zusammenfassend auch als „Biomasse“ bezeichnet, können aus einer Vielzahl unterschiedlicher Rohstoffquellen erschlossen werden. Das gilt insbesondere für die als Festbrennstoff zum Einsatz kommenden Biomassen. Sie können in der Land- und Forstwirtschaft durch einen gezielten Anbau als Energiepflanzen bereitgestellt werden oder bei der Produktion anderer pflanzenbaulicher Erzeugnisse (z.B. Stroh als Abfall der Getreideproduktion), der Holzbe- und verarbeitenden Industrie (z.B. Sägemehl) und in anderen Bereichen der Volkswirtschaft anfallen (u.a. Pflegenutzung, Restholz). Daher ist eine Aufteilung des Aufkommens in Biomasse aus Energiepflanzen sowie in Biomasse aus Nebenprodukten und organischen Abfällen ebenso üblich, wie eine Unterscheidung zwischen Holz- und halmgutartiger Biomasse (Abb. 1).

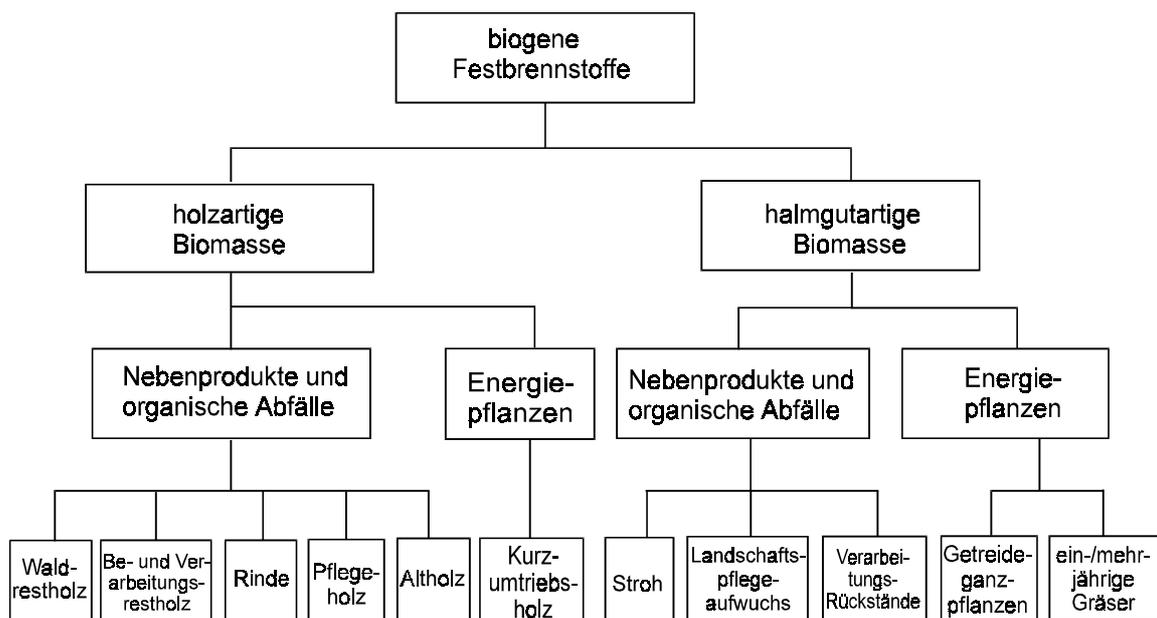


Abb. 1 Systematik der biogenen Festbrennstoffe (nach [50])

Das gesamte technische Potenzial der energetisch nutzbaren Biomasserohstoffe wird auf etwa 879 PJ/a geschätzt und könnte - bei vollständiger Ausschöpfung - rund 10 % des deutschen Gesamtenergieverbrauchs decken. Demgegenüber liegt der derzeit durch eine Biomassenutzung geleistete Beitrag erst bei weniger als 1 % [47]. Das technische Potenzial setzt sich etwa zur Hälfte aus der energetischen Nutzung von Nebenprodukten und organischen Abfällen und zur anderen Hälfte aus dem Anbau spezieller Energiepflanzen zusammen. Während für eine energetische Nutzung von Energiepflanzen ein Anbau der Pflanzen noch erfolgen muss, sind Biomasserohstoffe aus Nebenprodukten und organischen Abfällen im Allgemeinen bereits erzeugt. Eine verstärkte Ausschöpfung des Potenzials solcher Biomasserohstoffe bietet sich daher besonders an.

Den größten Anteil am technischen Potenzial der Biomasse aus Nebenprodukten und organischen Abfällen hat die holzartige Biomasse mit rund 51 %, gefolgt von Stroh mit einem Anteil von rund 27 % [47]. In ackerbaudominierten Gebieten wie auch in landwirtschaftlich geprägten Regionen, in denen der Ackerbau eine dominierende Rolle spielt, stellen die halmgutartigen Rohstoffe damit ein beachtliches technisches Nutzungspotenzial dar. Um dieses Potenzial in den meist dünn besiedelten Regionen zukünftig verstärkt auszuschöpfen, erscheint insbesondere eine thermische Nutzung der Biomassen zur Eigenenergieversorgung der land- und forstwirtschaftlichen Biomasse-Erzeugerbetriebe als sinnvoll. Hierzu bieten sich vor allem Kleinanlagen an.

Kleinanlagen, als solche werden Feuerungsanlagen mit einer Nennwärmeleistung unter 100 kW im Allgemeinen bezeichnet, ermöglichen in einfacher Weise eine dezentrale Energieversorgung, insbesondere zur Deckung des Heizwärmebedarfs. Sie sind nicht genehmigungspflichtig und unterliegen nicht der wiederkehrenden Messpflicht durch speziell zugelassene Prüfinstitute gemäß TA-Luft [35]. Zudem hängt deren Errichtung und Betrieb - anders als beispielsweise bei Großanlagen - nicht von einer Vielzahl von Bedingungen ab (wie z.B. Nahwärmenetz, Ascheverwertungsgenehmigung usw.). Darüber hinaus weisen Kleinanlagen für Holz bereits heute den größten Anteil an der jährlich neuinstallierten Biomasse-Anlagenleistung in Deutschland auf [49]. Wenn also kurz und mittelfristig Erfolge hinsichtlich einer verstärkten Biomassenutzung durch den Einsatz von Halmgutbrennstoffen erzielt werden sollen, erscheint daher gerade der Einsatz in Kleinanlagen eine interessante Alternative gegenüber einer Errichtung von Großanlagen zur Eigenenergieversorgung im ländlichen Bereich.

1.2 Problemstellung

Mit der Nutzung regenerativer biogener Energieträger wird das Ziel einer umweltfreundlichen und klimaverträglichen Energiebereitstellung verfolgt. Dennoch kann eine Energie-

gewinnung aus biogenen Rohstoffen - sowohl in Kleinanlagen als auch in Großanlagen - nicht per se als umweltfreundlich oder umweltentlastend angesehen werden.

Negative Umweltwirkungen können bei der Verbrennung durch den Ausstoß von Schadstoffen über das Abgas und durch die Schadstoffbelastung der anfallenden Verbrennungsrückstände auftreten. Diese Umweltwirkungen werden nicht nur den Holzbrennstoffen, sondern auch den aus der landwirtschaftlichen Produktion stammenden Brennstoffen, hier vor allem den halmgutartigen Brennstoffen, nachgesagt. Zugleich werden in Bezug auf die jeweilige Aufbereitungsform des Brennstoffs (z.B. gehäckselt, pelletiert) verschiedenartige Umweltwirkungen vermutet. Eine Verdichtung der Brennstoffe zu Presslingen (Pellets) verspricht einige Vorteile, die sich unter anderem auf die Minderung des Schadstoffausstoßes auswirken könnten. Entsprechende Untersuchungen, die einen direkten Vergleich der Brennstoffe und Aufbereitungsformen unter standardisierten Bedingungen erlauben, wurden für den kleinen Leistungsbereich bislang jedoch nicht durchgeführt. Ebenso wenig liegen belastbare Daten zur Bildung von hochtoxischen Schadstoffen und deren Abhängigkeit von kritischen Brennstoffeigenschaften oder Einsatzbedingungen vor. Bisherige Untersuchungen dieser Art beziehen sich zumeist auf die technisch aufwendiger ausgestatteten Großanlagen (z.B. [17] [54] [59] [66] [93] [94] [142]) oder sie betreffen eine Nutzung von Holzbrennstoffen in Kleinanlagen (z.B. [71] [80] [87] [124]). Für eine Bewertung der aus der landwirtschaftlichen Produktion stammenden Festbrennstoffe bezüglich einer Nutzung in kleinen Zentralheizungsanlagen ist die vorliegende Datenbasis bislang unzureichend.

In der Diskussion um mögliche Umweltrisiken durch eine Biomasseverbrennung wird häufig auch auf die nachteiligen Effekte überhöhter Wassergehalte im Brennstoff hingewiesen. Untersuchungen, die eine Quantifizierung dieses Einflusses unter standardisierten Bedingungen erlauben, wurden für den kleinen Leistungsbereich bislang nur wenige durchgeführt (z.B. [71]). Das bisher zusammengetragene Datenmaterial ist hinsichtlich der erfassten umweltrelevanten Größen lückenhaft und lässt daher eine umfassende Bewertung der resultierenden Umweltwirkungen nicht zu.

2 Grundlagen und Stand der Technik

Eine energetische Nutzung von Biomasse (z.B. durch direkte Verbrennung) ist stets mit Vorgängen der Schadstoffbildung gekoppelt. Art und Menge der Schadstoffe sowie deren Verteilung auf die anfallenden Verbrennungsprodukte werden dabei entscheidend durch die Eigenschaften des Brennstoffs und durch die Verbrennungsbedingungen bestimmt. Eine Bewertung möglicher Brennstoffwirkungen auf schadstoffbildende und wirkungsgradbeeinflussende Vorgänge im Prozess der thermischen Biomassenutzung erfordert daher grundlegende Kenntnisse sowohl über die Brennstoffeigenschaften als auch über das Prozessgeschehen und die Mechanismen der Emissionsentstehung. Diese sollen nachfolgend vermittelt werden. Im Vordergrund der Betrachtungen stehen dabei besonders die halmgutartigen Biomassen und deren Nutzung in Kleinanlagen.

2.1 Biogene Festbrennstoffe

Biogene Festbrennstoffe, die auch als Lignocellulose-Brennstoffe bezeichnet werden, bestehen im Wesentlichen aus den Polymeren Cellulose, Polyose (Hemicellulose) und Lignin. Sie machen zusammen mehr als 95 % der Pflanzen-Trockenmasse aus und bilden die Hauptbaustoffe des Brennstoffs (Tab. 1). Gemeinsam ist ihnen, dass sie sich nur aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff zusammensetzen. Die Hauptbaustoffe unterscheiden sich jedoch in der jeweils vorliegenden molekularen Bindung der Elemente: Während Cellulose und Polyosen als polymere Kohlenhydrate (Polysacharide) aufgebaut sind, weist Lignin eine aromatische Grundstruktur auf. Die Anteile der einzelnen Hauptbaustoffe können je nach Biomasseart relativ unterschiedlich sein. Nadelhölzer enthalten beispielsweise etwa 30 % Lignin, Laubhölzer dagegen nur

Tab. 1 Zusammensetzung ausgewählter Holzarten und Einjahrespflanzen nach chemischen Hauptstoffgruppen und akzessorischen Bestandteilen in % der Trockenmasseanteile [59] [60] [77]

Biomasseart	Cellulose	Polyosen	Lignin	Akzessorische Bestandteile ¹⁾
Fichtenholz	41,6	24,4	30,0	4,3
Buchenholz	42,6	32,0	22,2	2,6
Pappelholz	48,4	18,2	21,6	3,7
Weidenholz	42,9	21,9	24,7	3,2
Weizenstroh	32	37	18	13
Miscanthus	40	34	18	10

¹⁾ ätherische Öle, Harze, Stärke, Fette, phenolische Substanzen, Mineralstoffe u.a.

rund 25 % und Stroh nur noch etwa 18 %. Dementsprechend kommt es zu Verschiebungen in den Anteilen an Cellulose und Polyosen. Andere Bestandteile wie ätherische Öle, Harze, Stärke, Fette, phenolische Substanzen, mineralische Stoffe u.a bilden dagegen zusammen weniger als 5 % der Pflanzenmasse.

Für eine energetische Nutzung der pflanzlichen Biomasse sind die biomasseartenabhängigen Unterschiede in der Mengenverteilung und Struktur der chemischen Bestandteile eher von untergeordneter Bedeutung. Hierfür sind vielmehr die Elementarzusammensetzung sowie die brenntechnischen und physikalische Eigenschaften der Biomaserohstoffe entscheidend (Tab. 2). Viele der darunter zusammengefassten Merkmale spielen bei Schadstoffbildungsprozessen eine Rolle oder beeinflussen die Nutzungsmöglichkeiten für die anfallenden Rückstände. Insbesondere auf solche Kenngrößen wird in den nachfolgenden Betrachtungen Bezug genommen.

Tab. 2 Zusammenstellung der wichtigsten qualitätsrelevanten Eigenschaften biogener Festbrennstoffe mit ihren jeweiligen Auswirkungen (nach HARTMANN et al. [50])

Qualitätsmerkmal	wichtigste Auswirkung
<i>brenntechnische Kenngrößen</i>	
Wassergehalt	Heizwert, Lagerfähigkeit, Brennstoffgewicht, Selbstentzündung, Verbrennungstemperatur
Heizwert	energetischer Brennstoffwert, Anlagenauslegung
Gehalt an flüchtigen Bestandteilen	Brennverhalten, Anlagenauslegung
Aschegehalt	Partikelemission, Rückstandsbildung und -verwertung
Ascheerweichungspunkt	Schlackebildung und -ablagerungen (Anlagenauslegung), Betriebssicherheit und -kontinuität, Wartungsbedarf
<i>Elementgehalte</i>	
Stickstoff	NO _x -, HCN- und N ₂ O-Emission
Schwefel	SO _x -Emission, Hochtemperaturkorrosion
Chlor	Emission von Organochlorverbindungen (z.B. PCDD/F) und HCl, Hochtemperaturkorrosion
Kalium	Ascheerweichungsverhalten, Hochtemperaturkorrosion
Magnesium, Calcium	Ascheerweichungsverhalten, Ascheeinbindung von Schadstoffen, Ascheverwertung
Schwermetalle	Ascheverwertung, Schwermetallemission, zum Teil katalytische Wirkung (z.B. bei PCDD/F-Bildung)
<i>physikalische Kenngrößen</i>	
Größe und Form	Zuordnung zu Beschickungsvarianten und Feuerungsanlagentypen, Aufbereitungsbedarf
Korngrößenverteilung/Feinanteil	Störungen in Förderelementen, Rieselfähigkeit, Brückenbildungsneigung, Belüftungs-/Trocknungseigenschaften, Staubemission
Rohdichte (Einzeldichte)	Schüttdichte, pneumatische Fördereigenschaften, Brenneigenschaften (Zündtemperatur, Brenngeschwindigkeit etc.)
Schütt-/Stapeldichte (Lagerdichte)	Transport- und Lagerungsaufwendungen, Brenneigenschaften, Leistung der Fördererlemente, Brennstoffbunkergröße etc.
Abriebfestigkeit	Feinanteil (Staubemission, Entmischung)
Brückenbildungsneigung	Rieselfähigkeit, Störungen bei Umschlagprozessen

2.1.1 Elementarzusammensetzung

Die elementare Zusammensetzung der pflanzlichen Biomasse wird durch eine Vielzahl von Elementen bestimmt. Von den auf der Erde natürlich vorkommenden Elementen gelten dabei insgesamt 26 für Pflanzen als biologisch notwendig [56]. Entsprechend ihres Massenanteils werden Haupt- und Spurenelemente unterschieden. Zu den Hauptelementen zählen alle Elemente, die wesentlich am stofflichen Aufbau der Biomasse beteiligt sind oder die als Pflanzennähr- oder Düngemittelbegleitstoff eine wichtige Rolle spielen. Hierzu zählen zum einen die Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Wasserstoff (H), die aus der CO₂-Assimilation und der H₂O-Aufnahme stammen. Sie bilden die pflanzliche Grundzusammensetzung. Zum anderen sind es die sechs Hauptnährelemente Stickstoff (N), Kalium (K), Phosphor (P), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Schwefel (S). Hinzu kommt auch das Chlor (Cl), das als Begleitstoff im Düngemittel vorkommt und über die Düngung in die Pflanze gelangt [50]. Unter die Spurenelemente fallen alle verbleibenden Elemente (u.a. Si, Na, Fe, B, Mn, Zn, Cu, Mo, Co). Von diesen gelten einige als lebensnotwendige Mikronährstoffe, während andere auch pflanzenschädlich wirken können.

Im Hinblick auf eine energetische Nutzung der pflanzlichen Biomasse sind die meisten Elemente qualitätsrelevant (vgl. Tab. 2, S. 5). Von Relevanz sind hier insbesondere die Hauptelemente Stickstoff, Schwefel und Chlor wie auch die Spurenelemente, da sie entweder bei der Bildung von Schadstoffemissionen beteiligt sind oder - wie bei den Schwermetallen - in konzentrierter Menge selbst als Schadstoff gelten (vgl. Kap. 2.2). Die typischen Gehalte an Haupt- und Spurenelementen in Biomassebrennstoffen werden nachfolgend vorgestellt und sind in Tab. 3 und Tab. 4 zusammengefasst.

Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff. Diese Elemente stellen zusammen mit weit über 90 % den größten Massenanteil an der organischen Substanz. Mit 47 bis 50 % i.d.TM haben die Holzbrennstoffe den höchsten Kohlenstoffgehalt, während die Mehrzahl der Nicht-Holzbrennstoffe (jährlich erntbare Kulturen) meist um den Wert von 45 % schwanken. Der Sauerstoffgehalt liegt zwischen 40 und 44 % i.d.TM und der des Wasserstoffs zwischen 5 und 7 % (vgl. [50]).

Stickstoff. Beim Stickstoffgehalt werden die Unterschiede im stofflichen Aufbau der jeweiligen Biomasse sichtbar. Pflanzen oder Pflanzenteile mit hohem Eiweißgehalt haben grundsätzlich höhere Stickstoffgehalte als die typischen Lignocellulosematerialien wie Holz oder Stroh. Das gilt vor allem für die generativen Organe bei Getreide, Ölsaaten und Proteinpflanzen oder für Halmgüter mit hohem Futterwert. Entsprechend hoch ist der Stickstoffgehalt bei Getreidekörnern, Getreideganzpflanzen und Futtergräsern (Wiesenheu). Fichtenholz weist dagegen mit 0,1 bis 0,2 % die geringsten Stickstoffgehalte auf, während Getreidestroh in der Regel bei 0,5 % liegt (Tab. 3). Die Schwankungen sind allerdings relativ gering. Das zeigt die Häufigkeitsverteilung der Messwerte (Abb. 2,

rechts unten), die nur sehr wenige Werte oberhalb von 0,6 % und unterhalb von 0,3 % aufweist. Deutlich darüber liegen allerdings zum Beispiel Raps-, Mais-, Sonnenblumen- und Hanfstroh. Vor allem aufgrund der unterschiedlichen Praktiken bei der Verwendung von Stickstoffdüngemitteln sind die Schwankungsbreiten bei allen Nicht-Holzbrennstoffen größer als beim Holz (vgl. [50]).

Kalium. Beim Kaliumgehalt kommt es zu deutlichen Unterschieden zwischen regelmäßig gedüngten Feldkulturen und den meist ungedüngten Holzkulturen (vgl. „Stickstoff“). Anders als der Stickstoff befindet sich das Kalium weniger in den generativen Organen, sondern vermehrt in den Stängeln und Blättern. Das zeigen die niedrigen Kaliumgehalte in Getreidekörnern (ca. 0,5 bis 0,7 % i.d.TM), während die reinen Halmgutbrennstoffe meist bei Gehalten um oder über 1 % liegen (vgl. [50]). Holzbrennstoffe kommen jedoch kaum über 0,35 % i.d.TM hinaus. Letztere weisen zudem nur eine sehr geringe Schwan-

Tab. 3 Gehalte an Hauptelementen in naturbelassenen Biomasse-Festbrennstoffen (Angaben bezogen auf die Trockenmasse). - Mittelwerte nach [50]

Brennstoff/Biomasseart	C	H	O	N	K	Ca	Mg	P	S	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg
Fichtenholz (mit Rinde)	49,8	6,3	43,2	0,13	0,13	0,70	0,08	0,03	150	50
Buchenholz (mit Rinde)	47,9	6,2	45,2	0,22	0,15	0,29	0,04	0,04	150	60
Pappelholz (Kurzumtrieb)	47,5	6,2	44,1	0,42	0,35	0,51	0,05	0,10	310	40
Weidenholz (Kurzumtrieb)	47,1	6,1	44,3	0,54	0,26	0,68	0,05	0,09	450	40
Rinde (Nadelholz)	51,4	5,7	38,7	0,48	0,24	1,27	0,14	0,05	850	190
Roggenstroh	46,6	6,0	42,1	0,55	1,68	0,36	0,06	0,15	850	3960
Weizenstroh	45,6	5,8	42,4	0,48	1,01	0,31	0,10	0,10	820	1920
Triticalestroh	43,9	5,9	43,8	0,42	1,05	0,31	0,05	0,08	560	2650
Gerstenstroh	47,5	5,8	41,4	0,46	1,38	0,49	0,07	0,21	890	4050
Rapsstroh	47,1	5,9	40,0	0,84	0,79	1,70	0,22	0,13	2700	4670
Maisstroh	45,7	5,3	41,7	0,65	--	--	--	--	1170	3530
Sonnenblumenstroh	42,5	5,1	39,1	1,11	5,00	1,90	0,21	0,20	1470	8130
Hanfstroh	46,1	5,9	42,5	0,74	1,54	1,34	0,20	0,25	1040	1980
Roggenganzpflanzen	48,0	5,8	40,9	1,14	1,11	--	0,07	0,28	1120	3420
Weizenganzpflanzen	45,2	6,4	42,9	1,41	0,71	0,21	0,12	0,24	1200	860
Triticaleganzpflanzen	44,0	6,0	44,6	1,08	0,90	0,19	0,09	0,22	1800	1400
Roggenkörner	45,7	6,4	44,0	1,91	0,66	--	0,17	0,49	1080	1600
Weizenkörner	43,6	6,5	44,9	2,28	0,46	0,05	0,13	0,39	1210	430
Triticalekörner	43,5	6,4	46,4	1,68	0,62	0,06	0,10	0,35	1070	690
Rapskörner	60,5	7,2	23,8	3,94	--	--	--	--	1000	--
Miscanthus	47,5	6,2	41,7	0,73	0,72	0,16	0,06	0,07	1510	2240
Landschaftspflegeheu	45,5	6,1	41,5	1,14	1,49	0,50	0,16	0,19	1580	3110
Rohrschwengel	41,4	6,3	43,0	0,87	1,94	0,38	0,17	0,17	1420	4980
Weidelgras	46,1	5,6	38,1	1,34	--	--	--	--	1350	13900
Straßengrasschnitt	37,1	5,1	33,2	1,49	1,30	2,38	0,63	0,19	1920	8770

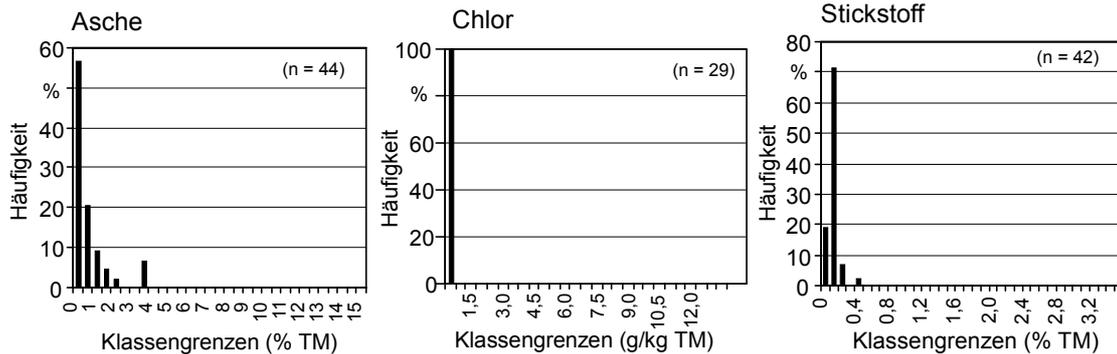
kungsbreite auf, während bei Getreidestroh eine große Bandbreite von Werten zwischen 0,2 und 2,5 % möglich ist (vgl. [50]).

Magnesium, Calcium, Phosphor. Während der Magnesiumgehalt in Holzbrennstoffen mit ca. 0,04 bis 0,1 % relativ niedrig ist, liegt der Calciumgehalt vergleichsweise hoch (0,3 bis ca. 1 %, bei Rinde noch darüber). Calcium ist dagegen in Getreidestroh, -ganzpflanzen und -körnern relativ wenig enthalten, während im Stroh anderer Feldkulturen (z.B. Raps- und Sonnenblumenstroh) deutlich erhöhte Gehalte festzustellen sind (vgl. [50]). Phosphor kommt in Konzentrationen von <0,1 % (Holz) bis ca. 0,2 % (Halmgut) vor.

Schwefel. Der Schwefelgehalt in der Biomasse hängt stark vom jeweiligen makromolekularen Pflanzenaufbau ab, da Schwefel auch am Aufbau einiger Aminosäuren und Enzyme beteiligt ist. Er stellt damit einen essenziellen Pflanzennährstoff dar und ist ein häufiger Begleitstoff in Düngemitteln. Daher ist die Schwefelzufuhr bei den Feldkulturen deutlich höher als bei ungedüngten Waldkulturen oder schnellwachsenden Hölzern aus Kurzumtriebsplantagen. Rapsstroh besitzt mit durchschnittlich ca. 0,3 % i.d.TM den höchsten Schwefelgehalt, während die meisten Holzbrennstoffe im Bereich von 0,02 bis 0,05 % und Getreidestroh meist unter 0,1 % liegen (Tab. 3).

Chlor. Auch Chlor ist ein wichtiger Begleitstoff in Düngemitteln, insbesondere von Kali- und Düngern [50]. Folglich finden sich in den gedüngten Feldkulturen deutlich höhere Chlorgehalte als im Holz, da im Waldbau und in Kurzumtriebsplantagen üblicherweise keine Düngemittel eingesetzt werden. Holzbrennstoffe liegen mit ca. 0,005 bis 0,02 % i.d.TM auf einem so niedrigen Niveau, dass bei vielen Messungen die Bestimmungsgrenze der meisten Analyseverfahren unterschritten wird. Dagegen ist der Chlorgehalt im Getreidestroh mit ca. 0,2 bis 0,5 % (2000 bis 5000 mg/kg TM) um ein Vielfaches höher; in küstennahen Gebieten sind sogar Werte über 1 % bekannt geworden. Spitzenkonzentrationen liegen meist im Raps- und Sonnenblumenstroh (durchschnittlich 4700 bzw. 8100 mg/kg) beziehungsweise im Wiesenheu (z. B. Weidelgras) vor (Tab. 3). Auffällig sind auch die vergleichsweise hohen Spannweiten, innerhalb der die Chlorgehalte in den Nicht-Holzbrennstoffen streuen [50]. Diese Streuung ist Ausdruck der beiden wichtigsten Einflussgrößen, der Chlorid-Düngungshöhe sowie der Auswaschung aus dem bereits abgestorbenen Pflanzenmaterial. Eine solche Auswaschung kann den Chlorgehalt um 60 bis 80 % senken [50] [110], weshalb ausgewaschenes „graues“ Stroh bei der Verbrennung gegenüber dem frischen „gelben“ Stroh bevorzugt wird. Da beide Stroharten jahreszeitlich und regional gemeinsam anfallen können, ergibt sich für die Häufigkeitsverteilung der Chlor-Messwerte (vgl. Abb. 2) eine extrem linksgipfelige Kurve.

Fichtenholz (mit Rinde)



Getreidestroh (Weizen, Roggen, Triticale)

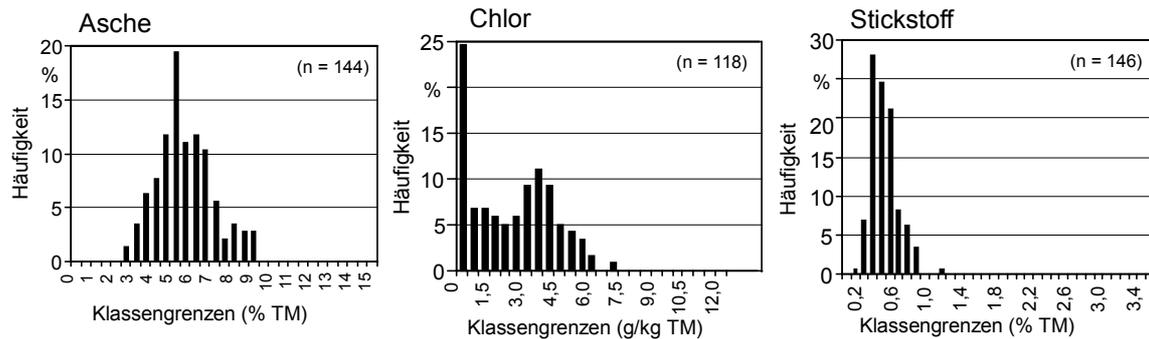


Abb. 2 Häufigkeitsverteilung der n Messwerte für Stickstoff, Chlor und Asche bei Getreidestroh und Fichtenholz im Vergleich [50]

Spurenelemente. Bei den Spurenelementen handelt es sich in der Mehrzahl um Schwermetalle (vgl. Kap. 2.3.7). Sie sind vor allem für die Beurteilung der bei der Verbrennung anfallenden Aschen von Bedeutung (vgl. Kap. 2.4). Im Gegensatz zu den Hauptelementen ist die Schwankungsbreite bei den Schwermetallen deutlich größer [50]. Trotzdem lassen sich auch bei diesen Elementen einige Auffälligkeiten und generelle Besonderheiten unter den naturbelassenen Biomassebrennstoffen feststellen (Tab. 4). Beispielsweise nimmt die Rinde von Nadelhölzern bei den meisten Schwermetallgehalten eine Spitzenstellung ein (u.a. bei Arsen, Cadmium, Kobalt, Quecksilber, Molybdän, Nickel und Zink).

Allgemein kann festgestellt werden, dass Holzbrennstoffe aus dem Wald gegenüber den jährlich erntbaren Kulturen bei Schwermetallen meist höher belastet sind. Das betrifft vor allem den Arsen-, Cadmium-, Quecksilber-, Nickel-, Blei- und Zinkgehalt. Der Grund für diese Beobachtung liegt zum einen in der langen Umtriebszeit, in der der Wald die Schwermetalleinträge aus der Atmosphäre akkumulieren kann, und zum anderen in den niedrigen pH-Werten der Waldböden, wodurch sich die Schwermetalllöslichkeit und damit auch die Pflanzenaufnahme erhöhen.

Tab. 4 Schwermetallgehalte in naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen (Angaben bezogen auf die Trockenmasse) - Nicht von allen Bioenergieträgern liegen für alle dargestellten Schwermetalle Analysewerte vor. Mittelwerte nach [50]

Brennstoff/Biomasseart	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
	mg/kg									
Fichtenholz (mit Rinde)	0,48	0,23	0,29	6,77	3,54	0,04	0,32	4,76	2,17	34,37
Buchenholz (mit Rinde)	--	0,29	--	7,00	2,04	--	--	--	2,75	15,69
Pappelholz (Kurzumtrieb)	0,04	0,31	0,10	0,57	3,52	0,00	0,05	0,27	0,11	43,52
Weidenholz (Kurzumtrieb)	0,02	0,61	0,12	0,58	3,22	0,00	0,07	0,26	0,10	67,71
Rinde (Nadelholz)	1,04	0,61	0,85	4,81	4,87	0,05	1,43	8,23	3,63	133,87
Roggenstroh	1,60	0,11	0,40	29,50	3,17	0,01	1,10	1,00	1,02	37,00
Weizenstroh	0,06	0,08	0,23	8,22	2,43	0,01	0,51	1,29	0,49	11,38
Triticalestroh	0,03	0,05	0,06	1,53	1,92	0,01	0,30	0,34	0,10	5,75
Gerstenstroh	0,57	0,07	0,20	4,54	2,51	0,03	0,37	2,30	1,48	24,63
Rapsstroh	0,23	0,19	1,18	37,75	4,69	0,01	0,25	1,68	5,05	10,75
Maisstroh	--	0,05	--	--	3,71	0,01	--	--	0,21	--
Sonnenblumenstroh	0,02	0,18	0,24	1,75	12,23	0,01	0,24	0,54	0,71	14,25
Hanfstroh	0,86	0,11	0,34	1,21	4,89	0,03	0,54	1,08	0,76	22,52
Roggenganzpflanzen	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Weizenganzpflanzen	0,07	0,09	0,22	1,64	2,62	0,01	0,58	0,52	0,25	16,34
Triticaleganzpflanzen	0,05	0,05	0,10	0,89	2,87	0,00	0,28	0,66	0,11	12,18
Roggenkörner	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Weizenkörner	0,02	0,05	0,09	0,49	3,50	0,00	0,75	0,57	0,10	32,60
Triticalekörner	0,02	0,05	0,05	0,32	4,08	0,00	0,12	1,03	0,10	18,41
Rapskörner	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Miscanthus	0,17	0,09	0,09	0,81	2,09	0,03	--	2,60	1,63	10,75
Landschaftspflegeheu	0,21	0,06	0,56	1,94	3,45	0,01	0,36	0,69	0,77	22,52
Rohrschwengel	0,08	0,05	0,17	1,32	2,44	0,01	0,85	1,14	0,17	17,07
Weidelgras	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Straßengrasschnitt	1,72	0,18	1,63	9,59	12,04	0,02	1,76	4,06	13,96	51,11

2.1.2 Brenntechnische Merkmale

Die brenntechnischen Merkmale charakterisieren Brennstoffeigenschaften, die speziell für den Verbrennungsvorgang relevant sind, oder - wie der Wassergehalt - dabei eine entscheidende Rolle spielen. Neben dem Wassergehalt gehören zu dieser Merkmalgruppe der Heizwert, der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und Asche sowie das Ascheerweichungsverhalten (vgl. [27] [28] [29] [30] [32]). Die Ausprägung dieser Eigenschaften bei Biomassebrennstoffen und deren Wirkung im Prozess der energetischen Nutzung werden nachfolgend erläutert.

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Biomasse wirkt in vielfältiger Weise auf die Bereitstellung und energetische Nutzung (vgl. Tab. 2). Seine Relevanz hinsichtlich des Verbrennungsvorganges besteht darin, dass er die wesentliche Einflussgröße für den Energieinhalt bzw. Heizwert des Brennstoffs darstellt (Abb. 3). Da wasserfreie Biomasse in der Natur praktisch nicht vorkommt, müssen stets mehr oder weniger große Mengen an

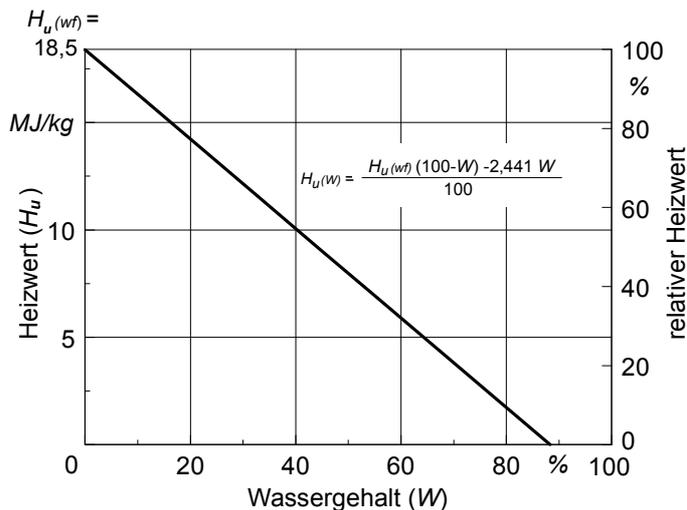


Abb. 3 Heizwert von Holz in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Feuchtigkeit während der Verbrennung verdampfen. Die hierfür erforderliche Energie wird dem energetischen Prozess entnommen und mindert so die Nettoenergieausbeute, da die Kondensationswärme des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes in der Regel nicht nutzbar gemacht wird. Bedingt durch diesen „Energieentzugseffekt“ stellt der Wassergehalt im Brennstoff auch eine wesentliche Einflussgröße auf die unter adiabaten Bedingungen erreichbare Verbrennungstemperatur dar (vgl. Abb. 5, S. 22).

Während ein geringer Wassergehalt in gewissen Grenzen förderlich für den Verbrennungsvorgang ist (Katalysator der Kohlenstoffoxidverbrennung, Erhöhung der Gasstrahlung), wirken größere Feuchtigkeitsmengen als störender Ballast, der die Wirtschaftlichkeit der Brennstoffverwendung erheblich beeinträchtigt. Darüber hinaus begünstigt ein hoher Wassergehalt einen unvollständigen Ausbrand mit schadstoffreichen, geruchsintensiven Abgasen.

Abhängig von der Biomasseart, der Jahreszeit und dem Zeitraum zwischen Gewinnung und der energetischen Nutzung kann der Wassergehalt lignocellulosehaltiger Biomassen erheblichen Schwankungen unterworfen sein. Die Bandbreite des Wassergehaltes liegt im Allgemeinen zwischen ca. 10 und 65 %. Er variiert bei waldfrischem Holz je nach Baumart, Alter und Jahreszeit zwischen 45 und 60 %. Die Gefahr eines für die Feuerungsanlage zu hohen Brennstoff-Wassergehalts ist daher gerade bei Holzbrennstoffen gegeben, insbesondere wenn die Nutzung im häuslichen Bereich (in Kleinanlagen) erfolgt [71], da hier die Brennstoffe vor der Nutzung häufig nicht ausreichend getrocknet werden.

Durch geeignete Lagerbedingungen oder Trocknung können bei allen Brennstoffen geringere Wassergehalte erreicht werden. Im Gleichgewichtszustand schwankt „luft-

trockenes“ Holz je nach Jahreszeit etwa zwischen 12 und 18 % Wassergehalt. Abgestorbenes oder bodengetrocknetes Halmgut und Körner werden in der Regel mit maximal ca. 16 % Wassergehalt eingelagert. Normgerechte Holzpresslinge nach DIN 51731 haben einen Wassergehalt von maximal 12 % [31]. In diesem Bereich befinden sich auch die Wassergehalte von Halmgutpresslingen [43] [93].

Heizwert. Wärmetechnisch werden Brennstoffe anhand ihrer Verbrennungswärme beurteilt. Bei wasser- und wasserstoffhaltigen Brennmaterialien wie den Biomassebrennstoffen beinhaltet diese Verbrennungswärme immer auch die Kondensationswärme des im Verbrennungsprozess entstandenen Wasserdampfs. Da eine Nutzung der Kondensationswärme bei Biomassefeuerungen - insbesondere bei denen mit kleiner Wärmeleistung (<100 kW) - bisher nur selten erfolgt, wird im Regelfall der Heizwert H_u als wärmetechnische Bewertungsgröße herangezogen. Die Kondensationswärme bleibt hier unberücksichtigt.

Der Heizwert der Biomasse wird hauptsächlich durch den Gehalt an den oxidierbaren Elementen C, H, S und N sowie durch den Gehalt an Sauerstoff bestimmt. Da die Gehalte dieser Elemente bei den Biomassearten insgesamt nur gering variieren (vgl. Tab. 3, S. 7), treten auch beim Heizwert keine großen Schwankungen auf. Deutlich größer ist dagegen der Einfluss des Wassergehalts auf den Heizwert (Abb. 3). Deshalb werden Heizwertvergleiche zwischen den Biomassearten stets für die absolut trockene Biomasse angestellt (vgl. auch [53]).

Bei den Biomassen liegt der Heizwert - bezogen auf die wasserfreie Masse ($H_{u, wf}$) - zwischen 16,5 und 19 MJ/kg (vgl. Tab. 5, S. 13). Holzbrennstoffe liegen im Heizwert durchschnittlich etwa 9 % höher als Halmgüter, bei denen die Werte zwischen 16,5 und 17,5 MJ/kg schwanken. Nennenswerte Unterschiede zwischen Getreidestroh und Getreidekörnern sowie Heu und Gräsern bestehen kaum. Für Nadelholz ist ein im Durchschnitt um ca. 2 % über dem Laubholz liegender Heizwert festzustellen [50]. Diese Erhöhung - wie auch der um weitere 2 % höhere Heizwert der Nadelholzrinde - ist auf den höheren Ligningehalt der Nadelhölzer (vgl. Tab. 1, S. 4) beziehungsweise zum Teil auch auf den erhöhten Gehalt an Harzen, Wachsen und Fetten zurückzuführen. Diese Stoffgruppen zeichnen sich durch einen deutlich höheren Teilheizwert aus (ca. 30 bis 38 MJ/kg) [81]. Auch ölhaltige Brennstoffe (z.B. Rapskörner oder Rapspresskuchen) besitzen je nach Ölgehalt einen erhöhten Heizwert, da der Ölanteil mit ca. 36 MJ/kg zu Buche schlägt.

Flüchtige Bestandteile. Hierbei handelt es sich um die Zersetzungsprodukte der organischen Substanz, die entweichen, wenn feste Brennstoffe unter konventionell festgelegten Bedingungen über eine kurze Zeit (ca. 1 g Probe, 7 min) bei Luftabschluss und einer Temperatur von 900 °C erhitzt werden [29]. Der hohe Gehalt flüchtiger Bestandteile, die zumeist aus brennbaren Gasen bestehen, ist der Grund, warum biogene Fest-

brennstoffe relativ zündfreudig sind und mit sehr langer leuchtender Flamme verbrennen. Der Anteil der flüchtigen Bestandteile liegt bei Lignocellulose-Brennstoffen meist in der Größenordnung von 74 bis 83 % i.d.TM, wobei Holzbrennstoffe mit durchschnittlich 82 % das obere Ende dieser Bandbreite markieren und Getreidestroh und Wiesenheu mit 76 bzw. 74 % im unteren Bereich liegen (Tab. 5) (vgl. auch [53]).

Aschegehalt. Der Aschegehalt ist ein Maß für den Mineralstoffgehalt des Brennstoffs. Asche ist aber nicht mit dem im Brennstoff vorhandenen Mineralstoff identisch, sondern stellt vielmehr den Glührückstand der mineralischen Begleitstoffe dar. Unter den biogenen Festbrennstoffen besitzt Holz (inkl. Rindenanteil) mit ca. 0,5 % i.d.TM den geringsten Aschegehalt. Größere Überschreitungen dieses Wertes sind daher eher auf Sekun-

Tab. 5 Brenntechnische Merkmale von naturbelassenen Biomasse-Festbrennstoffen (Angaben bezogen auf die Trockenmasse) - Mittelwerte nach [50]

Brennstoff/ Biomasseart	Heizwert $H_{u, wf}$ (MJ/kg)	Aschegehalt A_{wf} (%)	flüchtige Bestandteile F_{wf} (%)	Ascheerweichungsverhalten ¹⁾			
				SB (°C)	EP (°C)	HP (°C)	FP (°C)
Fichtenholz (mit Rinde)	18,8	0,6	82,9	1188	1426	1600	1583
Buchenholz (mit Rinde)	18,4	0,5	84,0	--	--	--	--
Pappelholz (Kurzumtrieb)	18,5	1,8	81,2	1277	1335	--	1475
Weidenholz (Kurzumtrieb)	18,4	2,0	80,3	1250	1283	--	1490
Rinde (Nadelholz)	19,2	3,8	77,2	1292	1440	1460	1490
Roggenstroh	17,4	4,8	76,4	935	1002	1147	1188
Weizenstroh	17,2	5,7	77,0	1008	998	1246	1302
Triticalestroh	17,1	5,9	75,2	891	911	1125	1167
Gerstenstroh	17,5	4,8	77,3	720	980	1113	1173
Rapsstroh	17,1	6,2	75,8	1120	1273	1460	1403
Maisstroh	17,7	6,7	76,8	930	1050	1120	1140
Sonnenblumenstroh	15,8	12,2	72,7	798	839	1178	1270
Hanfstroh	17,0	4,8	81,4	1347	1336	1420	1456
Roggenganzpflanzen	17,7	4,2	79,1	--	--	--	--
Weizenganzpflanzen	17,1	4,1	77,6	949	977	1155	1207
Triticaleganzpflanzen	17,0	4,4	78,2	810	833	982	1019
Roggenkörner	17,1	2,0	80,9	--	710	--	810
Weizenkörner	17,0	2,7	80,0	662	687	887	933
Triticalekörner	16,9	2,1	81,0	706	730	795	840
Rapskörner	26,5	4,6	85,2	--	--	--	--
Miscanthus	17,6	3,9	77,6	861	973	1097	1170
Landschaftspflegeheu	17,4	5,7	75,4	1017	1061	1244	1228
Rohrschwengel	16,4	8,5	72,0	840	869	1197	1233
Weidelgras	16,5	8,8	74,8	--	--	--	--
Straßengrasschnitt	14,1	23,1	61,7	1181	1200	1270	1286

¹⁾ SB = Sinterbeginn, EP = Erweichungspunkt, HP = Halbkugelpunkt, FP = Fließpunkt (nach DIN 51730 [30])

därverunreinigungen wie z. B. anhaftende Erde zurückzuführen. Das lässt sich auch aus der stark linksgeneigten Verteilkurve für die Messwerte bei Fichtenholz schließen (Abb. 2, S. 9). Demnach sind Aschegehalte oberhalb von 1 % bei diesem Brennstoff selten. Lediglich Kurzumtriebsplantagenkulturen (Pappeln, Weiden) liegen mit ca. 2 % Aschegehalt deutlich darüber. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Anteil der Rinde bei jungem Holz noch relativ hoch ist und die Rinde selbst zum Teil deutlich höhere Aschegehalte besitzt, als das Kern- und Splintholz. Für Fichtenrinde ist beispielsweise ein Aschegehalt zwischen 2,5 und 5 % anzusetzen (Tab. 5). Noch höher liegt er bei den meisten Halmgutbrennstoffen.

Der Aschegehalt zählt zu den Merkmalen, die sowohl emissionsrelevant als auch in technischer Hinsicht von Bedeutung sind. Mit zunehmendem Aschegehalt nimmt die Gefahr höherer Staubemission beziehungsweise der Aufwand für eine gegebenenfalls notwendige Entstaubung zu. Das gilt insbesondere für Anlagen, bei denen das Glutbett vermehrt mechanischen Einflüssen ausgesetzt ist oder hohe Gasgeschwindigkeiten herrschen. Außerdem erhöhen sich die Aufwendungen für die Verwertung beziehungsweise Entsorgung der anfallenden Verbrennungsrückstände.

Ascheerweichungsverhalten. Bei den thermischen Prozessen der Energieumwandlung treten im Glutbett physikalische Veränderungen der Asche auf. Je nach Temperaturniveau kommt es zum Verkleben („Versintern“) bis hin zur völligen Schmelze der Asche-partikel, was mit erheblichen technischen Nachteilen verbunden sein kann und bei der Gestaltung des Verbrennungsprozesses berücksichtigt werden muss (vgl. Kap. 2.5.4). Insbesondere bei Brennstoffen mit niedrigen Ascheerweichungstemperaturen besteht hier ein hohes Risiko, dass es zu Anbackungen und Ablagerungen im Feuerraum, am Rost und an den Wärmeübertragerflächen kommt.

Das Ascheerweichungsverhalten ist im Allgemeinen nicht gleichbleibend, sondern hängt von der Aschezusammensetzung und somit wesentlich von der Brennstoffart bzw. deren Zusammensetzung ab. Hier deuten bisherige Untersuchungen an Biomasse-Festbrennstoffen darauf hin, dass vor allem der Calcium-, Kalium- und Magnesiumgehalt im Brennstoff einen entscheidenden Einfluss hat [103]. Auch wenn das Ascheerweichungsverhalten keine direkte Brennstoffkenngröße darstellt, wird es dennoch den brennstoffspezifischen Qualitätsmerkmalen zugeordnet. Als Messparameter gelten die jeweiligen Temperaturen des Sinterbeginns, Erweichungspunktes, Halbkugelpunktes und Fließpunktes (vgl. auch [50] [109]).

Beim Ascheerweichungsverhalten werden wesentliche technische Nachteile der Halmgutbrennstoffe sichtbar. Während Holz und Rinde mit ca. 1 200 °C (Sinterbeginn) beziehungsweise 1 300 bis 1 400 °C (Erweichungspunkt) unkritisch sind (Tab. 5), liegen die entsprechenden Temperaturen bei Halmgütern fast durchweg unter 1 000 °C (Sinterbeginn) beziehungsweise unter 1 200 °C (Erweichungspunkt), wodurch es bei der Ver-

brennung zu den oben beschriebenen Nachteilen kommen kann. Beim Getreidestroh liegt der häufigste Wert für den Erweichungspunkt zwischen 900 und 950 °C (vgl. [50]). Besonders kritisch sind Getreidekörner, bei denen selbst der Fließpunkt meist noch unter 900°C liegt (Tab. 5).

2.1.3 Physikalische Merkmale

Die physikalischen Eigenschaften kennzeichnen Brennstoffmerkmale, die wesentlich durch die Ernte- und Aufbereitungstechnik bestimmt werden und damit überwiegend „äußerlich sichtbar“ sind. Sie lassen sich durch Kenngrößen wie Abmessungen („Stückigkeit“), Größenverteilung der Brennstoffteilchen, Feinanteil, Brückenbildungsneigung, Schütt- und Rohdichte, Abriebfestigkeit u.a. beschreiben. Im Allgemeinen stehen diese Brennstoffmerkmale - anders als die chemischen Brennstoffmerkmale - in hohem Maße in Wechselwirkung zueinander.

Viele der physikalischen Merkmale spielen eine entscheidende Rolle beim Transport, beim Umschlag und bei der Lagerung des Brennstoffs, einzelne Kenngrößen - wie beispielsweise die Rohdichte - lassen jedoch auch Rückschlüsse auf das Brennverhalten und mögliche Schadstoffemissionen zu (vgl. Tab. 2, S. 5). Trotz der Bedeutung der physikalischen Eigenschaften bei biogenen Festbrennstoffen sind die bisher festgelegten Qualitätsanforderungen bei einigen Brennstoffarten und Aufbereitungsformen noch lückenhaft und werden derzeit im Rahmen der europäischen Brennstoffnormierung erarbeitet. Die wichtigsten physikalischen Qualitätsmerkmale werden nachfolgend diskutiert.

Abmessungen (Größe und Form). Holz- und halmgutartige Brennstoffe lassen sich in unterschiedlichen Aufbereitungsformen bereitstellen. Bei Holz ist eine Aufbereitung zu Scheiten, zu Hackgut und zu Presslingen heute gängige Praxis. Bei Halmgut ist eine Aufbereitung zu Presslingen ebenso möglich, wobei sich eine Verarbeitung zu Häckselgut als Brennstoffform besonders anbietet [43] [44]. Bedingt durch die unterschiedlichen Aufbereitungsmöglichkeiten besteht eine große Variabilität bei den herstellbaren Brennstoffgrößen. Da die Feuerungsanlagen - hier insbesondere die Beschickungssysteme - gewöhnlich nur für einen bestimmten Brennstoffgrößenbereich ausgelegt sind, werden stets anlagenspezifische Anforderungen an die Abmessungen des Brennstoffs gestellt.

Bei stückigen Brennstoffformen (z.B. Scheite), die im Allgemeinen in handbeschickten Feuerungssystemen zum Einsatz kommen, sind beispielsweise die maximalen Abmessungen hinsichtlich Länge und Umfang von Bedeutung. Dabei wird besonders die Scheitlänge durch die Tiefe des Feuerraumes bestimmt. In der Praxis sind Scheitlängen von maximal einem Meter (für „Meterholzkessel“) üblich. Meist jedoch werden 2- bis 4-mal geschnittenes und gespaltenes Meterholz mit entsprechend 50, 33 bzw. 25 cm Länge eingesetzt, wobei die 33er Scheite dominieren [49].

Bei Holzpresslingen sind die zulässigen Abmessungen sogar normativ vorgegeben (Tab. 6). Um das gesamte mögliche Größenspektrum abzudecken, werden fünf Größenklassen unterschieden. Die kleinen, schütffähigen Presslinge (Pellets), die hauptsächlich für den Einsatz in Feuerungssystemen mit automatischer Beschickung bestimmt sind, werden dabei durch die Größenklassen 1 und 2 beschrieben, während die größeren und stückigeren Formen (Briketts) den Größenklassen 3 bis 5 zuzuordnen sind. Wie für Holzpresslinge existieren auch für Holzhackgut normative Vorgaben (siehe „Korngrößenverteilung“).

Tab. 6 Normierte Größenklassen für Presslinge aus naturbelasstem Holz nach DIN 51731 [31]

Bezeichnung, Größengruppe	Länge (cm)	Durchmesser bzw. Breite oder Höhe (cm)
HP 1	>30	>10
HP 2	15 - 30	6 – 10
HP 3	10 - 16	3 – 7
HP 4	<10	1 – 4
HP 5	<5	0,4 – 1

Korngrößenverteilung. Bei Holzhackgut spricht man in der Praxis je nach Nennlänge von Fein-, Mittel- und Grobhackgut (maximal ca. 30, 50 bzw. 100 mm Durchmesser). Für die zuverlässige Beurteilung einer Brennstoffcharge genügt die Feststellung des mittleren Teilchendurchmessers oder ihrer Länge jedoch nicht. Statt dessen ist es erforderlich, dass auch die Anteile einzelner Größenklassen und vor allem die Maximallänge der Teilchen bekannt ist, zumal Störungen in mechanischen Umschlags- und Beschickungseinrichtungen meist auf wenige Überlängen im Brennstoff zurückzuführen sind. Aus diesem Grund werden biogene Festbrennstoffe zunehmend nach der Größenverteilung ihrer Teilchen klassifiziert. Ein solches Klassifizierungssystem wird in Tab. 7 dargestellt.

Tab. 7 Anforderungen an die Größenverteilung von Holzhackgut gemäß ÖNORM M7133 [96]

Hackgut-klasse	zulässige Massenanteile und jeweilige Bandbreite für die Teilchengröße				zulässige Extremwerte für Teilchen	
	max. 4 %	max. 20 %	60-100 %	max. 20 %	max. Querschnitt	max. Länge
G 30	<1 mm	<2,8 mm	2,8-16 mm	>16 mm	3 cm ²	8,5 cm
G 50	<1 mm	<5,6 mm	5,6-31,5 mm	>31,5 mm	5 cm ²	12 cm
G100	<1 mm	11,2 mm	11,2-63 mm	>63 mm	10 cm ²	25 cm

Rohdichte (Einzeldichte). Die Rohdichte eines Brennstoffs beschreibt die Dichte des Materials ohne Berücksichtigung der Hohlräume zwischen den Teilchen. Sie wirkt auf die Schütt- bzw. Stapeldichte und auf einige feuerungstechnisch relevante Eigenschaften (z. B. Wärmeleitfähigkeit, Zündtemperatur, Verbrennungsgeschwindigkeit [70] [97]).

Eine Einflussnahme auf die Rohdichte ist nur bei der Herstellung von Presslingen möglich. Daher wird die Rohdichte vereinfachend auch als Merkmal für die Güte des Herstellungsprozesses verwendet. Eine hohe Rohdichte deutet auf eine große Härte des Presslings hin, so dass mit geringen Abriebeffekten und Feinanteilen zu rechnen ist. Aus diesem Grund müssen normgerechte Holzpresslinge nach DIN 51731 eine Rohdichte von maximal 1,0 bis 1,4 g/cm³ besitzen, wobei ein Wassergehalt von maximal 12 % zur Brennstoffmasse zählt [31]. Einen Überblick über die Rohdichten der Biomassebrennstoffe in verdichteter und unverdichteter Form gibt Tab. 8.

Tab. 8 Typische Rohdichten (einschließlich Volumenschwund) von verdichteten und unverdichteten Biomasse-Festbrennstoffen (nach [31] [79] [96] und eigenen Daten)

Unverdichtete Brennstoffe		Rohdichte (g/cm ³)	Verdichtete Brennstoffe		Rohdichte (g/cm ³)
Scheit	Buche	0,68	Pressling	Buche	1,0-1,4
	Fichte	0,41		Fichte	1,0-1,4
Halmstück (gehäckselt)	Stroh	0,21	Hochdruckballen	Stroh	0,08-0,13
			Rundballen		0,05-0,11
			Quaderballen		0,08-0,14
			Pellets/Briketts		0,8-1,4

Schütt- bzw. Stapeldichte (Lagerdichte). Das erforderliche Lager- und Transportvolumen der Brennstoffe hängt von der Schüttdichte beziehungsweise bei nicht-schütffähigen Brennstoffen von der Stapeldichte ab. Die Unterschiede in den Rohdichten der Biomassebrennstoffe machen sich auch in den Schütt- bzw. Stapeldichten bemerkbar. Die Schüttdichte ist der Quotient aus der Masse des in einen Behälter eingefüllten Brennstoffs und dem Volumen des Behälters. Hohlräume zwischen den Brennstoffteilchen werden vom Volumen nicht abgezogen; das gilt auch bei der Stapeldichte. Übliche Werte für die Lagerdichte gibt Tab. 9.

Tab. 9 Typische Schütt- und Stapeldichten biogener Festbrennstoffe mit einem Wassergehalt von 15 % [44]

Holzbrennstoffe		Schütt-/ Stapeldichte (kg/m ³)	Halmgutbrennstoffe		Schütt-/ Stapeldichte (kg/m ³)
Scheitholz (gestapelt)	Buche	460	Rundballen	Stroh	85
	Fichte	310		Heu	100
Hackgut	Weichholz	195	Quaderballen	Stroh, Miscanthus	140
	Hartholz	260		Heu	160
				Getreideganzpflanzen	190
Rinde	Nadelholz	205	Häckselgut	Stroh	65
	Laubholz	320		Miscanthus	70
				Getreideganzpflanzen	150
Sägemehl		170	Getreidekörner		760
Hobelspäne		90	Pellets		500
Pellets		600			

2.2 Festbrennstoffverbrennung

Die Verbrennung ist die chemische Verbindung (Oxidation) der brennbaren Bestandteile eines Brennstoffs mit Sauerstoff eines Oxidationsmittels (z.B. Luft) unter Bildung und Freisetzung von Wärme [102]. Dabei entstehen Abgase und bei Festbrennstoffen fällt zusätzlich ein fester Verbrennungsrückstand an.

Zur Beschreibung der Energie- und Temperaturverhältnisse in einer Feuerungsanlage kann der Verbrennungsprozess vereinfacht unterteilt werden in einen ersten Teilschritt, der chemischen Brennstoffumwandlung, und in einen zweiten Teilschritt, der Wärmeübertragung (beispielsweise an ein flüssiges oder gasförmiges Wärmeträgermedium). Im Folgenden erfolgt eine Betrachtung des erstgenannten Teilschritts, der chemischen Brennstoffumwandlung, da dieser im Hinblick auf eine mögliche Schadstoffentstehung besonders relevant ist. Auch werden prozessbeeinflussende Parameter - wie beispielsweise die Verbrennungstemperatur - nachfolgend erläutert, um aufzuzeigen, welche feuerungstechnischen Voraussetzungen für eine vollkommene und vollständige Verbrennung der Biomasse erfüllt sein müssen.

2.2.1 Vorgänge bei der Verbrennung

Die Verbrennung von pflanzlicher Biomasse umfasst eine Reihe verschiedener physikalischer und chemischer Prozesse, von der Trocknung, über die Vergasung durch partielle Luftzufuhr, bis hin zur anschließenden Oxidation von brennbaren Gasen und festem Kohlenstoff. In Bereichen des Feuerraumes ohne Luftzufuhr können lokal auch Prozesse

der Pyrolyse anstelle der Vergasungsprozesse auftreten. Zusammenfassend kann der Verbrennungsvorgang im Wesentlichen durch folgende Teilprozesse beschrieben werden, wobei sich die Betrachtungen zur Vereinfachung nur auf die Hauptbrennstoffbestandteile C, H, O beziehen (vgl. [41] [52] [80] [87] [91] [124] u.a.):

- **Erwärmung** des Brennstoffs durch Rückstrahlung von Flamme, Glutbett und Feuerraumwänden
- **Trocknung** des Brennstoffs durch Verdampfung und Wegtransport des Wassers bei Temperaturen ab ca. 100 °C
- **Pyrolytische Zersetzung** des wasserfreien Brennstoffs durch Temperatureinwirkung bei Temperaturen ab ca. 150 °C
- **Vergasung des wasserfreien Brennstoffs** mit Sauerstoff zu brennbaren Gasen (Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe) und festem Kohlenstoff (ab ca. 250 °C)
- **Vergasung des festen Kohlenstoffs** mit Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf und Sauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid (ab ca. 500 °C)
- **Oxidation der brennbaren Gase** mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser bei Temperaturen ab ca. 700 °C bis rund 1500 °C (real) bzw. rund 2000 °C (theoretisch)
- **Wärmeabgabe der Flamme** an die umgebenden Feuerraumwände und den neu zugeführten Brennstoff

Der Teilprozess der Trocknung umfasst außer der Wasserverdampfung auch eine Veränderung der morphologischen und makromolekularen Struktur der Biomasse [80]. Die Strukturveränderungen bewirken bei höheren Temperaturen die thermischen Abbau- und Zersetzungsvorgänge im Brennstoff (pyrolytische Zersetzung), wobei brennbare Gase in Form von Kohlenstoffmonoxid (CO), gasförmigen Kohlenwasserstoffen (C_nH_m) und Pyrolyse-Ölen (Teere) gebildet werden. Dieser als „Entgasung“ bezeichnete Vorgang findet üblicherweise auch unter Zufuhr von Luftsauerstoff (sog. Primärluft) statt, wodurch eine bereits partielle Oxidation der gasförmigen Produkte erfolgt.

Im Teilprozess der Oxidation erfolgt unter Einwirkung von Luftsauerstoff (sog. Sekundärluft) eine mehr oder weniger vollständige Oxidation der freigesetzten gasförmigen Produkte CO und C_nH_m unter Bildung von Zwischenprodukten (z.B. Wasserstoff) zu Kohlenstoffdioxid (CO_2). Der Abbau der Kohlenwasserstoffe erfolgt dabei über die Bildung von CO als Zwischenprodukt, das in einer weitergehenden Oxidation zu CO_2 reagiert. Die im Teilprozess der Oxidation ablaufenden Reaktionen sind homogen, d.h. es finden ausschließlich Gas-Gas-Reaktionen statt (Gasphasenoxidation). Die Verbrennung ist in dieser Phase selbst-katalysiert und exotherm und sendet Licht- und Wärmestrahlung aus, die sich in einer sichtbaren Flamme äußert. Die Oxidationsreaktionen liefern damit die Energie für die überwiegend endothermen Vorgänge der Erwärmung, Trocknung und pyrolytischen Zersetzung [80].

Außer der von Flammenbildung gekennzeichneten Oxidation ist bei biogenen Festbrennstoffen ebenso die flammenlose Verbrennung bedeutsam. Diese Oxidationsform tritt im Endstadium des Verbrennungsvorganges auf. Der als Endprodukt der pyrolytischen Zersetzung gebildete feste Kohlenstoff (Entgasungsrückstand) wird dabei im Glutbett in heterogenen Reaktionen zuerst vergast (Feststoffvergasung) und anschließend in homogenen Reaktionen aufoxidiert. Als Verbrennungsrückstand verbleibt die Asche. Für weitergehende Betrachtungen zu den Vorgängen bei der Biomasseverbrennung sei auf die grundlegenden Arbeiten verschiedener Autoren verwiesen (z.B. [41] [52] [75] [88] [124]).

2.2.2 Abbrandverlauf bei Biomasse

Thermischer Abbrandverlauf. Der thermische Abbrandverlauf eines Brennstoffs lässt sich durch den Brennstoff-Zersetzungsgrad (Massenabnahme des Brennstoffs) in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben. Dieser Zusammenhang wird experimentell im Laborofen beim Veraschen des Brennstoffs mit einer konstanten Aufheizrate mittels Thermogravimetrieanalyse bestimmt. Abb. 4 (links) zeigt am Beispiel von Holz, dass der durch die Aufheizung beim Holz hervorgerufene Zersetzungsvorgang in seinem temperaturabhängigen Verlauf hauptsächlich durch die Brennstoff-Hauptstoffgruppen Cellulose, Polyosen und Lignin bestimmt wird, wobei er bei den drei Hauptstoffgruppen unterschiedlich ist. Bei hohen Erwärmungsraten zersetzt sich beispielsweise die Cellulose fast vollständig in Entgasungsprodukte. Bei den Polyosen treten ähnliche Zersetzungsmechanismen auf wie bei der Cellulose, jedoch beginnt die Zersetzung bereits bei niedrigeren Temperaturen. Lignin zerfällt als letzter der drei Hauptstoffgruppen und bildet auch den größten Teil des festen Entgasungsrückstands (fester Kohlenstoff). Bei einer Temperatur von 500 °C liegt beispielsweise noch 55 % der Anfangsligninmasse im festen Entgasungsrückstand vor, während der Zersetzungsgrad der Cellulose und der Polyosen bei dieser Temperatur bereits über 90 % beträgt. Der thermische Abbrandverlauf von Halmgut unterscheidet sich zu dem des Holzes nur unwesentlich [89] [114].

Zeitlicher Abbrandverlauf. Das zeitliche Abbrandverhalten beschreibt den Brennstoff-Zersetzungsgrad in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Brennkammertemperatur. Diesen Zusammenhang zeigt Abb. 4 (rechts) am Beispiel von Holz. Für die Verbrennung des hier betrachteten Holzstückes lassen sich folgende zeitliche Abbrandcharakteristika zusammenfassen (vgl. auch [52] [87]):

- Bei der pyrolytischen Zersetzung werden bis zu 85 % d. TM als brennbare Gase freigesetzt, die restlichen 15 % d. TM bilden den Entgasungsrückstand (fester Kohlenstoff). Es brennt daher nicht in erster Linie der Biomassebrennstoff selbst, sondern die freigesetzten brennbaren Gase.

- Die pyrolytische Zersetzung des Biomassebrennstoffs und die Vergasung des Entgasungsrückstands folgen zu einem gewissen Grad zeitlich aufeinander und verhalten sich somit additiv.
- Die Dauer der pyrolytischen Zersetzung und die Dauer der Vergasung des Entgasungsrückstands verhalten sich in einem Verhältnis von etwa zwei zu eins.
- Bei der Verbrennung trägt die Oxidation der brennbaren Gase etwa zu 2/3 und die Oxidation des Entgasungsrückstands etwa zu 1/3 zum Energiegewinn aus einem Biomassebrennstoff bei.

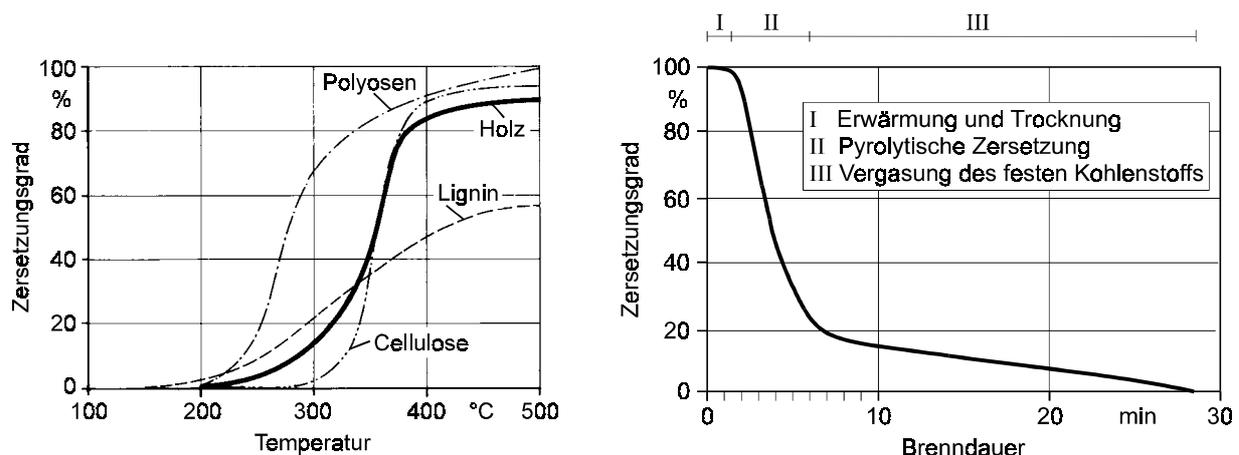


Abb. 4 Abbrandverlauf bei Holz (nach HELLWIG [52]). Links: Grad der Zersetzung von Holz und seinen Hauptbestandteilen als Funktion der Temperatur; rechts: Grad der Zersetzung eines Holzstücks als Funktion der Brenndauer

2.2.3 Einfluss der Verbrennungstemperatur

Die Verbrennungstemperatur ist eine zentrale Bestimmungsgröße für die Oxidationsmechanismen und damit für die Schadstoffbildung, aber auch für die Materialbeanspruchung und den Wirkungsgrad des Verbrennungsprozesses. Da in einer Flamme und in noch stärkerem Maße in einem Feuerraum örtlich erhebliche Temperaturunterschiede auftreten, lässt sich eine „reale“ Verbrennungstemperatur nur schwer definieren. Für thermodynamische Betrachtungen, bei denen Verbrennungstemperaturen von Bedeutung sind, wird üblicherweise die theoretische Verbrennungstemperatur herangezogen. Sie stellt diejenige Temperatur dar, die die Verbrennungsgase theoretisch annehmen würden, wenn die Verbrennung adiabat - d.h. ohne Wärmeabfuhr - ablief [102]. Sie wird daher ebenso als adiabate Verbrennungstemperatur bezeichnet. Praktisch wird die theoretische Verbrennungstemperatur nicht erreicht, da während des „realen“ Verbrennungsvorganges erhebliche Wärmemengen durch Strahlung und Leitung verloren gehen. Sie hat lediglich die Bedeutung eines orientierenden oberen Grenzwertes.

Die theoretische Verbrennungstemperatur wird maßgeblich durch den im Prozess herrschenden Luftüberschuss sowie durch den Heizwert bzw. den Wassergehalt des Brennstoffs beeinflusst. Diese Größen bilden zugleich die Eingangsparameter für eine rechnerische Bestimmung der theoretischen Verbrennungstemperatur (vgl. [87]). Abb. 5 zeigt die berechneten Temperaturen in Abhängigkeit von der Luftüberschusszahl (λ) und der Brennstofffeuchte am Beispiel von Holz.

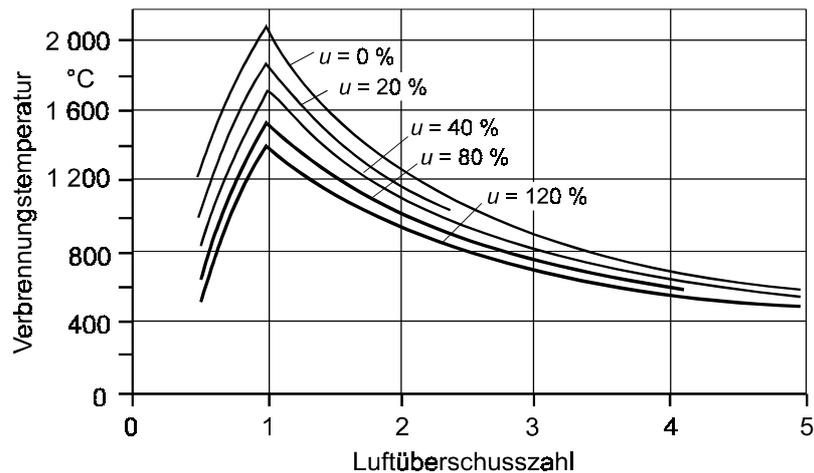


Abb. 5 Adiabate Verbrennungstemperatur von Holz als Funktion der Luftüberschusszahl für verschiedene Holzfeuchten (u) [87]

Die höchstmögliche Verbrennungstemperatur wird danach bei einer knapp unterstöchiometrischen Verbrennung ($\lambda \approx 0,95$) erzielt. Für trockenes Holz ($u = 0\%$) beträgt sie etwas über $2\,000\text{ °C}$. Bei Luftüberschusszahlen unter eins (Bereich der Vergasung) sinkt die Temperatur aufgrund im Verbrennungsgas vorhandener oxidierbarer Bestandteile ab. Bei Luftüberschusszahlen über eins (Bereich der Verbrennung) sinkt die Temperatur ebenfalls mit zunehmendem Luftüberschuss ab. Dieses Absinken ist darauf zurückzuführen, dass infolge der Verdünnung der Verbrennungsgasmenge mit nicht verbrauchter Verbrennungsluft der im Prozess freiwerdenden chemischen Bindungswärme zur Erwärmung eine größere Gasmenge gegenübersteht.

Auch mit zunehmender Holzfeuchtigkeit sinkt die Verbrennungstemperatur, da zum einen Energie für die Verdampfung des Wassers aufgewendet wird (und damit für die Erwärmung der Verbrennungsgase verloren geht) und zum anderen der Wasserdampf zu einer weiteren Verdünnung des Gasgemisches führt.

2.2.4 Ansätze für eine vollständige Verbrennung

Zur Erzielung einer möglichst vollständigen Umwandlung der im Brennstoff gebundenen chemischen Energie in technisch nutzbare Wärme wird eine vollständige und vollkommene Verbrennung des Brennstoffs angestrebt. Das bedeutet, dass zum einen sämtliche brennbaren Brennstoffbestandteile vollständig oxidiert werden und dass der Verbrennungsrückstand (die verbleibende Asche) praktisch keinen Heizwert mehr aufweist. Vollkommen ist die Verbrennung dann, wenn alle brennbaren Brennstoffbestandteile in die höchste Wertigkeitsstufe umgewandelt vorliegen, d.h. der Kohlenstoff ist zu Kohlenstoffdioxid, der Wasserstoff zu Wasser, der brennbare Schwefel und Stickstoff zu Schwefeldioxid und Stickstoffoxid und das im Brennstoff enthaltene Wasser ist in den dampfförmigen Aggregatzustand überführt. Es entsteht damit bei der vollkommenen Verbrennung ein Abgas, das theoretisch keinen Heizwert mehr aufweist. Andernfalls bewirkt die unvollständige und unvollkommene Verbrennung, dass un- bzw. teilverbrannter Brennstoff über das Abgas und die Asche aus der Reaktionszone ausgetragen wird, wodurch es zu einer Verminderung des Anlagenwirkungsgrades und zu einer unerwünschten Emission von Schadstoffen kommt. Deshalb sind durch eine optimierte Verbrennungsführung solche unverbrannten Stoffe sowohl im Abgas als auch in der Asche weitgehend zu minimieren.

Für die Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen heißt das, dass eine vollständige Oxidation des bei der Vergasung freigesetzten brennbaren Gases und des im Entgasungsrückstand enthaltenen festen Kohlenstoffs erfolgen muss. Dafür sind hohe Verbrennungstemperaturen erforderlich, die jedoch bewirken, dass eine Rückreaktion von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffmonoxid am festen Kohlenstoff - beispielsweise im Glutbett der Feuerung - in Gang gesetzt wird (Boudouard-Reaktion). Das thermodynamische Gleichgewicht dieser Rückreaktion liegt bei hohen Temperaturen bereits fast vollständig auf der Seite des Kohlenstoffmonoxids (Abb. 6). Analog kann Kohlenstoff bei hoher Temperatur auch durch die heterogene Wassergasreaktion zu Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) umgesetzt werden. Sowohl die Boudouard-Reaktion als auch die heterogene Wassergasreaktion sind im Bereich der Vergasungszone (Glut- bzw. Kohlenstoffbett) einer Feuerung erwünscht und notwendig für die Umsetzung des festen Kohlenstoffs. In der Ausbrandzone der Brenngase müssen sie dagegen vermieden werden, da es dann zur Emission des hierdurch gebildeten Kohlenstoffmonoxids und Wasserstoffs kommen würde. Auch sind Kohlenstoffablagerungen in dem Feuerraum nachgeschalteten Anlagekomponenten möglichst zu minimieren, da auch dort - insbesondere in den heißeren Bereichen - eine Neubildung von CO stattfinden kann. Bei der Beurteilung der Ausbrandqualität einer Feuerungsanlage ist daher zu differenzieren zwischen dem Kohlenstoffgehalt im Verbrennungsrückstand (Asche) und dem Anteil unverbrannter Gase (CO, C_nH_m) im Abgas.

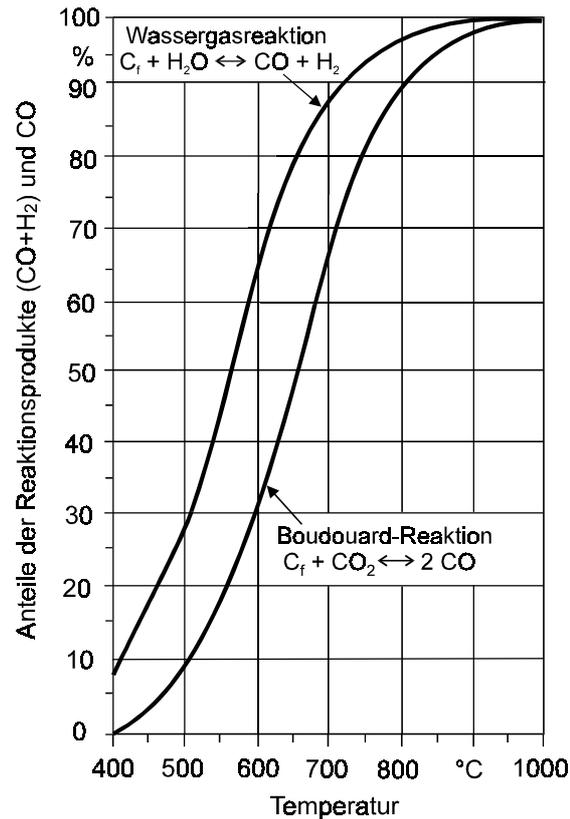


Abb. 6 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsreaktionen bei der Kohlenstoffvergasung (ohne Methanreaktion) [88] nach Daten von [15]

Ausgehend von den vorangegangenen Ausführungen lassen sich die wesentlichen Voraussetzungen für eine vollständige und vollkommene Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen wie folgt zusammenzufassen (vgl. [87] [88] [112] u.a.):

Hinsichtlich vollständiger Feststoffvergasung (C_f zu CO , C_nH_m , CO_2):

- Vermeidung von CO - und H_2 -Bildungsreaktionen an festem Kohlenstoff durch
⇒ räumliche Trennung von Feststoffvergasung und heißer Gasphasenoxidation.
- Vollständige Vergasung der Holzkohle durch
⇒ gute Verteilung der Verbrennungsluft (Primärluft) in der Reaktionszone,
⇒ ausreichend hohe Vergasungstemperatur.

Hinsichtlich vollkommener Gasphasenoxidation (CO , H_2 , C_nH_m zu CO_2):

Vollkommene Oxidation der freigesetzten Brenngase durch

- Zufuhr von Oxidationsmittel (Sekundärluft) im Überschuss,
- gute Vermischung der Brenngase mit Verbrennungsluft durch hohe Turbulenz,
- ausreichend lange Verweilzeit des Brenngas/Luftgemisches in der Reaktionszone,
- ausreichend hohe Verbrennungstemperatur.

2.3 Emissionsentstehung bei der Biomasseverbrennung

Bei der Umwandlung der im Brennstoff gebundenen Energie in eine technisch nutzbare Wärme entstehen die erwünschten Produkte Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf (vgl. Kap. 2.2), welche über das Abgas in die Atmosphäre emittiert werden. Zugleich werden aber auch unerwünschte, luftgetragene Stoffe gebildet, die mengenmäßig zwar so gering sind, dass ihre Konzentration im Abgas meist in Nano-, Mikro- oder Milligramm (pro Normkubikmeter Abgas) angegeben wird, die aber wegen ihrer toxischen und sonstigen Wirkungen - ungeachtet ihrer Verdünnung im Abgas - eine erhebliche Rolle bei der Luftreinhaltung spielen und die Umwelt belasten. Die bei der Verbrennung von Biomasse gebildeten Stoffe dieser Art werden nachfolgend in ihrer Entstehung und hauptsächlich Wirkung vorgestellt.

2.3.1 Staub

Der Staub ist eine disperse Verteilung von schwebenden Feststoffen in einem Gas, insbesondere Luft. Das Gas, in dem die Feststoffe fein verteilt schweben, wird als Aerosol bezeichnet, wobei Aerosole generell auch flüssige Stoffe enthalten können [6]. Stäube weisen üblicherweise Teilchen mit einer Größe bis etwa 200 μm auf. Häufig sind die Teilchen jedoch nur so groß wie Molekülkomplexe [136]. Stäube lassen sich dadurch charakterisieren, dass sie bei einer Bewegung in ruhender Luft den allgemein gültigen Fallgesetzen nicht folgen. Die Sink- bzw. Fallgeschwindigkeit der im Staub enthaltenen Teilchen ist vielmehr verringert (Gesetz von Stokes). Eine Ausnahme bilden lediglich die Teilchen, die eine Größe unter 0,1 μm aufweisen. Aufgrund der geringen Größe dieser Teilchen ähnelt ihre Bewegung der von Molekülen (Brownsche Bewegung) [102].

In der atmosphärischen Luft entstammen Stäube sowohl natürlichen als auch anthropogenen Quellen. Insbesondere die anthropogenen Stäube, die im Wesentlichen bei Verbrennungs- und Industrieprozessen freigesetzt werden, haben verschiedene negative Auswirkungen auf Menschen und Tiere sowie auf das Klima und die Vegetation. Aufgrund der geringen Größe der im Staub enthaltenen Teilchen ist ein Teil der anthropogenen Stäube mit der Atemluft einatembar und kann entsprechend ihrer Größe und je nach Art der Atmung unterschiedlich weit in den menschlichen und tierischen Organismus eindringen. Das betrifft insbesondere Partikel mit einer Größe von weniger als 10 μm . Je nach Korngröße und chemischer Zusammensetzung des Staubes sowie Konzentration in der Atemluft und Einwirkungsdauer im Atemtrakt können sich dadurch morphologische Veränderungen, Änderungen der Lungenfunktion und eine Erhöhung der Infektionsanfälligkeit ergeben [18].

An den Staubteilchen adsorbierte Stoffe (z.B. Säuren oder polyaromatische Kohlenwasserstoffe wie u. a. Benzo[a]pyren) und Staubinhaltsstoffe (z.B. Schwermetalle) können zusätzliche toxische, mutagene oder kanzerogene Eigenschaften haben, da diese Stoffe bevorzugt an den Oberflächen der einatembaren Partikel angelagert vorliegen. Diese Partikel erfüllen damit zusätzlich auch eine Transportfunktion für Schadstoffe [6] [57] [76] [83] [101] (vgl. Kap. 2.3.3.1 und Kap. 2.3.7).

Stäube können das Klima beeinflussen; beispielsweise wird durch sie die in der Atmosphäre ankommende Sonnenstrahlung gestreut und absorbiert. Auch beeinflussen sie als Kondensationskeime in der Atmosphäre die Anzahl und Größe der Wolkentröpfchen. Steigt die Anzahl an Aerosolen, werden im Durchschnitt mehr, aber kleinere Wolkentröpfchen gebildet; diese können dann nicht mehr so leicht ausregnen. Da Wolken den Strahlungshaushalt der Erde erheblich mitbestimmen, kann dies das Klima beträchtlich beeinflussen [91].

Ferner können sich Stäube auf der Blatt- und Nadeloberfläche anlagern und damit die Pflanze direkt schädigen. Beispielsweise wird das der Pflanze zur Verfügung stehende Licht vermindert und dadurch die Photosynthese reduziert. Auch können die Poren verstopft und dadurch die Respiration der Pflanze beeinträchtigt werden.

Staub aus vollständiger Verbrennung. Stäube können aus vollständiger und unvollständiger Verbrennung entstehen (vgl. [91]). Bei den bei vollständiger Verbrennung entstehenden Staubteilchen handelt es sich um Aschebestandteile und Fremdstoffe des Brennstoffs. Es sind im Einzelnen

- schwerflüchtige, mineralische Aschebestandteile des Brennstoffs (z. B. CaO , Al_2O_3 , SiO_2),
- Ascheverbindungen, die durch Verdampfung und Kondensation oder Neubildung in der Feuerung entstehen (z. B. KCl , K_2SO_4 , Nitrate),
- schwerflüchtige Verunreinigungen im Brennstoff (z. B. Sand, Erde) und
- Schwermetalle aus Brennstoffverunreinigungen (z. B. aus Farben oder hervorgerufen durch Nass- und Trockendepositionen von Schwermetallen auf Pflanzen und Böden).

Die wichtigsten Prozesse zur Freisetzung von Staub aus der vollständigen Verbrennung von Biomasse umfassen nach einer Fragmentierung und Verdampfung des Brennstoffpartikels die Nukleation mit anschließender Koagulation sowie die direkte Kondensation [12] [13] [14] [55] [58]. Derartige Prozesse wurden insbesondere für die Kohleverbrennung detailliert untersucht (Abb. 7). Sie gelten im Grundsatz auch für die Biomasseverbrennung, wobei die relative Bedeutung der einzelnen Pfade bei der Holz- und Kohleverbrennung unterschiedlich sein kann.

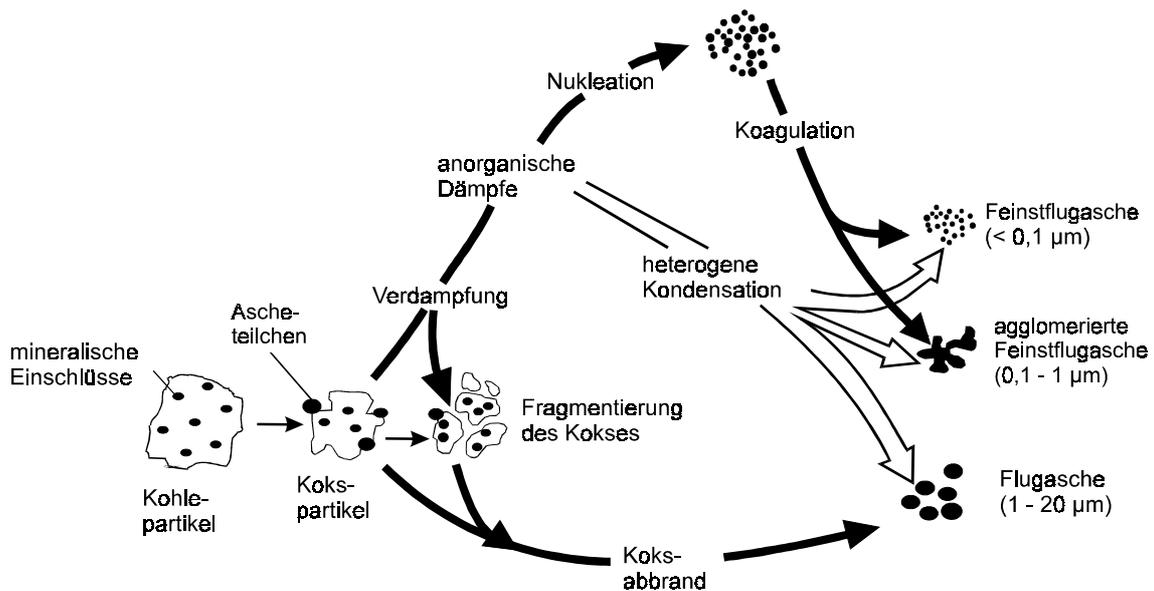


Abb. 7 Ascheumformungsprozesse bei der Kohleverbrennung (nach [58], übersetzt nach [11])

Staub aus unvollständiger Verbrennung. Bei den Stäuben aus einer unvollständigen Verbrennung handelt es sich um unverbrannte Kohlenstoffverbindungen, die in kohlenstoffhaltige, feste oder flüssige Brennstoff-Zersetzungsprodukte sowie in kohlenstoffhaltige Syntheseprodukte unterteilt werden können (vgl. Kap. 2.2.1).

- Kohlenstoffhaltige Zersetzungsprodukte sind beispielsweise nicht-verbrannte Brennstoffteilchen und der Entgasungsrückstand (fester Kohlenstoff, bei der Holzverbrennung auch „Holzkohle“ genannt). Partikel von derartigen Zersetzungsprodukten können aufgrund lokal erhöhter Geschwindigkeiten vorzeitig aus dem heißen Brennraum ausgetragen werden, womit ein vollständiger Partikelabbrand - bedingt durch die starke Abkühlung - außerhalb des Brennraumes verhindert wird. Die Durchmesser dieser Partikel sind mit 5 bis 100 μm relativ groß [91]. Weitere Zersetzungsprodukte können ferner organische Verbindungen sein, die während der thermischen Zersetzung des Brennstoffs (Pyrolyse) entstehen; sie bestehen aus Fragmenten der polymeren Brennstoffbestandteile Cellulose, Polyosen und Lignin. Solche Pyrolyseprodukte können dann in das Abgas gelangen, wenn die Vermischung oder die Verweilzeit im Brennraum unzureichend ist.
- Kohlenstoffhaltige Syntheseprodukte treten beispielsweise in Form von Ruß, d.h. als fein verteilter, meist geflockter, fast reiner (elementarer) Kohlenstoff auf. Die Bildung von Ruß wird dabei durch Sauerstoffmangel bei hohen Temperaturen und gleichzeitig ungenügender Vermischung der Verbrennungsgase begünstigt. Rußpartikel weisen im Allgemeinen einen Durchmesser von etwa 1 μm und mehr auf [102]. Weitere kohlenstoffhaltige Syntheseprodukte können kondensierte organische Verbindungen

(z. B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) sein, die durch Synthese aus thermischen Zersetzungsprodukten bei hohen Temperaturen entstehen und auf Rußpartikeln auskondensiert bzw. angelagert sein können. Derartige Syntheseprodukte treten nach der Abkühlung als glasartiger Stoff (sog. Glanzruß) oder Teer in Erscheinung.

Bei der Biomasseverbrennung können sowohl Kohlenstoffpartikel als auch mineralische Flugaschepartikel mit organischen Verbindungen beladen sein. Diese organischen Verbindungen, die aus der thermischen Zersetzung des Brennstoffs als Pyrolyseprodukte oder durch Synthese von Zersetzungsprodukten entstehen, liegen bei üblichen Verbrennungstemperaturen und -konzentrationen meist in einem dampfförmigen Zustand vor. Bei der Abkühlung und/oder in Gegenwart von festen Oberflächen kondensieren die organischen Verbindungen aus oder adsorbieren auf der Oberfläche und werden somit Teil der partikulären Masse. Die mineralischen Aschepartikel werden so zu Trägern kanzerogener Substanzen, was besonders unerwünscht ist, da sie im lungengängigen Bereich liegen.

2.3.2 Kohlenstoffmonoxid

Das Kohlenstoffmonoxid (CO) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das in sauerstoffreicher Umgebung instabil und in Wasser nur wenig löslich ist. In seiner Hauptwirkung wirkt Kohlenstoffmonoxid als Blutgift, indem es den lebensnotwendigen Sauerstofftransport mit dem Hämoglobin im Blut blockiert (starke Hämoglobinaffinität). Der dadurch bedingte Sauerstoffmangel führt zu Funktionsstörungen in empfindlichen Organen und Geweben sowie bei höheren Konzentrationen und längerer Wirkdauer zur Bewusstlosigkeit und zum Tod.

Das Kohlenstoffmonoxid ist ein Zwischenprodukt der Verbrennung von Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltiger Brennstoffe wie Biomasse (vgl. Kap. 2.2.1). Das Vorhandensein von Kohlenstoffmonoxid im Abgas von Feuerungsanlagen zeigt die Unvollständigkeit des Ausbrands der Brenngase an und kennzeichnet in der Regel einen suboptimalen Verbrennungsprozess. Da das Kohlenstoffmonoxid stets der im Abgas mengenmäßig dominierende gasförmige Schadstoff einer unvollständigen Verbrennung ist, wird es üblicherweise als Leitkomponente zur Beurteilung der Verbrennungsqualität von Feuerungsanlagen herangezogen.

Bei der thermischen Biomassenutzung entsteht Kohlenstoffmonoxid

- als Abbauprodukt bei der pyrolytischen Zersetzung des Brennstoffs,
- als Produkt des oxidativen Kohlenwasserstoffabbaus im Flammenbereich mit zu niedriger Temperatur,

- als Umsetzungsprodukt bei thermischen Sekundärprozessen in Flammenbereichen mit Sauerstoffmangel (z.B. bei der heterogenen Wassergasreaktion) sowie
- als Reduktionsprodukt von Kohlenstoffdioxid bei der Boudouard-Reaktion (vgl. Kap. 2.2.1 und Kap. 2.2.4).

2.3.3 Organische Stoffe

Organische Stoffe weisen einen ketten- oder ringförmigen Grundkörper aus Kohlenstoff und Wasserstoff auf. Neben diesen beiden mengenmäßig dominierenden Elementen können in organischen Stoffen zusätzlich sogenannte Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogene, eingebaut sein. Sofern die chemische Verbindung ausschließlich aus einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Grundkörper aufgebaut ist, wird sie als Kohlenwasserstoff (C_nH_m) bezeichnet.

Im Abgas von Biomassefeuerungen lassen sich in unterschiedlichen Konzentrationen alle grundlegenden organischen Substanzen auf Basis von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff feststellen. Das sind beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Karbonsäuren und Alkohole, wie auch höhermolekulare Stoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Des Weiteren können auch Organohalogenverbindungen, wie polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane, im Abgas von Biomassefeuerungen vorkommen [66] [71] [80] [94]. Das Spektrum der im Abgas enthaltenen organischen Substanzen reicht damit von für Menschen nicht toxischen bis hin zu hochtoxischen und krebserzeugenden Verbindungen (z.B. Benzol oder Benzo[a]pyren). Zusammen mit den Stickstoffoxiden (Kap. 2.3.5) sind die organischen Stoffe auch Vorläufersubstanzen für eine Ozonbildung.

Viele der organischen Substanzen sind flüchtige Verbindungen, wie beispielsweise Propan und Methan. Sie befinden sich im Abgas in gas- oder dampfförmigem Zustand. Andere organische Verbindungen liegen dagegen partikelförmig, in flüssiger oder fester Form vor, zum Teil adsorbiert an Asche- und Rußteilchen oder als teerartige Aerosole (vgl. Kap. 2.3.1). Die flüchtigen organischen Verbindungen, auch als VOC (engl. „volatile organic compounds“) bezeichnet, stellen den mengenmäßig größten Anteil am organischen Gesamtgehalt im Abgas dar.

Die Bestimmung der gas- und dampfförmigen organischen Stoffe im Abgas von Feuerungsanlagen erfolgt üblicherweise als Summenmessung mittels eines Ionisationsstromes, der bei der Verbrennung in einer Wasserstoff-Flamme eines Flammenionisationsdetektors (FID) auftritt. Da bei dem Messverfahren nur der in den organischen Verbindungen enthaltene Kohlenstoff erfasst wird, erfolgt die Ausweisung der im Abgas enthaltenen gas- und dampfförmigen organischen Stoffe als Summe des organisch gebun-

denen Kohlenstoffs, wobei auch die Bezeichnung „Gesamtkohlenstoff“ (Gesamt-C) üblich ist.

Bei den organischen Stoffen, die im Zuge der Biomasseverbrennung gebildet werden, handelt es sich um Produkte einer unvollständigen Verbrennung. Dementsprechend steht die als Emission freigesetzte Menge von organischen Stoffen in einem engen Zusammenhang zur Emission von Kohlenstoffmonoxid ([69] [80] [87] [94] [124] u.a.). Wie Abb. 8 zeigt, verhalten sich die Emissionen von organischen Stoffen (angegeben als Gesamtkohlenstoff) und CO über den dargestellten Konzentrationsbereich nicht in gleicher Weise proportional zueinander. Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der CO und organische Stoffe bildenden Reaktionen verändert sich die Steigung der Funktionsgeraden mit der Vollständigkeit des Ausbrands [80]. Im Bereich hoher CO-Emissionen nehmen die Freisetzungen von Gesamt-C mit sinkender CO-Konzentration stark ab. Unterhalb eines bestimmten CO-Wertes, also bei guten Verbrennungsbedingungen, sind die Gesamtkohlenstoffgehalte dagegen annähernd bei Null.

Im Folgenden erfolgt eine weitergehende Betrachtung der im Hinblick auf eine energetische Biomassenutzung und hinsichtlich der umweltschädigenden Wirkung besonders relevanten organischen Schadstoffe bzw. Schadstoffklassen.

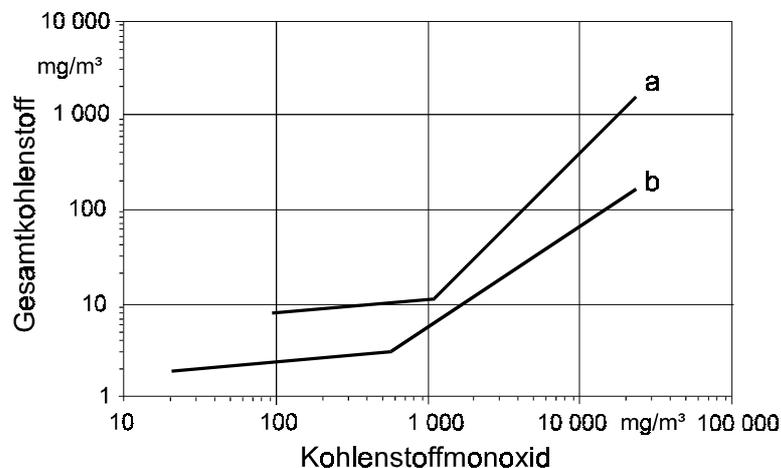


Abb. 8 Zusammenhang zwischen den Emissionen von Gesamtkohlenstoff und Kohlenstoffmonoxid in Holzfeuerungen mit schlechter (a) und guter (b) Verbrennungsqualität [87] - Werte bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand bei 11 % O₂

2.3.3.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind organische Verbindungen, die mindestens zwei gerade oder gewinkelt miteinander verbundene Benzolringe aufweisen. Sie sind chemisch beständig, brennbar und schwer wasserlöslich. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe stellen bei Zimmertemperatur (20 °C) feste, farblose und kri-

stalline Substanzen dar. Abgesehen von den PAK mit zwei Benzolringen ist die Verbreitung der PAK aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit stark an das Vorkommen von Partikeln wie Staub, Ruß oder Pollen gekoppelt [106] [146] (vgl. Kap. 2.3.1).

Bis heute konnten über 500 verschiedene PAK analytisch nachgewiesen werden [78]. Die wichtigsten PAK wurden von der amerikanischen Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) in einer sogenannten EPA-Liste zusammengefasst (Tab. 10). Darin werden insgesamt 16 Einzelverbindungen benannt, die nach Vorkommen, Bedeutung, Umweltrelevanz und toxikologischen Gesichtspunkten als Leitsubstanzen unter den PAK anzusehen sind.

Tab. 10 PAK mit besonders umweltrelevanten Eigenschaften - Einstufung nach U.S. EPA [146]

Einzelverbindung	Anzahl Benzolringe	Einzelverbindung	Anzahl Benzolringe
Naphthalin	2	Benzo[a]anthracen	4
Acenaphthylen	3	Chrysen	4
Acenaphthen	3	Benzo[b]fluoranthen	5
Fluoren	3	Benzo[k]fluoranthen	5
Phenanthren	3	Benzo[a]pyren	5
Anthracen	3	Dibenz[ah]anthracen	5
Fluoranthen	4	Benzo[ghi]perylen	6
Pyren	4	Indeno[1,2,3-cd]pyren	6

Die ökologische Relevanz der jeweiligen Einzelverbindungen wird im Wesentlichen von der Anzahl der vorhandenen Benzolringe bestimmt. So nimmt mit zunehmender Anzahl der kondensierten Ringe die ohnehin geringe Wasserlöslichkeit der PAK ab. Das gleiche gilt auch für die Flüchtigkeit der Einzelverbindungen. Während beispielsweise der Siedepunkt von Naphthalin, das zwei Benzolringe aufweist, bei 218 °C liegt, erhöht sich der Siedepunkt bei PAK mit sechs Benzolringen auf über 500 °C [16]. Als vergleichsweise mobil und damit auch im Boden leicht verlagerbar sind die PAK vom Naphthalin bis zum Fluoranthen (zwei bis vier Benzolringe) anzusehen. Die höher kondensierten Aromaten sind dagegen praktisch nicht mobil. PAK können innerhalb von sehr langen Zeiträumen bis in die Kapillarzonen des Bodens eindringen und dadurch praktisch dichte Bodenschichten, wie z.B. Tone, durchdringen [18].

PAK weisen eine Reihe humantoxikologisch bedenkliche Einzelverbindungen auf. Einige PAK sind kanzerogen, andere können die Wirkung der kanzerogenen Stoffe verstärken. Beispielsweise verstärkt Fluoranthren die Wirkung des Benzo[a]pyrens, das die stärkste kanzerogene Wirkung besitzt (Abb. 9). Die kanzerogenen PAK bewirken die Bildung von Tumoren auf der Haut und in den inneren Organen. Die PAK werden durch im Körper

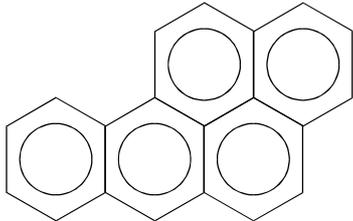


Abb. 9 Strukturformel von Benzo[a]pyren ($C_{20}H_{12}$) [18]

ablaufende Stoffwechselforgänge in wasserlösliche, besonders reaktionsfähige Verbindungen (Epoxide) umgewandelt. Erst diese Abbauprodukte zeigen im Organismus ihre gesundheitsschädigende Wirkung, indem sie zu mutagenen und kanzerogenen Veränderungen der Zellen führen. In einem Mehrstufenmodell der Krebsbildung haben PAK die Bedeutung von Initiatoren [78].

Entstehung. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe können im Rahmen einer unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltiger Brennstoffe (z.B. Biomasse) gebildet werden. Die Synthesevorgänge für die Aromaten laufen in heißen, sauerstoffarmen Bereichen der Flamme ab. Es entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffradikale, aus denen sich durch Radikaladditionen höhere und schließlich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bilden. Auf diese Weise werden eine Vielzahl von PAK als kurzlebige Zwischenprodukte während des Verbrennungsvorganges gebildet [80]. Sofern eine weitergehende Oxidation der PAK und damit deren Zerstörung nicht oder nur eingeschränkt erfolgt, beispielsweise aufgrund ungenügender Flammentemperaturen, können PAK im Abgas enthalten sein. Die Entstehung der Aromaten verläuft insgesamt sehr vielfältig und ist derzeit noch nicht vollständig geklärt [22] [23] [75] [94] [100] [113]. Es gilt aber als gesichert, dass PAK auch einen integralen Bestandteil des Rußbildungsprozesses darstellen [80] [85].

Die Synthese von PAK bei unvollständiger Verbrennung ist begünstigt, wenn im Brennstoff aromatische Vorläufersubstanzen enthalten sind [80]. Eine solche aromatische Substanz ist beispielsweise das Lignin, das einen Hauptbaustoff der Lignocellulose-Brennstoffe wie Holz oder Halmgut darstellt (vgl. Kap. 2.1).

Auch das Temperaturniveau wirkt sich auf die gebildete PAK-Menge aus. In Laborversuchen konnte bei der Pyrolyse von Acetylen in einem Temperaturbereich von 750 bis 850 °C ein ausgeprägtes Maximum von PAK festgestellt werden [124].

2.3.3.2 Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane

Die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) sind zwei Verbindungsklassen aromatischer Ether, d.h. sauerstoffverbrückter Phenylringe, deren Wasserstoffatome durch maximal acht Chloratome substituiert sein können (Abb. 10). Molekülcharakterisierend ist neben der Anzahl der Chloratome im Molekül (Chlor-Homologe) auch die jeweilige Stellung der Chloratome zueinander (Chlor-Isomere). Je nach Anzahl und Stellung der Chloratome können 75 polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und 135 polychlorierte Dibenzofurane als Einzelverbindungen bzw. Kongenere (lat. cum genu: mit gleichem Stamm) unterschieden werden. Zur Benennung der einzelnen Kongenere wird der systematischen Bezeichnung des für die Verbindungsklasse zugrunde liegenden Ethers (Dibenzo-*p*-dioxin oder Dibenzofuran) ein Präfix vorangestellt, das sowohl die Anzahl der Chloratome (mono-(1) bis octa-(8)) angibt, als auch die unterschiedliche Stellung der Chloratome im Molekül systematisch beziffert.

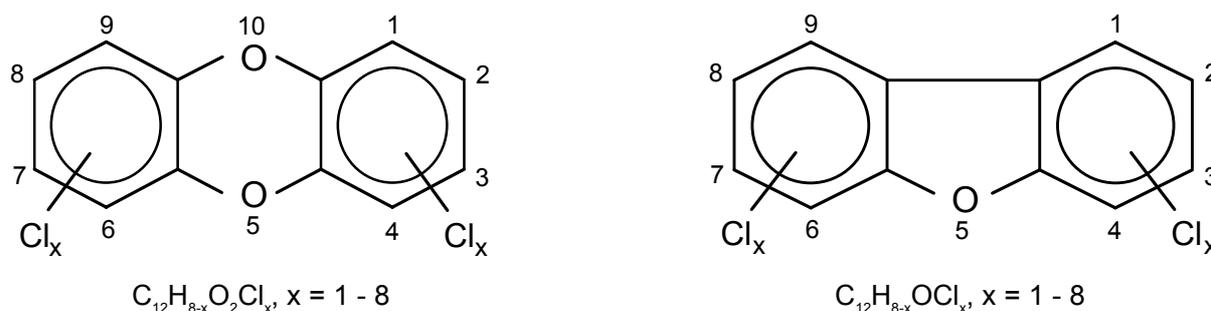


Abb. 10 Summen- und Strukturformel von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen (links) und Dibenzofuranen (rechts) mit systematischer Nummerierung der Substituenten nach IUPAC

Von den insgesamt 210 möglichen PCDD- und PCDF-Isomeren sind die 2,3,7,8-substituierten Kongenere toxikologisch besonders relevant; sie sind der Klasse der Ultragifte zuzuordnen. Das gilt insbesondere für das 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-TCDD), das als „Seveso-Dioxin“ bekannt geworden ist. Es ist im Tierversuch als extrem giftig und karzinogen aufgefallen. Subakut hat es verschiedene chronische Wirkungen, u.a. die Chlorakne [10] [108]. Anhand von Versuchen mit Einzelisomeren an Ratten wurde die toxische Wirkung ermittelt und die relative Toxizität der 17 wichtigsten Isomere in Form eines TCDD-Äquivalenzfaktors (TEF) zusammengefasst. Für das 2,3,7,8-TCDD, das die höchste Toxizität aufweist, wurde der Wert 1 festgelegt. Die Wichtung der verbleibenden 16 Isomere erfolgt gewöhnlich nach den von der NATO-CCMS vorgeschlagenen „Internationalen Toxizitätsäquivalenzfaktoren“ (I-TEF) [2] [10].

Die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane zeichnen sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften dadurch aus, dass sie chemisch sehr reaktionsträge, d.h. sowohl unter oxidativen als auch unter reduktiven Bedingungen stabil, in

Wasser nahezu unlöslich und bis zu einer Temperatur von 700 °C beständig sind [108]. Sie sind daher auch als schwer flüchtig einzustufen. Ihre Dampfdrücke liegen im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-9} mbar und die Siedetemperaturen zwischen etwa 315 °C und 540 °C [10] [105]. PCDD und PCDF zeichnen sich außerdem durch eine starke Adsorptionsfähigkeit z.B. an Böden, organischem Material und anderen Feststoffen (Asche, Staub und Ruß) aus. In reiner Form, d.h. isoliert vom Kongenerengemisch, liegen die PCDD- und PCDF-Isomere bei Zimmertemperatur (25 °C) als farblose, kristalline Festkörper vor [61]. Insgesamt betrachtet, zeigen die PCDD und PCDF in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften Ähnlichkeit zu den PAK (vgl. Kap. 2.3.3.1)

Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane gelten als anthropogen verursacht. Sie kommen in der Umwelt ausschließlich als komplexes Kongenerengemisch vor. Die wichtigsten Quellen sind Verbrennungsprozesse (insbesondere die Abfallverbrennung) sowie die metallverarbeitende Industrie und der Verkehr (vor allem aus verbleitem Benzin) [10] [108].

Entstehung. Die Bildung polychlorierter Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane findet bei der Verbrennung primär in einer De-novo-Synthese, d.h. durch einen sukzessiven Aufbau aus den zugehörigen Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor statt [10]. Sie ist in einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 400 °C thermisch besonders begünstigt, erreicht bei etwa 300 °C ein Bildungsmaximum und nimmt bis 600 °C stark ab [73] [119] [125] (Abb. 11). Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane werden daher vorwiegend in den Abhitzebereichen einer Feuerungsanlage gebildet. Sowohl die Anwesenheit von Kupfer und Eisen als auch ein Überangebot von Sauerstoff im Abgas fördern die PCDD/PCDF-Bildung (Abb. 12).

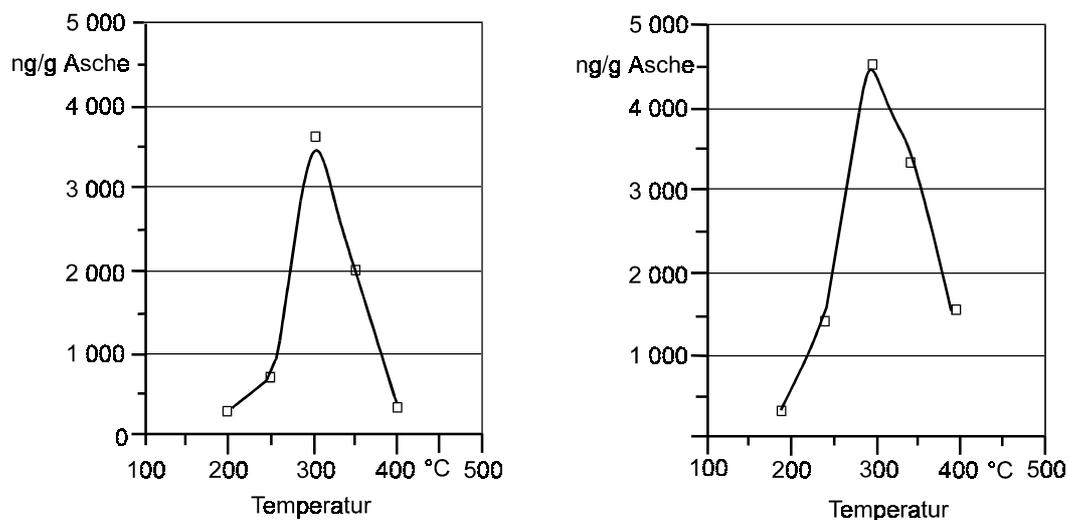


Abb. 11 Temperaturabhängigkeit der Bildung von PCDD (links) und PCDF (rechts) bei der thermischen Behandlung von Asche aus der Abfallverbrennung in Luft während drei Stunden (Daten nach [139])

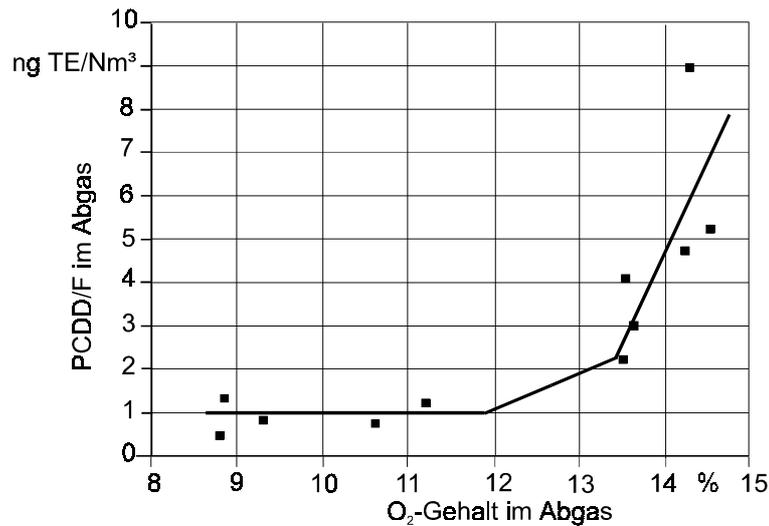
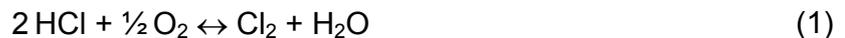


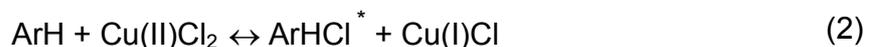
Abb. 12 PCDD- und PCDF-Emission als Funktion des Sauerstoffgehalts im Abgas (nach [74])

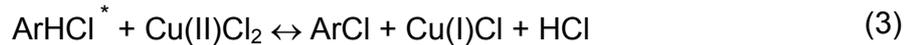
Der zur PCDD/PCDF-Bildung erforderliche partikuläre Kohlenstoff tritt bei Festbrennstoffen in Form von Ruß und Partikeln als Produkt einer unvollständigen Verbrennung im Abgas auf. Chlorquelle sind die im Brennstoff enthaltenen, organischen und anorganischen Chlorverbindungen, die während der Verbrennung überwiegend zu Chlorwasserstoff (HCl) konvertieren. Da die Chlorradikale des Chlorwasserstoffs das Chlorierungsmittel zur PCDD/F-Bildung darstellen, müssen sie wieder freigesetzt werden [10]. Nach heutigem Kenntnisstand gilt als gesichert, dass eine Mobilisierung dieser Chlorradikale durch Prozesse der heterogenen Katalyse auf der Oberfläche der Partikelphase des Gas-Flugaschegemisches im Abgas hervorgerufen werden. Die treibende Kraft für die Freisetzung der Chlorradikale (elementares Chlor) ist - unter Katalyse von Cu(I)- oder Cu(II)-chlorid - das Deacon-Gleichgewicht (Gleichung (1)) [39] [40] [42].



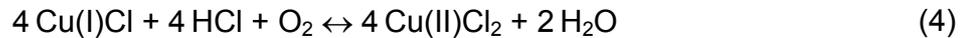
Die Katalyse und Bereitstellung von Chlorradikalen können außer vom Deacon-Gleichgewicht ganz oder teilweise auch durch das Fe(II)Cl₃/Fe(III)Cl₃-Gleichgewicht übernommen werden [10].

Nach neuerem Kenntnisstand kann eine PCDD/PCDF-Bildung durch De-novo-Synthese auch ohne die Anwesenheit von elementarem Chlor oder Salzsäure stattfinden. Die Flugasche-katalysierten PCDD/PCDF-Bildungsreaktionen laufen stattdessen - ausgehend von aromatischen Kohlenwasserstoffen (ArH) oder natürlichen Aromaten, wie z.B. Lignin - über chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe (ArHCl^{*}) nach dem in den Gleichungen (2) und (3) dargestellten Schema ab [120].





Damit die Reaktion nicht abbricht, muss das reduzierte Kupfer(I)chlorid oxidiert werden (Gleichung (4)).



Die Flugaschepartikel dienen hierbei als Chlor-, Kohlenstoff- und Katalysatorquelle für die PCDD/PCDF-Bildung.

Die wichtigsten Größen, die die Bildung von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen in relevanten Mengen bestimmen, sind damit

- die Temperatur und die Verweilzeit,
- der O₂-Gehalt im Abgas,
- der C_{org}-Gehalt in den Aschen,
- der Cl-Gehalt im Abgas und in den Aschen sowie
- der Schwermetallgehalt (Cu, Fe) in den Aschen.

2.3.3.3 Polychlorierte Benzole und Phenole

Die polychlorierten Benzole (PCBz) und Phenole (PCPh) sind aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Wasserstoffatome durch maximal fünf Chloratome (Phenole) bzw. sechs Chloratome (Benzole) substituiert sein können. Je nach Chlorierungsgrad werden daher mono-(1) bis penta-(5)chlorierte Phenole und mono-(1) bis hexa-(6)chlorierte Benzole unterschieden.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften polychlorierter Benzole und Phenole hängen - wie bei PCDD und PCDF - wesentlich vom Grad der Chlorierung ab. Im Allgemeinen sind PCBz und PCPh nur gering wasserlöslich (abnehmend mit steigender Chlorierung), kaum entflammbar, und besitzen geringe bis mittlere Dampfdrücke (fallend mit steigender Chlorierung). Mit steigendem Grad der Chlorierung sinkt ihre chemische Reaktivität. Aufgrund ihrer Lipophilie reichern sich die Organochlorverbindungen in der bzw. über die Nahrungskette an und haben durch ihre Persistenz eine besonders nachhaltige Wirkung. Sie gelten daher allgemein als toxisch [18] [107].

Unter den möglichen PCBz- und PCPh-Einzelverbindungen sind die Hexachlorbenzole und Pentachlorphenole, also die Verbindungen mit dem höchstmöglichen Chlorierungsgrad, ökotoxikologisch besonders relevant. Sie sind aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit) mobil und verbreiten sich ubiquitär. Je nach Bodeneigenschaften (pH-Wert, Humusgehalt, Wassergehalt, Porenvolumen usw.) und Standortverhältnissen (Klima, Hanglage usw.) können die Verbindungen im Boden sehr

beweglich sein und in das Grundwasser verlagert werden. Sie sind chemisch sehr stabil und metabolisch praktisch nicht abbaubar [36] [107].

Bei der Verbrennung entstehen polychlorierte Benzole und Phenole als Produkte einer unvollständigen Verbrennung von chlorhaltigen Brennstoffen. Die polychlorierten Benzole und Phenole stellen aufgrund ihrer Stoffeigenschaften Senken hoher Stabilität dar und treten dementsprechend im Abgasstrom in relevanten Mengen auf. Ihnen kommt eine zentrale Bedeutung für den Ablauf des Reaktionsgeschehens bei der Bildung der PCDD und PCDF zu [10]. Ein Vorhandensein von polychlorierten Benzolen und Phenolen im Abgas von Strohfeuerungsanlagen konnte bereits beobachtet werden [140].

2.3.4 Chlorwasserstoff

Der Chlorwasserstoff (HCl) ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das in Verbindung mit Feuchtigkeit (z.B. der Luft oder der Schleimhäute) durch Bildung von Salzsäure wirkt. Er ist deshalb ein starker Reizstoff für Atemwege, Augen und Haut, der darüber hinaus auch pflanzenschädigend wirkt.

Bei Anwesenheit von Chlor im Brennstoff kann bei der Verbrennung Chlorwasserstoff zusammen mit elementarem Chlor (Cl_2) und Alkalichloriden aus den im Brennstoff enthaltenen organischen und anorganischen Chlorverbindungen gebildet werden. Während die Verbindungen im heißen Feuerraumbereich zum Großteil gasförmig im Abgas vorliegen, kommt es im Abhitzebereich einer Feuerungsanlage durch Abkühlung der Abgase zur Kondensation eines Teils der Chlorverbindungen in Form von (Alkali- und Erdalkali-)Salzen an den im Abgas mitgeführten Flugaschepartikeln und an den Rohrwänden der Wärmetauscher. Ein Teil des Chlors wird somit in der Flugasche eingebunden, der Rest verbleibt in Aerosolform als Staub im Abgas bzw. wird gasförmig als HCl emittiert [94].

Die Bedeutung der HCl-Emissionen liegt einerseits in ihrem Einfluss auf die Bildung von PCDD/PCDF und andererseits in der korrosiven Wirkung von HCl bzw. der kondensierten Chlorsalze. Aufgrund seines dominierenden Anteils an der anorganischen Gesamtchloremission ist der HCl-Ausstoß ein Maß für die Gesamtemission von anorganischen gasförmigen Chlorverbindungen bei Feuerungsanlagen.

2.3.5 Stickstoffoxide

Der Begriff Stickstoffoxide (NO_x) umfasst Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2). NO ist ein farbloses Gas, das in der Atmosphäre zum wesentlich aggressiveren NO_2 umgewandelt wird. Bei Menschen kann insbesondere das NO_2 zu Atemwegerkrankungen, bei Pflanzen und empfindlichen Ökosystemen zur Überdüngung (Eutrophierung) oder in kombinierter Einwirkung mehrerer Schadstoffe zu Schädigungen führen. NO_x

sind wichtige Vorläufersubstanzen für die Bildung von sauren Niederschlägen („saurer Regen“), lungengängigen Feinstäuben und – zusammen mit flüchtigen organischen Verbindungen und bei Lichteinwirkung – von Photooxidantien (z.B. Ozon).

NO und NO₂, in besonderen Fällen auch Distickstoffmonoxid (N₂O, Lachgas), entstehen beim Verbrennen von Brenn- und Treibstoffen, so auch bei der Verbrennung von Biomasse. Mengenmäßig dominierend ist die Bildung und Emission von NO, das jedoch in der Atmosphäre rasch zu NO₂ umgewandelt wird. Üblicherweise werden daher die NO_x-Konzentrationswerte als NO₂-Äquivalente angegeben. Quelle des Stickstoffs sind der molekulare Stickstoff aus der Verbrennungsluft sowie der im Brennstoff gebundene Stickstoff.

Im Wesentlichen können drei Bildungswege für NO_x unterschieden werden (vgl. [91]):

- Thermische Stickstoffoxide entstehen bei hohen Temperaturen aus molekularem Luftstickstoff und dem Sauerstoff der Verbrennungsluft.
- Prompt-Stickstoffoxide werden bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen ebenfalls aus Luftstickstoff und Luftsauerstoff gebildet.
- Stickstoffoxide aus dem im Brennstoff befindlichen Stickstoff entstehen aus chemisch (z. B. in Form von Aminen) gebundenem Stickstoff.

Zusätzlich kann auch die Stickstoffoxidbildung zu N₂O erfolgen; mengenmäßig ist diese Bildung im Allgemeinen von untergeordneter Bedeutung und wird daher hier nicht weiter behandelt.

Thermisches NO_x. Thermische Stickstoffoxide werden bei vergleichsweise hoher Temperatur in der Nachreaktionszone (nach der Flammenfront) aus Luftstickstoff und Sauerstoff gebildet. Entscheidend für die thermische NO_x-Bildung sind örtlich auftretende Maximaltemperaturen. Erst bei Temperaturen oberhalb von 1300 bis 1400 °C ist mit einer signifikanten thermischen Stickstoffoxidbildung zu rechnen [147]; solche Temperaturen werden in biomassegefeuerten Anlagen nur in Ausnahmefällen erreicht. Die thermische NO_x-Bildung lässt daher für typische Temperaturen (800 bis 1 300 °C) und Verweilzeiten (0,1 bis 1 s) in Biomassefeuerungen nur vernachlässigbar geringe Mengen an thermischen Stickstoffoxiden erwarten [87].

Promptes NO_x. Promptes Stickstoffoxid wird vor allem bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen in der Flammenfront gebildet. Bei der Verbindung eines Stickstoffatoms mit einem Kohlenwasserstoff-Radikal (CH•) wird atomarer Stickstoff freigesetzt (Gleichung (5)).



Der entstandene Stickstoff reagiert anschließend mit Sauerstoff zu NO. Zusätzlich kann die auf Gleichung (5) folgende Oxidation des HCN zur Bildung von weiterem NO_x führen.

Die Bildung von promptem NO_x läuft im Bereich von Millisekunden ab und ist – wie diejenige der thermischen Stickstoffoxide – nur bei sehr hohen Temperaturen von Bedeutung (z. B. in Gasturbinen). Bei der Biomasseverbrennung hat das Prompt-NO_x nur eine geringe Bedeutung, da Biomassefeuerungen im Regelfall mit niedrigeren Temperaturen als der Bildungstemperatur für Prompt-NO_x arbeiten.

NO_x aus Brennstoffstickstoff. Die aus Biomassefeuerungen freigesetzten Stickstoffoxide stammen hauptsächlich aus dem Brennstoffstickstoff, der in biogenen Festbrennstoffen in Form von Aminen und Proteinen enthalten ist (Kap. 2.1.1). Die Stickstoffoxidbildung aus diesem Stickstoff verläuft über eine Reihe von Radikalen, wie NH₂•, NH•, CN• und N•, die in der Flammenzone im Zeitbereich von 1 ms entstehen (Gleichung (6) und (7)). Auch hier kommt es zu einer anschließenden Oxidation des entstandenen Stickstoffs zu NO.



Abb. 13 zeigt die wichtigsten Reaktionswege des Brennstoffstickstoffs bei der Biomasseverbrennung. Demnach wird nicht sämtlicher Brennstoffstickstoff zu NO_x, sondern der Großteil in molekularem Stickstoff (N₂) umgewandelt. Ein sehr geringer Teil des Stickstoffs kann zudem in die Asche eingebunden werden. In oxidierender Atmosphäre (d. h. unter Luftüberschuss) wird der Brennstoffstickstoff verstärkt zu NO_x umgesetzt. Die NO_x-Bildung kann zusätzlich verstärkt werden durch die Anwesenheit von Wasser, welches als Quelle von OH-Radikalen die Stickstoffoxidation unterstützt.

Die Umsetzung zu molekularem Stickstoff (N₂) erfolgt vermehrt unter reduzierenden Bedingungen, vor allem in sauerstoffarmen Zonen. Hierbei reagieren die Zwischenprodukte aus dem Brennstoffstickstoff mit sich selbst. Auch bereits gebildetes NO kann als Oxidationsmittel für unverbrannte Stoffe wirken (CO, C_nH_m, H₂) und dabei zu N₂ reduziert werden. Bei der Verbrennung von Feststoffen kann NO_x auch an festem Kohlenstoff in der Glutzone und an unverbrannten Partikeln reduziert werden; allerdings ist die heterogene Umsetzung von NO_x an Kohlenstoff bei der Verbrennung von Biomasse von geringerer Bedeutung als bei der Kohleverbrennung.

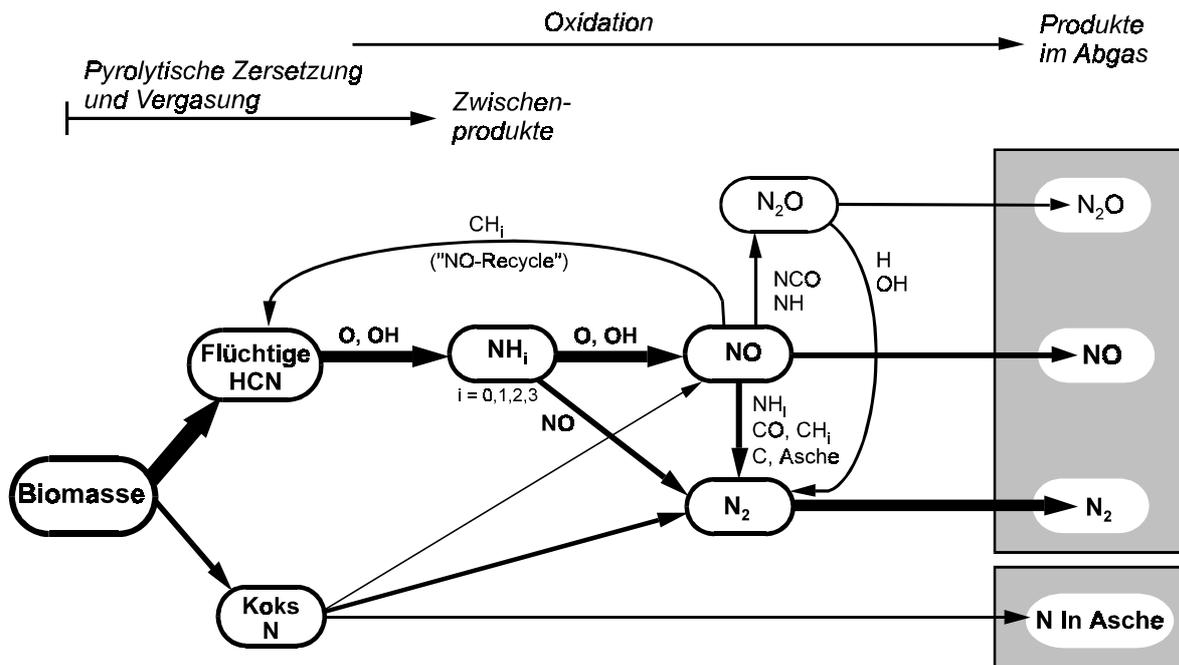


Abb. 13 Umwandlung des Brennstoffstickstoffs bei der Holzverbrennung [90]

2.3.6 Schwefeloxide

Unter dem Begriff Schwefeloxide (SO_x) werden Schwefeldioxid (SO_2) und Schwefeltrioxid (SO_3) zusammengefasst. Schwefeldioxid (SO_2) ist ein farbloses, in höheren Konzentrationen stechend riechendes, gut wasserlösliches Reizgas, das Pflanze, Tier und Mensch beeinträchtigen oder schädigen kann. Es ist eine wichtige Vorläufersubstanz von sauren Niederschlägen („saurer Regen“) und lungengängigen Stäuben und entsteht vor allem beim Verbrennen schwefelhaltiger Brenn- und Treibstoffe. An der Atmosphäre reagiert SO_2 zu SO_3 ($2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$; $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$), wobei auch Schwefelsäure-Aerosole entstehen, die in ihrer Wirkung auf Mensch und Materialien aggressiver sind als SO_2 .

Schwefeloxide entstehen bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen, so auch bei der Verbrennung von schwefelhaltiger Biomasse (vgl. Kap. 2.1.1). Der im Brennstoff befindliche Schwefel wird dabei vorwiegend als gasförmiges Schwefeldioxid emittiert, sofern keine Maßnahmen zur Einbindung des Schwefels in die festen Verbrennungsrückstände getroffen werden [17] [94]. Ein geringer Anteil (ca. 1 %) des im Reaktionsbereich gebildeten SO_2 oxidiert bereits in der Feuerungsanlage zu SO_3 , wodurch im Anlagenbereich die Gefahr einer Schwefelsäurebildung (H_2SO_4) gegeben ist [115]. Aufgrund des geringen Schwefelgehalts von Biomasse sind die SO_x -Emissionen bei der thermischen Nutzung dieses Brennstoffs von untergeordneter Bedeutung.

2.3.7 Schwermetalle

Schwermetalle sind definiert durch eine Dichte größer als 5 g/cm^3 bezogen auf eine Temperatur von 300 K [104]. Im Gegensatz zu den meisten organischen Schadstoffen kommen Schwermetalle in natürlichen Stoffkreisläufen vor, beispielsweise in Böden und Gesteinen, wobei sie weder mikrobiell noch chemisch abgebaut werden. Die Gruppe der Schwermetalle kann in essentielle Spurennährstoffe (z.B. Cu, Zn), geogene Spurenelemente und potenzielle Schadstoffe (z.B. Hg, Cd) unterteilt werden [63].

Schwermetalle sind umwelttoxikologisch von besonderer Bedeutung. Sie wirken bereits bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen gesundheitsschädlich auf den menschlichen und den tierischen Organismus und reichern sich über die Nahrungskette an. Für einige Metalle (z.B. Pb und Cd) überschreitet die ubiquitäre Belastungsrate häufig schon die Grenze der Belastbarkeit. Aber auch essentielle Schwermetalle wirken in höheren Konzentrationen toxisch oder können - wie Cu - bereits in verhältnismäßig geringen Konzentrationen das Pflanzenwachstum schädigen [63].

Schwermetalle sind persistent und reichern sich im Boden an. Sie können durch zahlreiche physiko-chemische und biologische Prozesse im Boden mobilisiert werden und mit dem Sickerwasser bis in das Grundwasser gelangen. Schwermetalle und ihre Verbindungen treten im Untergrund in gelöstem, festem und adsorbiertem Zustand auf. Einige Schwermetalle (z.B. Hg) und Metallverbindungen (z.B. Methylarsenverbindungen) können infolge ihres niedrigen Siedepunktes in die Dampfphase übergehen.

Bis auf wenige Ausnahmen (z.B. gasförmiges Hg [141]) wirken die Schwermetalle und ihre Verbindungen in partikelgebundener Form auf Organismen ein (vgl. Kap. 2.3.1). Die toxische Wirkung auf Lebewesen sowie die Mobilisierbarkeit der Schwermetalle in den verschiedenen Umweltmedien sind dabei abhängig von der Art der vorliegenden Metallverbindung und der Größe bzw. Größenverteilung der Partikel, an die sie gebunden sind (vgl. [144]).

Schwermetallemissionen werden durch natürliche und anthropogene Quellen verursacht. Zu den natürlichen Quellen zählen beispielsweise kontinentale Staubemissionen, Stäube und Gase vulkanischen Ursprungs. Anthropogene Schwermetallquellen sind sowohl Emissionen von Industrie, Kraftwerken, Kraftfahrzeugen und Siedlungen (Hausbrand) als auch Abwässer, Klärschlämme, Müllkomposte, Düngemittel und Pestizide [18]. Auch die Verbrennung von biogenen Brennstoffen, die von Natur aus Schwermetalle in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten (vgl. Kap. 2.1.1), stellt eine potenzielle anthropogene Quelle für eine Schwermetallfreisetzung dar. Durch den Verbrennungsvorgang werden vor allem jene in der Biomasse enthaltenen Schwermetalle über das Abgas freigesetzt, die zur Verflüchtigung neigen. Ein bestimmter Anteil von flüchtigen Schwermetallen wird dabei auch in die Asche eingebunden.

Schwermetallströme bei der Biomasseverbrennung. Der Verbrennungsprozess verursacht eine Verteilung der (Brennstoff-)Schwermetalle auf die Stoffströme innerhalb der Feuerungsanlage, die durch Verflüchtigung, Kondensation und Anreicherung der Schwermetalle an Flugaschepartikel bestimmt wird. Die Schwermetalle werden dabei überwiegend in Form ihrer Verbindungen freigesetzt. In der oxidierenden Atmosphäre des Verbrennungsprozesses bilden sich hier vorzugsweise die Oxide der Elemente, in geringem Maße auch Sulfide, Sulfate, Karbonate und Silikate [94].

Die Verflüchtigung der Schwermetalle ist gekennzeichnet durch Verdampfungsvorgänge sowie durch Sublimations- und/oder Desorptionsvorgänge [126]. Das Verflüchtigungsverhalten wird im Wesentlichen von der Temperatur des Aufenthaltsorts der Schwermetalle in der Feuerungsanlage und dem Dampfdruck bzw. dem Siedepunkt des jeweiligen Elements und deren Verbindung bestimmt [118]. Darüber hinaus beeinflusst die Anwesenheit von Chlor oder Schwefel das Verflüchtigungsverhalten der Schwermetalle und Schwermetallverbindungen [127]. Insgesamt lassen sich die wichtigsten Einflussgrößen auf das Verflüchtigungsverhalten der Schwermetalle wie folgt zusammenfassen [34] [94]:

- Zusammensetzung des Biomassebrennstoffs
- Aschezusammensetzung
- Art der Einbindung des Elements in die Biomassestruktur (organische Affinität)
- Reaktionsatmosphäre (oxidierend/reduzierend)
- Verweilzeit der Flugaschepartikel in Zonen hoher Temperatur
- Aufheizrate und thermische Leitfähigkeit der Brennstoffpartikel
- Temperaturprofil im Feuerraum sowie in abgasdurchsetzten Teilen der Feuerung
- Siedepunkt und Dampfdruck eines Elements und seiner Verbindungen

Bei der Abkühlung der Abgase kann es zu einer Kondensation der dampf- oder gasförmig vorliegenden Schwermetalle kommen. Sie findet vorzugsweise an im Abgas mitgeführten Flugaschepartikeln sowie an abgasberührten Anlagenwandungen statt, wie beispielsweise den Heizflächenwänden des Wärmeübertragers (heterogene Kondensation) [116] [117]. Aufgrund des größeren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses bei kleinen Partikeln lagern sich die verflüchtigten Schwermetalle besonders an kleinen Flugaschepartikeln (Durchmesser $< 5 \mu\text{m}$) an. Dadurch kommt es zu einer korngößenabhängigen Anreicherung der kondensierten Schwermetalle an der Oberfläche der Flugaschepartikel (vgl. Kap. 2.3.1). Das Kondensationsverhalten der jeweiligen Schwermetalle hängt wesentlich von ihrem Partialdruck und ihrem temperaturabhängigen Dampfdruck ab. Für die Kondensation der Schwermetalle ist daher das Temperaturniveau von entscheidender Bedeutung.

2.4 Rückstände der Biomasseverbrennung

Bei der thermischen Nutzung von Festbrennstoffen fällt stets ein Verbrennungsrückstand in Form von Asche und ggf. Schlacke an (vgl. Kap. 2.2.1). Inwieweit eine Verwertung des Verbrennungsrückstands erfolgen kann oder ob die Notwendigkeit seiner Entsorgung besteht, richtet sich wesentlich nach der Art und Konzentration der im Verbrennungsrückstand enthaltenen Inhaltsstoffe. Sie charakterisieren somit die Qualität des Rückstands. Die wichtigsten qualitätsbestimmenden Inhaltsstoffe werden nachfolgend vorgestellt. Zudem erfolgt eine Zuordnung des anfallenden Rückstands nach den in Kleinanlagen typischen Abscheideorten.

2.4.1 Definition der Rückstandsfractionen

Der Verbrennungsrückstand entsteht primär im Feuerraum der Feuerungsanlage. Ein Teil des Rückstands verlässt mit dem Abgas den Feuerraum und gelangt in andere Anlagenbereiche, wo es zur Abscheidung der jeweils trägsten bzw. schwersten im Abgas mitgetragenen Aschepartikel kommt. Diese Anlagenbereiche sind bei Kleinanlagen der dem Feuerraum nachgeschaltete Wärmeübertrager und der sich an den Wärmeübertrager anschließende Schornstein (Kamin). Da Kleinanlagen üblicherweise keine sekundären Entstaubungseinrichtungen aufweisen, wird der über den Abgasweg nicht abgeschiedene Verbrennungsrückstand als (Rest-)Staub in die Atmosphäre freigesetzt. Bei Kleinanlagen lassen sich die anfallenden Verbrennungsrückstände damit drei unterschiedlichen Anfallorten zuordnen (Abb. 14):

Grobasche. Darunter wird der im Verbrennungsteil der Feuerungsanlage (Feuerraum) anfallende Rückstand verstanden. Hier finden sich die im Brennstoff enthaltenen Verunreinigungen (z.B. Sand, Erde, Steine) wieder. Auch können – speziell beim Einsatz von Halmgutbrennstoffen – gesinterte Ascheteile und Schlackebrocken in der Grobasche enthalten sein. Die Grobasche wird im Folgenden - entsprechend ihres Anfallortes - auch als „Feuerraumasche“ bezeichnet.

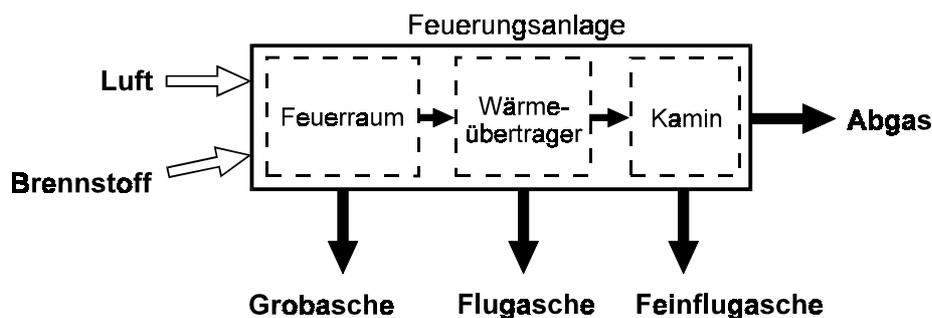


Abb. 14 Stoffströme in einer Biomasse-Kleinfeuerungsanlage

Flugasche. Hierunter wird der im Wärmeübertrager anfallende Rückstand verstanden. Die Flugasche besteht aus Aschepartikel, die aufgrund ihrer geringen Dichte im Abgasstrom getragen den Feuerraum verlassen und in den Wärmeübertrager gelangen, wo sie an den Wandungen des Wärmeübertragers abgeschieden werden. Die Flugasche wird im Folgenden - entsprechend ihres Anfallortes - auch als „Wärmeübertragerasche“ bezeichnet.

Feinflugasche. Darunter wird der im Kamin (Schornstein) anfallende Rückstand verstanden. Es handelt sich hierbei um feine Aschepartikel die abgasgetragen den Feuerraum und den Wärmeübertrager passieren und in den Kamin gelangen, wo sie an der Kaminwandung abgeschieden werden. Die Feinflugasche wird im Folgenden auch als „Kaminasche“ bezeichnet.

2.4.2 Qualitätsbestimmende Inhaltsstoffe

Die Qualität des anfallenden Verbrennungsrückstands wird im Allgemeinen nach den im Rückstand enthaltenen Pflanzennähr- und Schadstoffen beurteilt. Eine klare qualitative Unterscheidung zwischen Pflanzennährstoffen und Pflanzenschadstoffen ist jedoch nicht immer möglich, sondern häufig ist die Konzentration des Stoffes entscheidend dafür, ob beispielsweise eine Ausbringung der Rückstände auf land- und forstwirtschaftlichen Flächen als Düngemittel gerechtfertigt ist.

Pflanzennährstoffe. Für das Pflanzenwachstum werden im Boden vor allem sechs Hauptnährelemente in relativ großer Menge benötigt: Stickstoff (N), Phosphor (P), Kalium (K), Schwefel (S), Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) (vgl. Kap. 2.1.1). Zusammen mit den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff werden daraus Fette und Proteine (Eiweiße), Zucker und Stärke, Farb- und Aromastoffe sowie Baustoffe für Blätter, Stengel, Blüten, Früchte und Samen aufgebaut.

Schwermetalle. Die Gruppe der Schwermetalle lässt sich in essenzielle Spurennährstoffe bzw. Mikronährstoffe, geogene Spurenelemente und potenzielle Schadstoffe unterteilen (vgl. Kap. 2.1.1 und Kap. 2.3.7). Typische Schwermetalle, die als Mikronährstoff wirken und sich im Verbrennungsrückstand wiederfinden, sind Eisen (Fe), Mangan (Mn), Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Molybdän (Mo) [94] [121]. Sie stehen - wie die Hauptnährelemente - der höheren Pflanze als Mineralstoffe (Mineralsalze) im Boden zur Verfügung und werden von den Pflanzen in nur kleinsten Mengen aufgenommen.

Im Verbrennungsrückstand können neben Mikronährstoffen auch potenzielle Schadstoffe enthalten sein. Das Vorhandensein derartiger Schwermetallelemente kann - je nach vorliegender Elementkonzentration - eine weitere Verwertung des Verbrennungsrückstands als Düngemittel erheblich beeinträchtigen. Typische Schwermetallelemente mit Schad-

stoffcharakter sind Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Quecksilber (Hg), Nickel (Ni) und Blei (Pb).

Organische Schadstoffe und organischer Kohlenstoff. Der anfallende Verbrennungsrückstand ist nur im Idealfall einer vollständigen Umsetzung des Brennstoffs eine unbrennbare Asche, die frei von organischen Bestandteilen ist. In der Praxis der Biomasseverbrennung ist dieser Idealfall kaum erreichbar. Üblicherweise läuft der Verbrennungsprozess zu einem gewissen Grad unvollständig ab, so dass sich Produkte einer unvollständigen Verbrennung als organische Schadstoffe im Abgas und im Verbrennungsrückstand wiederfinden. Hinsichtlich ihrer Schadwirkung sind hierbei besonders die Substanzklassen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane von Bedeutung. Da sie sich aufgrund ihrer Stoffeigenschaften bevorzugt an Partikel anlagern, können sie auch im Verbrennungsrückstand in relevanten Mengen enthalten sein. Bezüglich der Eigenschaften, Wirkungen und Entstehung der organischen Schadstoffe bei der Verbrennung wird auf die Ausführungen in Kapitel 2.3.3.1 und Kapitel 2.3.3.2 verwiesen.

Die im Verbrennungsrückstand enthaltenen organischen Verbindungen lassen sich in ihrer Gesamtheit durch den organischen Kohlenstoffgehalt des Verbrennungsrückstands exakt analytisch erfassen (vgl. Tab. 19, S. 80). Als ein Maß für den organischen Kohlenstoffgehalt des Verbrennungsrückstands kann auch der Glühverlust nach DIN 51719 herangezogen werden.

2.5 Kleinf Feuerungsanlagen für biogene Festbrennstoffe

Biogene Festbrennstoffe stellen aufgrund ihrer besonderen Brennstoffeigenschaften (vgl. Kap. 2.1) hohe Anforderungen an das feuerungstechnische Gesamtkonzept einer Anlage. Diesen Anforderungen konnten Kleinf Feuerungsanlagen für biogene Festbrennstoffe in der Vergangenheit nicht immer gerecht werden. Ihre oftmals unzureichende Verbrennungsqualität führte vielfach zu Nachbarschaftsbeschwerden über Rauch- und Geruchsbelästigungen. In vielen Gegenden Deutschlands, speziell in den Ballungsgebieten, wurden daher in den letzten Jahren Verbrennungsverbote für Holz ausgesprochen oder regionale Umweltstandards mit Emissionsbegrenzungen eingeführt. Auch die Förderpolitik wurde als Instrument zur Verschärfung der Umweltaanforderungen eingesetzt, indem die Förderfähigkeit von Kleinf Feuerungsanlagen an die Einhaltung bestimmter Umweltstandards geknüpft wurde. Die Veränderungen der Rahmenbedingungen hatten eine stimulierende Wirkung auf die technische Innovation bei den Kleinf Feuerungsanlagen [69], so dass bis heute enorme Verbesserungen im Schadstoffausstoß und beim Wirkungsgrad erreicht werden konnten [64].

Die typischen Merkmale der heutigen Generation von Kleinanlagen werden nachfolgend vorgestellt. Auch wird im Folgenden ein Überblick über die Bauarten und Anlagentypen bei Kleinanlagen gegeben, wobei insbesondere auf halmguttaugliche Kleinanlagen eingegangen wird. Zuvor werden allgemeine energetische Anlagenkenngrößen festgelegt und definiert.

2.5.1 Energetische Anlagenkenngrößen

Energetische Anlagenkenngrößen stellen Kenngrößen zur energetischen Bewertung des Prozesses der Nutzwärmebereitstellung dar. In der vorliegenden Arbeit werden darunter im Einzelnen der Wirkungsgrad und die Wärmeverluste der Feuerungsanlage verstanden. Die nachfolgenden Definitionen dieser Kenngrößen gelten in erster Linie für Heizkessel, d.h. für Feuerungsanlagen mit Wasser als Nutzwärmeträgermedium. Sie entsprechen im Wesentlichen den in der DIN 4702 Teil 2 [25] angegebenen Definitionen.

Wärmeverluste. Von der im Heizwert gebundenen beziehungsweise bei der Verbrennung erzeugten Wärme wird nur ein Teil zur Nutzwärmebereitstellung ausgenutzt und auf das Heizwasser des Kessels übertragen. Der Rest wird als Wärmeverlust in der Wärmebilanz ausgewiesen. Der (Gesamt)-Wärmeverlust eines biomassebefeuerten Heizkessels wird durch folgende Einzel-Wärmeverluste bestimmt:

- *Verlust durch freie Wärme der Abgase (q_A).* Dieser auch als Abgasverlust bezeichnete Wärmeverlust wird durch den Unterschied des Wärmeinhalts des Abgases im Kamin (Schornstein) und der Verbrennungsluft verursacht. Er stellt den mit Abstand größten Einzelverlust in der Bilanz der Verlustwärmeströme dar.
- *Verlust durch Brennbares in der Asche (q_F).* Hierbei handelt es sich um unverbrannte Brennstoffreste im anfallenden Verbrennungsrückstand.
- *Verlust durch unvollkommene Verbrennung (q_U).* Dieser Wärmeverlust wird durch unverbrannte Brenngase im Abgas - hier im Wesentlichen durch CO - verursacht.
- *Verlust durch Wärmeabgabe der Kesseloberfläche (q_S).* Hierbei handelt es sich um den Wärmestrom, der durch Wärmestrahlung und Konvektion über die Kesseloberfläche an den Heizraum austritt.

Kesselwirkungsgrad. Als Kesselwirkungsgrad η_K wird das Verhältnis von abgegebener (nutzbar gemachter) Wärme zur zugeführten, im Brennstoff gebundenen Wärme verstanden. Der Kesselwirkungsgrad kann auch als der Quotient von Kesselleistung und Feuerungsleistung bezeichnet werden (vgl. [25]). Ausgedrückt durch die Wärmeverluste ist der Kesselwirkungsgrad

$$\eta_K = 1 - q_A - q_U - q_F - q_S. \quad (8)$$

Feuerungstechnischer Wirkungsgrad. Im Gegensatz zum Kesselwirkungsgrad berücksichtigt der feuerungstechnische Wirkungsgrad η_F keine Verluste durch Wärmeabgabe der Kesseloberfläche q_S . Er ist vielmehr definiert als

$$\eta_F = 1 - q_A - q_U - q_F \quad (9)$$

$$\text{oder} \quad \eta_F = \eta_K + q_S. \quad (10)$$

2.5.2 Merkmale moderner Feuerungstechnik

Entsprechend den Ausführungen in Kap. 2.2.4 ist bei biogenen Festbrennstoffen eine Verbrennung mit hohem Ausbrandgrad erreichbar, wenn günstige Bedingungen hinsichtlich Verweilzeit, Temperatur, Vermischung und O_2 -Angebot vorliegen. Daraus ergeben sich eine Reihe grundsätzlicher Merkmale in Bezug auf die Feuerungstechnik und die Betriebsweise der Feuerungsanlage ([87] [112] [124] u.a.).

Feuerungstechnik. Eine Verbrennung mit hohem Ausbrandgrad setzt voraus, dass der Feuerraum in seiner Gestaltung und Dimensionierung auf die Brenneigenschaften des biogenen Festbrennstoffs, hier insbesondere auf den hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (vgl. Kap. 2.1.2), ausgelegt ist. Dafür müssen im Wesentlichen folgende Anforderungen erfüllt sein:

- räumliche Trennung von Vergasung, Oxidation und Wärmeentzug
- Aufteilung der Verbrennungsluft in Primär- und Sekundärluft
- homogene Vermischung der Sekundärluft mit den Brenngasen
- ausreichend dimensionierter und ungekühlter Gasverbrennungsbereich

Eine moderne Biomassefeuerung weist heute einen Feuerraum mit zwei räumlich getrennten Bereichen auf, dem Glutbettbereich und der Gasbrennkammer. Beide Bereiche werden unabhängig voneinander mit Verbrennungsluft (Primär- bzw. Sekundärluft) versorgt. Die Primärluft wird für die Vergasung des Brennstoffs und der Holzkohle benötigt, während die Sekundärluft den Ausbrand der Brenngase unterstützt (vgl. Kap. 2.2.4). Aufgrund der hohen Viskosität der heißen Brenngase sind bei modernen Biomassefeuerungen konstruktive Maßnahmen ergriffen, um die Vermischung der Sekundärluft mit den Brenngasen zu verbessern. Diese Maßnahmen betreffen zum einen die Form der Gasbrennkammer und den Ort der Sekundärlufteindüsung. Beides ist in der Weise optimiert, dass hohe Einströmgeschwindigkeiten und eine starke Verwirbelung (Turbulenz) in der Gasbrennkammer herrschen. Darüber hinaus werden Zonen mit Rückströmung so-

wie Totzonen ohne Strömung weitgehend vermieden. Ferner sind Größe und Form der Brennkammer derart bemessen, dass die Gasmoleküle darin eine Mindest-Verweilzeit von 0,5 s [122] aufweisen und die Spanne der Aufenthaltszeiten der Gasmoleküle insgesamt möglichst klein bleibt (enges Verweilzeitspektrum). Zur Erzielung einer hohen Flammentemperatur (800 bis 1000 °C) wird zudem eine direkte Kühlung der Flamme vermieden, sofern der Biomassebrennstoff keinen herabgesetzten Ascheschmelzpunkt aufweist. Dementsprechend werden kalte Brennkammerwände und ein lokal zu großer Luftüberschuss in der Gasbrennkammer vermieden.

Betriebsweise. Das Emissionsverhalten der Kleinanlagen wird auch durch die Betriebsweise nachhaltig beeinflusst. Die Anheiz- und Ausbrandphasen, ein Heizbetrieb unterhalb des Schwachlastpunktes sowie rasch wechselnde Heizlaständerungen können hier zu erhöhten Emissionen aus einer unvollständigen Verbrennung führen. Um solche Betriebszustände in ihrer Häufigkeit zu reduzieren bzw. zu vermeiden, werden Kesselsysteme, insbesondere jene mit händischer Beschickung (vgl. Kap. 2.5.3), in Kombination mit Wärmespeichern betrieben [92].

Darüber hinaus sind moderne Biomasse-Kleinanlagen heute üblicherweise mit mikroprozessorgesteuerten Regelungen und Steuerungen ausgerüstet (Abb. 15) [38] [84]. Sie übernehmen nicht nur das Wärmemanagement des gesamten Heizsystems (Leistungsregelung), sondern dienen auch der Emissionsüberwachung (Verbrennungsregelung). Letztgenannter Aspekt ist dabei von besonderer Bedeutung, da mit einer mikroprozessorgesteuerten Verbrennungsregelung das Verhältnis zwischen Brennstoffmenge und Luftmenge so angepasst werden kann, dass die Verbrennung stets im Bereich des optimalen Betriebspunktes, d.h. bei geringsten Emissionen und höchstem Wirkungsgrad abläuft.

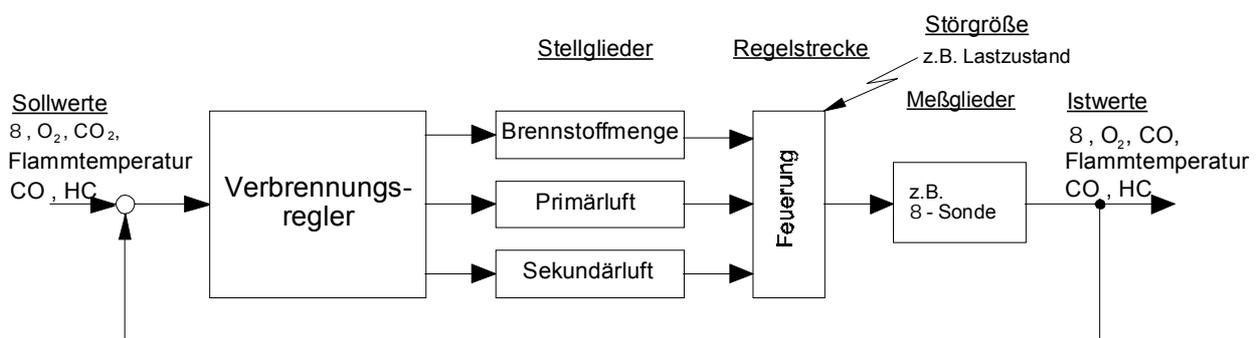


Abb. 15 Beispiel einer Verbrennungsregelung [65]

2.5.3 Systematik der Kleinfeuerungsanlagen

Kleinfeuerungsanlagen zur Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen lassen sich grundsätzlich der Gruppe der Einzelfeuerstätten bzw. der Zentralheizungskessel zuordnen (Tab. 11). Einzelfeuerstätten geben ihre Wärme bauartbedingt nur an den umgebenden Raum ab. Das geschieht meist über Wärmestrahlung und zum Teil zusätzlich über Luftkonvektion. Zur Bauartengruppe der Einzelfeuerstätten zählen offene oder geschlossene Kamine, Zimmeröfen, Kaminöfen, Speicheröfen (einschließlich Warmluftkachelöfen) sowie Küchenherde und Pelletöfen.

Anders als bei den Einzelfeuerstätten wird bei den Zentralheizungskesseln versucht, jegliche Wärmeabgabe an den umgebenden Raum zu vermeiden, da sich der Aufstellort meist nicht in einem zu beheizenden Raum befindet und auch keine Kochwärmenutzung gegeben ist. Folglich sind Zentralheizungskessel mit einem Wasserwärmeübertrager ausgestattet und an einen Heizwasserkreislauf anzuschließen; über diesen wird ein geregelter Wärmetransport zu den Heizflächen der jeweiligen Räume sichergestellt. Die Wärmeabstrahlung von der Geräteoberfläche ist hier als Verlustgröße anzusehen und muss durch eine entsprechende Verkleidung und Wärmedämmung minimiert werden.

Tab. 11 Systematik marktüblicher Kleinfeuerungsanlagen (5 bis ca. 100 kW) für Holz- und andere Biomassebrennstoffe (in Anlehnung an [67])

Beschickungsart	Brennstoffzufuhr	Brennstoffart und Brennstoffform	Feuerungsanlagen und -prinzipien
handbesockte Anlagen (diskontinuierliche Wärmelieferung)	manuell	Scheitholz, Holzbriketts	Einzelfeuerstätten z.B. Heizkamin, Kaminofen, Kachelofen, Koch- und Heizungsherd <i>Prinzip: oberer und unterer Abbrand, z.T. Durchbrand; Naturzugbetrieb</i>
teilautomatisch (kontinuierliche Wärmelieferung)	Schwerkraft	Hackgut, (Scheitholz)	Zentralheizungskessel z.B. Anlagen mit vergrößertem Füllschacht, mechanisch/manuell befüllt <i>Prinzip: unterer Abbrand; Gebläsebetrieb</i>
automatisch besockte Anlagen (kontinuierliche Wärmelieferung)	Schnecken	Holzpellets Feinhackgut, Pellets (ggf. Späne, Tischlereiabfälle), in Einzelfällen Häckselgut oder Halmgutpellets	Einzelfeuerstätten z.B. Pelletofen <i>Prinzip: Brennschale mit oberem Abbrand; Gebläsebetrieb</i> Zentralheizungskessel z.B. Vorofenfeuerung, im Kessel integrierte Feuerungen <i>Prinzip: Unterschub oder Einschub mit Retorte oder Brennschale, wassergekühlte Brennmulde; Gebläsebetrieb</i>

Neben einer Unterscheidung zwischen Einzelfeuerstätten und Zentralheizungskessel können Kleinanlagen für biogene Festbrennstoffe auch nach den eingesetzten Brennstoffen, dem Beschickungssystem, dem Anlagenkonzept oder der Verbrennungsführung eingeteilt werden. Eine eindeutige Abgrenzung ist hierbei nicht immer möglich. Hinsichtlich der Brennstoffbeschickung ist ferner zwischen manuell und automatisch betriebenen Feuerungen zu unterscheiden (vgl. Tab. 11).

Feuerungsanlagen mit automatischer Beschickung. In automatisch beschickten Anlagen wird ein durch Zerkleinerung oder Pelletierung hergestellter, leicht dosierbarer Brennstoff eingesetzt. Er wird kontinuierlich in den Feuerraum eingebracht, so dass sich ein gleichbleibender Feuerungsbetrieb mit konstanter Wärmeleistung einstellen lässt. Dies ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass durch die kontinuierliche Brennstoffzuführung und einer an die Brennstoffmenge entsprechend angepassten Verbrennungsluftzufuhr die Temperaturen im Feuerraum weitgehend konstant gehalten werden. Derartige Maßnahmen führen letztlich zu entsprechend gleichbleibenden und relativ geringen Schadstofffreisetzungen aus einer unvollständigen Verbrennung (Abb. 16 unten).

Die automatische Zuführung der schüttfähigen Brennstoffe erlaubt außerdem eine automatische Anpassung der Brennstoffmenge an den wechselnden Wärmebedarf. Automatisch beschickte Anlagen sind daher meist über einen relativ weiten Bereich teillastfähig (ca. 30 bis 100 % der Nennwärmeleistung). Zum Überbrücken von Phasen mit niedriger Wärmenachfrage können Wärmespeicher deshalb entweder relativ klein dimensioniert oder – unter bestimmten Bedingungen – ganz weggelassen werden.

Feuerungsanlagen mit Handbeschickung. Im Vergleich zu den Anlagen mit automatischer Beschickung weisen diskontinuierlich (von Hand) beschickte Feuerungsanlagen einen ausgeprägten zeitlichen Verlauf der Verbrennung auf. Dies gilt insbesondere für Anlagen ohne Gebläse („Naturzuganlagen“), zu denen die meisten Einzelfeuerstätten zählen. Hier wechseln die Randbedingungen der Verbrennung zwischen zwei Nachlegezeitpunkten erheblich. Mit dem Einschichten einer neuen Brennstofffüllung bewirken der kalte und noch nicht getrocknete neue Brennstoff und das Öffnen der Fülltür zunächst eine Abkühlung. Gleichzeitig nimmt das Füllvolumen im Feuerraum während der anschließenden kontinuierlichen Abbrandphase ab. Mit dem veränderlichen Füllvolumen ändert sich bei vielen Feuerungsbauarten oft auch die Verweilzeit der gebildeten Brenngase. Die sich ständig ändernden Verbrennungsbedingungen lassen sich an der Konzentration des gebildeten Kohlenstoffdioxids und des Kohlenstoffmonoxids im Abgas ablesen (Abb. 16 oben).

Für die abbrandphasenbezogene Dosierung der Luftzufuhr ergeben sich bestimmte Konsequenzen, um die Schadstofffreisetzung gering zu halten (vgl. Kap. 2.5.2). Diese lassen sich am besten umsetzen, wenn ein Gebläse verwendet wird, durch welches die Luft-

menge an den momentanen Verbrennungszustand angepasst werden kann. Durch eine geeignete Feuerungskonstruktion wird außerdem versucht – wie bei automatisch beschickten Anlagen – einen möglichst gleichmäßigen Abbrand mit konstanter Leistung und geringen Emissionen zu erreichen. Das Nachlegen des Brennstoffs und das veränderliche Füllvolumen sollen dabei einen möglichst geringen Störeinfluss ausüben. Ein Feuerungsprinzip, bei dem diese Forderungen auch bei handbeschickten Feuerungen besonders konsequent umgesetzt wird, stellt der sogenannte „untere Abbrand“ dar. Hier nimmt nur die unterste Schicht des Brennstoffbetts an der Verbrennung teil. Der Verlauf der CO₂- und CO-Konzentration im Abgas (Abb. 16, Mitte) zeigt, dass dadurch eine Annäherung an den weitgehend gleichbleibenden Betriebszustand einer automatisch beschickten Feuerung möglich ist.

2.5.4 Besonderheiten von Halmgutfeuerungen

Halmgutbrennstoffe unterscheiden sich von Holzbrennstoffen in einigen wesentlichen Merkmalen. Aus feuerungstechnischer Sicht sind vor allem

- der deutlich höhere Aschegehalt,
- das ungünstige Ascheerweichungsverhalten und
- der höhere Gehalt an Alkalien (K, Na) sowie Chlor (Cl) und Stickstoff (N)

zu nennen (vgl. Kap. 2.1.1 und Kap. 2.1.2). Aufgrund dieser Brennstoffeigenschaften weisen Halmgutfeuerungen hinsichtlich verschiedener Merkmale wie Asche- und Schlackeabtrennung, Temperaturführung oder Brennstoffvorbehandlung einige Besonderheiten auf. Deshalb sind generell die speziell für relativ aschearme Holzbrennstoffe eingesetzten Systeme (z.B. Unterschubfeuerungen, vgl. Tab. 11) für die Verbrennung von Halmgütern ungeeignet; zumindest ist eine leistungsstarke Entaschung erforderlich. Dagegen sind bestimmte Rostfeuerungen für ein breiteres Brennstoffband – und somit zum Teil auch für Halmgut – einsetzbar. Den Nachteilen der hohen Verschlackungsneigung wird bei den halmguttauglichen Rostfeuerungen durch Begrenzung der Verbrennungstemperaturen im Glutbettbereich begegnet (z. B. durch gekühlte Rostelemente, wassergekühlte Brennraumoberflächen). Auch durch das kontinuierliche In-Bewegung-Halten von Brennstoff und Asche (z. B. in Vorschubrostfeuerungen) wird vermieden, dass einzelne Schlacketeilchen – trotz gegebenenfalls eintretender Ascheerweichung – festhaften.

Im Bereich des Wärmeübertragers der Feuerungsanlage ist die Vermeidung möglicher Schlackeablagerungen allerdings deutlich schwieriger als im Feuerraumbereich. Ferner können dort Chlor und Alkalien, deren Gehalt bei Halmgutbrennstoffen oft erhöht ist, am Korrosionsprozess auf der Wärmeübertrageroberfläche mitwirken [94].

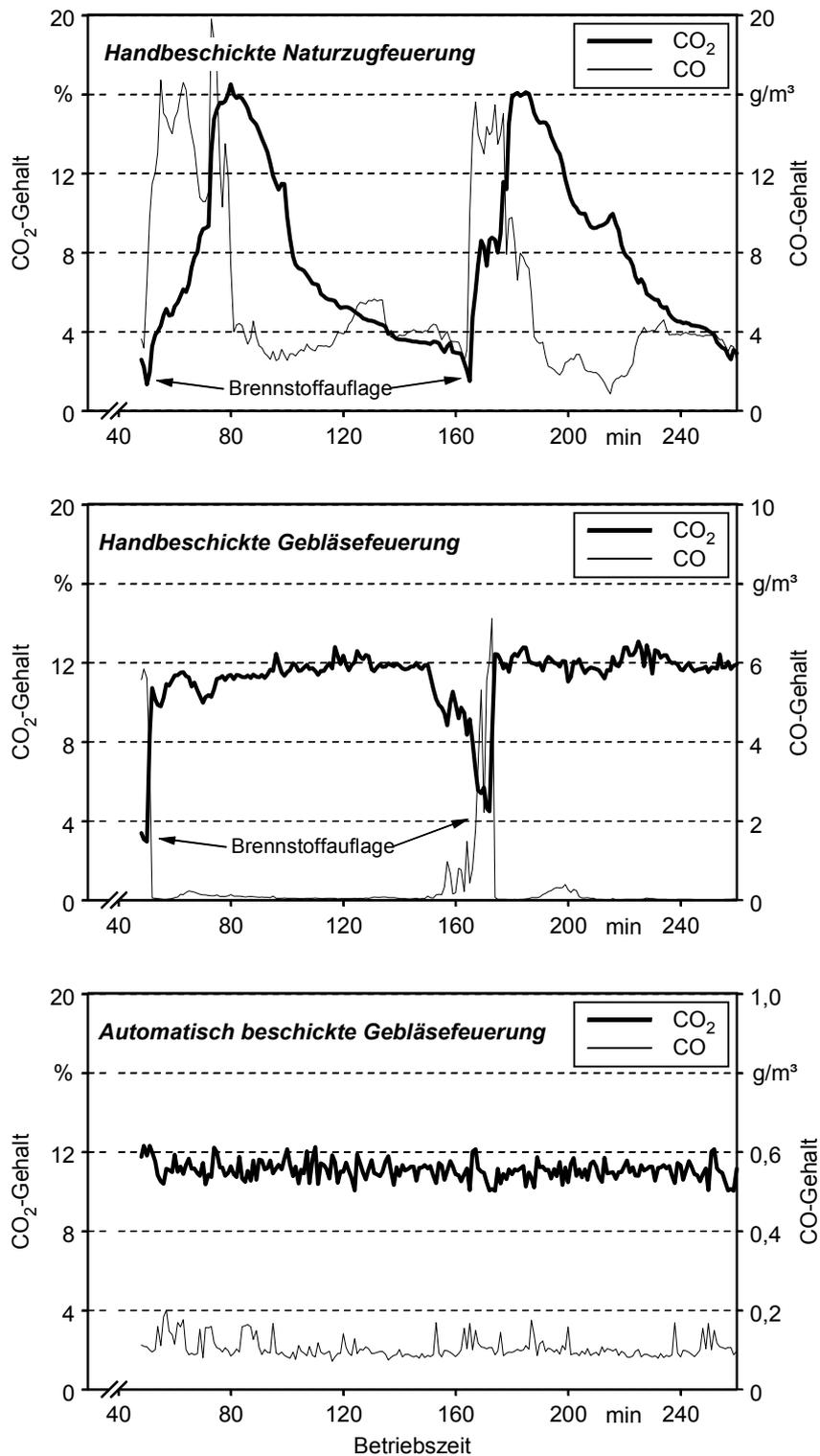


Abb. 16 Typischer Verlauf der Kohlenstoffdioxid(CO₂)- und Kohlenstoffmonoxid(CO)-Konzentration im Abgas einer Naturzugfeuerung (Kachelofeneinsatz), einer handbeschickten Gebläsefeuerung (Stückholzkessel, unterer Abbrand) und einer automatisch beschickten Feuerung (Hackgutkessel) jeweils in betriebswarmem Zustand bei Nennwärmeleistung (Anheizphase nicht dargestellt)

Einen Überblick über die wichtigsten Bauarten von Halmgutfeuerungen gibt Tab. 12. Darin wird deutlich, dass die Anlagenkonzepte für Halmgutbrennstoffe vorwiegend für Wärmeleistungen im Megawattbereich konzipiert sind. Halmguttaugliche Kleinanlagen werden derzeit kaum am Markt angeboten. Die kleinen Anlagentypen weisen gewöhnlich eine automatische Brennstoffzufuhr (Beschickung) und eine Schubbodenfeuerung auf.

Tab. 12 Bauarten von Halmgutfeuerungen (nach [92])

Feuerungstyp	Leistung in MW	Brennstoff	Aufbereitung zur Beschickung
chargenweise beschickte Ganzballenfeuerung ¹⁾	≥ 3	Quaderballen	keine
Ballenfeuerung mit stirnseitigem Abbrand („Zigarrenabbrand“)	≥ 3	Quaderballen	keine
Ballenfeuerung mit Ballenteiler	0,5 – 3	Quaderballen	Ballenteilen durch Abscheren von Teilstücken
Ballenfeuerung mit Ballenauflöser	≥ 0,5	Quaderballen	Ballenauflöser mit Häckselgut oder Langstrohbereitung
halmguttaugliche Schüttgutfeuerungen			
- Schubbodenfeuerung	0,05 – 3	Häckselgut, Pellets	Feldhäcksler bzw. Pelletierung, ggf. Ballenauflöser
- Vorschubrostfeuerung	2,5 – >20	(Quaderballen)	

¹⁾ In den letzten Jahren wurden keine Neuanlagen mehr ausgeführt.

3 Zielsetzung

Der vorangegangene Überblick zeigt:

- Festbrennstoffe biogenen Ursprungs weisen zum Teil sehr unterschiedliche Brennstoffeigenschaften auf. Unterschiede werden insbesondere zwischen Holzbrennstoffen und biogenen Festbrennstoffen aus der landwirtschaftlichen Produktion (z.B. Halmgut) sichtbar. Das gilt vor allem hinsichtlich der Gehalte an emissionsrelevanten Inhaltsstoffen (z.B. Gehalt an Cl, S, N).
- Bei den aus der landwirtschaftlichen Produktion stammenden Festbrennstoffen besteht aufgrund ihrer erhöhten Gehalte an emissionsrelevanten Inhaltsstoffen das Risiko einer erhöhten Bildung von Schadstoffen im Allgemeinen, wie auch von hochtoxischen Schadstoffen im Besonderen. Neben einem Austrag der Schadstoffe über das Abgas (Emission), können auch Schadstoffströme über die anfallenden Aschen auftreten. Bei Holzbrennstoffen ist das Risiko einer erhöhten Bildung von Schadstoffen aus emissionsrelevanten Brennstoff-Inhaltsstoffen dagegen relativ gering, da der Gehalt an solchen Inhaltsstoffen in holzartiger Biomasse generell sehr niedrig ist.
- Problematischer als die emissionsrelevanten Inhaltsstoffe ist der Wassergehalt bei Holzbrennstoffen, hier insbesondere bei den für eine Nutzung in Kleinfeuerungsanlagen vorgesehenen Holzbrennstoffen. Der Wassergehalt liegt zum Zeitpunkt der Verbrennung aufgrund ungenügender Lagerungs- bzw. Trocknungszeit des Brennstoffs häufig höher als der vom Anlagenhersteller empfohlene, für die Feuerungsanlage maximale Brennstoff-Wassergehalt, so dass es bei der Verbrennung zu Einbußen in der Verbrennungsqualität und erhöhter Schadstoffbildung kommen kann.
- Die aus der landwirtschaftlichen Produktion stammenden Festbrennstoffe können als Pellet oder als Häckselgut bereitgestellt werden. Beide Aufbereitungsformen sind im Vergleich zueinander durch sehr unterschiedliche Schüttdichten und Größenabmessungen gekennzeichnet, die jeweils Unterschiede in ihren Wirkungen auf die Schadstoffbildungsprozesse bei der Verbrennung erwarten lassen.
- Die Vorgänge bei der Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen sind komplex. Das Erreichen einer hohen Verbrennungsqualität mit geringer Schadstoffbildung aus einer unvollständigen Verbrennung stellt grundsätzlich hohe Anforderungen an die Feuerungsanlagentechnik. Bedingt durch den enormen technischen Fortschritt bei den Biomassefeuerungen steht heute eine Feuerungsanlagentechnik zur Verfügung, bei

der die feuerungstechnischen Voraussetzungen für eine optimale Verbrennung, insbesondere auch bei unterschiedlichen Betriebszuständen, gegeben sind. Unter den derzeit im kleineren Wärmeleistungsbereich (<100 kW) verfügbaren Feuerungssystemen bieten sich hier besonders Anlagen mit automatischer Beschickung an.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Prozess der energetischen Umwandlung von biogenen Festbrennstoffen ein vielschichtiger und von vielen Bestimmungs- und Einflussgrößen abhängiger Vorgang ist. In Abb. 17 sind die auf diesen Prozess einwirkenden Einflussgrößen (Inputparameter) sowie die für die Beurteilung des Gesamtprozesses erforderlichen Zielgrößen (Outputparameter) zusammenfassend dargestellt.

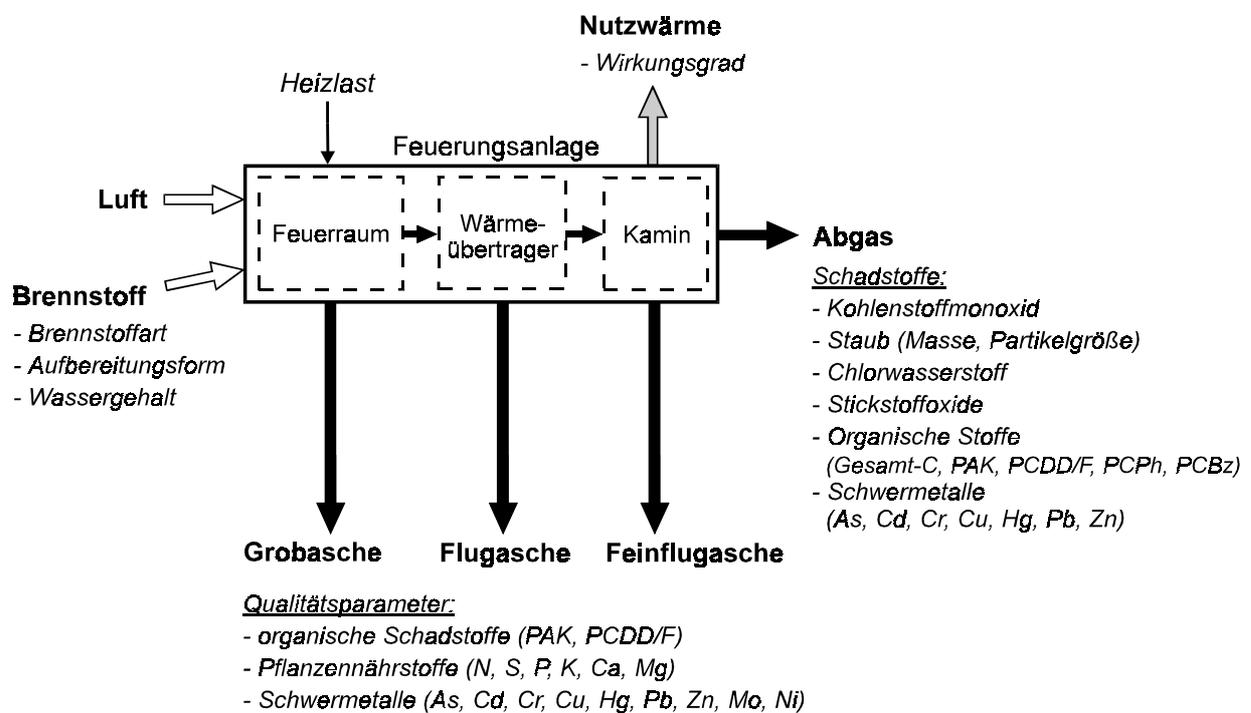


Abb. 17 Input- und Outputgrößen bei der Biomasseverbrennung in einer Kleinfeuerungsanlage

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die wichtigsten Einflussgrößen bei der Biomasseverbrennung in ihrer Wirkung auf die umweltrelevanten Parameter und Kenngrößen qualitativ und quantitativ zu bestimmen, um so eine möglichst umfassende Bewertung des Prozesses der energetischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe in Kleinfeuerungsanlagen zu ermöglichen. Dabei sollen unterschiedliche Brennstoffarten in unterschiedlicher Aufbereitungsform und verschiedenen Wassergehalten in sinnvollen und praxisüblichen Abstufungen systematisch untersucht werden. Praxisübliche Betriebszustände, wie unterschiedliche Heizlasten, sind ebenfalls zu betrachten.

Die Auswirkungen der verschiedenen Brennstoffe und Betriebszustände sollen anhand einer Vielzahl von Zielgrößen festgestellt werden. Zu den Zielgrößen der vorliegenden Arbeit zählen die Emissionen von Kohlenstoffmonoxid, Staub, Gesamtkohlenstoff und Stickstoffoxiden, die Partikelgrößenverteilung des Staubes, die Emissionen von chlorhaltigen organischen und anorganischen Schadstoffen (u.a. PCDD/F), die Emissionen von PAK und Schwermetallen sowie der Wirkungsgrad der Feuerungsanlage. Darüber hinaus werden eine Reihe von Qualitätsmerkmalen im Brennstoff und in den Verbrennungsrückständen betrachtet (Nähr- und Schadstoffgehalte, einschließlich Schwermetalle, Chlor, PCDD/F, PAK). Als Verbrennungsrückstände werden sowohl die Feueramaschen als auch die Aschen aus dem Wärmeübertrager und dem Kamin herangezogen.

Neben der Suche nach generellen Zusammenhängen und Wirkungsbeziehungen hinsichtlich der genannten Zielgrößen soll die Arbeit auch eine belastbare Datenbasis als fachliche Grundlage und Entscheidungshilfe zur Beurteilung von biogenen Festbrennstoffen und ihrer Rückstände liefern. Das gilt insbesondere für die bisher selten betrachteten hochtoxischen organischen Schadstoffe, aber auch für die Qualität der Asche sowie die Effizienz der Energieumwandlung. Darüber hinaus sollen durch die Erarbeitung einer Vielzahl von Ursache-Wirkungsbeziehungen Ansätze für eine Optimierung des Gesamtprozesses aufgedeckt werden.

Besonderes Augenmerk gilt den in der Landwirtschaft erzeugten biogenen Festbrennstoffen (im Folgenden auch „Nicht-Holzbrennstoffe“ genannt), die untereinander und mit einem „Referenzbrennstoff“ Waldholz verglichen werden. Aufgrund ihrer mengenmäßigen Bedeutung und ihres Potenzials soll die nachfolgend aufgelistete Brennstoffauswahl betrachtet werden:

- Getreideganzpflanzen (Kultur: Triticale)
- Getreidestroh (Kultur: Weizen)
- Gras von Landschaftspflegeflächen
- Rapspresskuchen aus der Pflanzenölgewinnung

Für die landwirtschaftlichen Brennstoffe kommen in der Praxis lediglich zwei wichtige Aufbereitungsformen in Frage, das Häckselgut und das Pellet; beide Formen sollen in der vorliegenden Arbeit ebenfalls durchgehend für alle Halmgutbrennstoffe betrachtet werden.

4 Methodisches Vorgehen

4.1 Auswahl der Feuerungsanlage

Von den derzeit verfügbaren und für eine Nutzung von Halmgutbrennstoffen geeigneten Feuerungsanlagen werden nur die sogenannten Schüttgutanlagen auch für Wärmeleistungen unter 100 kW angeboten (vgl. Tab. 12, S. 53). Die Anlagen sind speziell für eine Nutzung von schüttfähigen Brennstoffformen, wie beispielsweise Pellets oder Häckselgut, konzipiert. Sie weisen eine Schubbodenfeuerung und eine automatische Beschickung auf, die üblicherweise mittels Schnecken erfolgt. Der schüttfähige Brennstoff erlaubt eine automatische Anpassung der Brennstoffmenge an den wechselnden Wärmebedarf. Dadurch bietet sich die Anlagenbauart besonders für eine Verwendung bei kleinem Wärmeleistungsbedarf an.

Für die Verbrennungsversuche wurde eine Schüttgutanlage der Firma Ökotherm vom Typ Compact C0 mit einem Wärmeleistungsbereich von 15 bis 50 kW ausgewählt (Abb. 18). Die Feuerungsanlage zeichnet sich durch einen brennmuldenförmigen, wassergekühlten Feuerraum und durch einen auf dem Feuerraumboden angeordneten Ascheschieber aus. Aufgrund der Kühlung des Feuerraumes (durch Kühlung der Feuerraumwände) kann die Glutbetttemperatur in gewissen Grenzen abgesenkt werden. Zudem ermöglicht der Ascheschieber eine gezielte Einstellung der Verweilzeit der Asche im heißen Glutbereich, so dass bei Brennstoffen mit niedrigen Ascheschmelzpunkten die Gefahr einer Schlackebildung im Feuerraum reduziert ist. Auch ist ein störungsfreier Anlagenbetrieb bei geringer Verschlackung der Asche möglich, da durch die gekühlten Feuerraumwände ein „Anbacken“ der Schlacke an den Feuerraumwänden und damit ein Verstopfen der in den Feuerraumwänden angeordneten Verbrennungsluftöffnungen vermieden wird. Die Feuerungsanlage ist daher nicht nur für eine Verbrennung von Holzbrennstoffen (Holzhackgut oder Holzsägespäne) geeignet, sondern sie ist auch für eine Nutzung von Biomassebrennstoffen mit niedrigen Ascheschmelzpunkten, wie beispielsweise Stroh und Ganzpflanzen, technisch tauglich.

Zur Gewährleistung einer hohen Ausbrandqualität und eines hohen Wirkungsgrades ist die Feuerungsanlage mit einer elektronischen Steuereinheit ausgerüstet. Mit dieser erfolgt eine gezielte Anpassung der Verbrennungsluftzufuhr und Brennstoffmenge in Abhängigkeit vom Verbrennungsluftüberschuss im Abgas (λ) sowie der Abgas- und Kesselwassertemperatur. Einen zusammenfassenden Überblick über die wichtigsten technischen Merkmale der Anlage gibt Tab. 13.

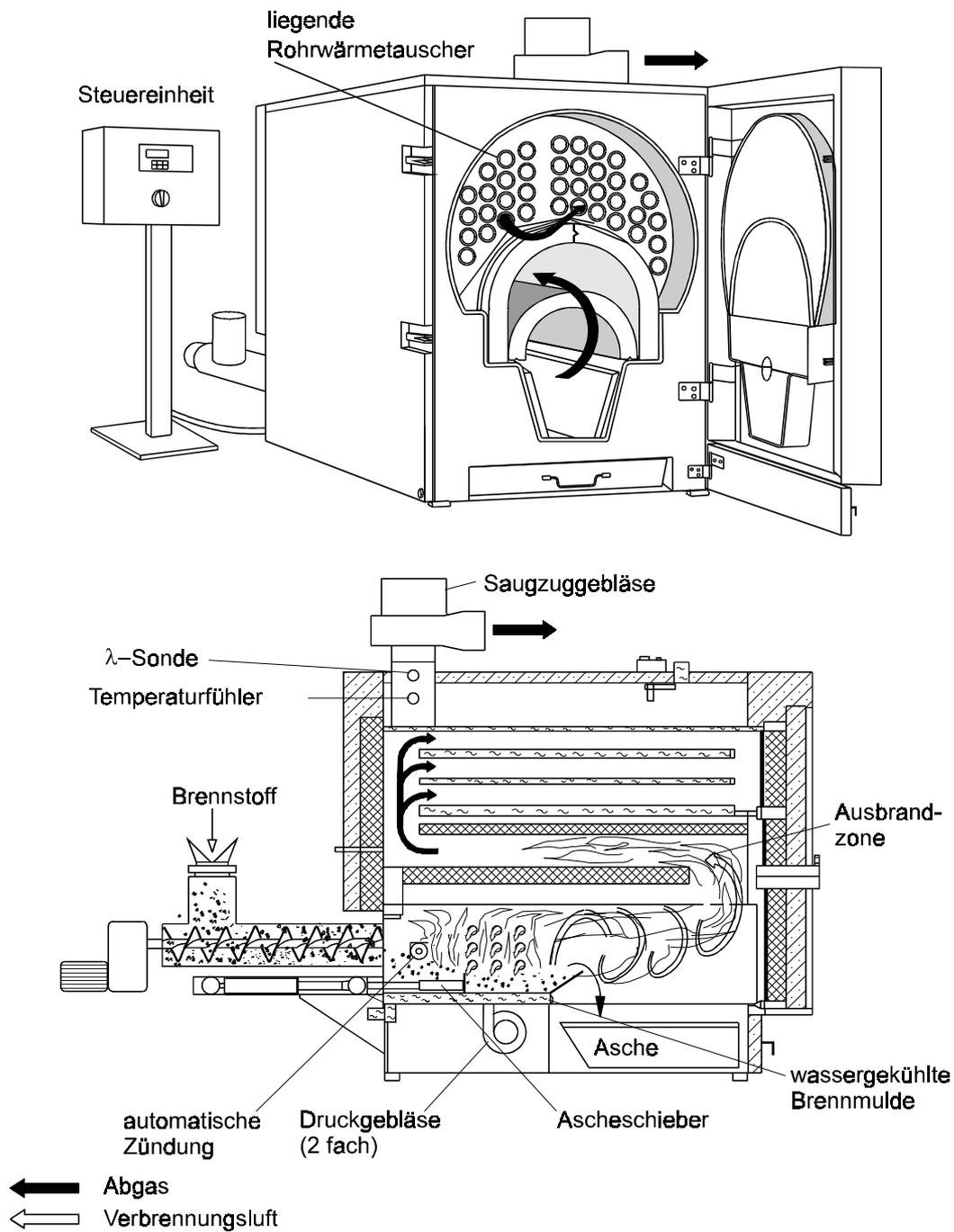


Abb. 18 Schematische Darstellung der ausgewählten Kleinf Feuerungsanlage (Typ ÖKOTHERM Compact C0)

Tab. 13 Technische Merkmale der ausgewählten Biomassefeuerungsanlage (vgl. [5])

Anlagenkomponente	Ausführung
<i>Feuerung</i>	
Bauart	im Kessel integrierte Feuerung
Feuerungsprinzip	wassergekühlte Brennmulde mit Schubboden
Brennstoffzufuhr	automatisch mit Eintragschnecke
Entaschung	von Hand ¹⁾
Zündung	automatisch mit Heißluft
<i>Wärmeübertrager</i>	
Form	Rohrwärmetauscher, liegend
Reinigung	von Hand
<i>Verbrennungsluft</i>	
Luftzufuhr	erster Zuluftstrom über rechte Seitenwand, zweiter Zuluftstrom über linke Seitenwand der Brennmulde; Bohrungen des zweiten Zuluftstromes zur Drallerzeugung höher angeordnet
Gebläse	zwei Druckgebläse an den Zuluftstellen, zusätzlich ein Saugzuggebläse am Kesselausgang
Luftmengen Anpassung	Gebläsedrehzahl
<i>Leistungsregelung</i>	
Regelgrößen	Kesselwassertemperatur
Stellgrößen	Luftmenge über die rechte Seitenwand und Brennstoffmenge
<i>Verbrennungsregelung</i>	
Regelgrößen	Lambda und Abgastemperatur
Stellgrößen	Luftmenge über die linke Seitenwand

¹⁾ nur bei der hier eingesetzten Feuerungsanlage, sonst automatische Entaschung

Die Feuerungsanlage weist eine Reihe technischer Voraussetzungen auf, um biogene Festbrennstoffe (Holzbrennstoffe und Nicht-Holzbrennstoffe) mit hoher Verbrennungsqualität nutzen zu können. Feuerungsprüfungen mit Holzbrennstoffen bestätigen dies. Mit den erzielten Emissionswerten erfüllt die Feuerungsanlage die strengen Förderkriterien des 2. Bayerischen Technologie-Einführungsprogramms und ist hier in der höchsten Förderklasse eingestuft ($\text{CO} < 250 \text{ mg/Nm}^3$ bei NWL und $< 500 \text{ mg/Nm}^3$ bei KWL, Staub $< 50 \text{ mg/Nm}^3$) [7]. Die Feuerungsanlage liegt damit auch weit unter den derzeitigen gesetzlichen Emissionsanforderungen für Kleinanlagen (vgl. 1. BImSchV [35]). Demgegenüber liegen Emissionswerte aus Feuerungsprüfungen mit biogenen Nicht-Holzbrennstoffen derzeit noch keine vor.

Die Feuerungsanlage (Kessel und Brennstoffzuführung) wurde fabrikneu angeliefert. Um mögliche Einflüsse von Farbresten auf die zu messenden Schadstoffe auszuschließen, wurde werkseitig auf eine Imprägnierung sämtlicher brennstoff-, flammen- und abgasbeaufschlagter Bauteile verzichtet. Zur Brennstoffbevorratung und zur Erfassung des Brennstoffverbrauchs wurde eine spezielle, auf einer Wägezelle aufgehängte Austragevorrichtung verwendet. Die Vorrichtung wies einen Tagesvorratsbehälter sowie eine stufenlos einstellbare Austragschnecke auf und war direkt mit der Steuereinheit der Feuerungsanlage verbunden.

4.2 Bereitstellung der Versuchsbrennstoffe

Die Beschaffung des pflanzlichen Biomasserohstoffs und die aus diesem erfolgende Bereitstellung des Versuchsbrennstoffs erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten:

- Der pflanzliche Biomasserohstoff durfte nur entsprechend der gängigen Praxis gedüngt worden sein.
- Versuchsbrennstoffe unterschiedlicher Aufbereitungsform, aber gleicher Brennstoffart waren aus dem gleichen pflanzlichen Biomasserohstoff bereitzustellen.
- Die Teilchenabmessung der jeweils bereitzustellenden Aufbereitungsform war auf die Beschickungseinrichtung der Feuerungsanlage abzustimmen.

Die Herkunftsorte der verwendeten pflanzlichen Biomasserohstoffe mit Angaben zur Düngung des jeweiligen Wuchsstandortes sind in der folgenden Tab. 14 zusammengefasst.

Tab. 14 Herkunft der Versuchsbrennstoffe

Brennstoffart	Düngung	Herkunft
Fichtenholz	keine	Betrieb Strehler, Flurstück Buchloe/Honsolgen, Landkreis Ostallgäu
Weizenstroh	konventionell ¹⁾	Betrieb Hüttner, Flurstück Winkel, Landkreis Amberg/Oberpfalz
Landschaftspflegeheu	keine	Betrieb Daubenspeck, Flurstück Thonhausen („KULAP“-Fläche) Landkreis Amberg/Oberpfalz
Triticale-Ganzpflanze	konventionell ¹⁾	Betrieb Kohl, Flurstück Seulohe, Landkreis Amberg/Oberpfalz
Rapspresskuchen ²⁾	keine Angabe	Versuchsstation Dürnast der TU München-Weihenstephan, Freising

¹⁾ Mineraldüngung nach Pflanzenbedarf

²⁾ Angaben zur Düngung und Herkunft beziehen sich auf die Rapspflanze.

Um aus dem pflanzlichen Biomasserohstoff den jeweils gewünschten Versuchsbrennstoff herzustellen, waren eine Reihe prozesstechnischer Verfahrensschritte notwendig, die nachfolgend erläutert werden.

Bereitstellung des Hackgut-Brennstoffs. Das Fichtenholz war vier Jahre vor der Untersuchung geerntet worden. Nach der Ernte war es etwa zwei Jahre lang zur Vortrocknung im Freien gelagert worden, bevor es im Sägewerk verarbeitet wurde. Für die Untersuchung ausgewählt wurden die bei der Verarbeitung im Sägewerk angefallenen Reste. Zur weiteren Aufbereitung wurde dieses Restholz einem schlepperangetriebenen Trommelhacker zugeführt und in diesem zu Hackgut aufbereitet. Um die Teilchenabmessungen des Hackgutes zu begrenzen, erfolgte bereits im Trommelhacker eine Siebung der Hackgutteilchen mit einem Rechtecklochsieb von 40 mm Maschenweite.

Das so hergestellte Hackgut wurde bis zur Untersuchung in einem natürlich belüfteten Lager unter Dach gelagert und hatte zum Zeitpunkt seiner Verbrennung einen Wassergehalt von etwa 20 %. Um zusätzlich auch die Wirkung von niedrigeren bzw. höheren Brennstoff-Wassergehalten untersuchen zu können, wurden einzelne Chargen des Holzhackgutes wenige Tage vor dem Verbrennungsversuch getrocknet bzw. befeuchtet. Die Trocknung erfolgte mittels eines Satzrockners. Zur Befeuchtung wurden Brennstoffchargen auf einem Ladewagen großflächig ausgebreitet, mit einer vorgegebenen Wassermenge übergossen und etwa zwei Wochen lang mehrmals täglich von Hand vermischt. Damit konnten die Brennstoffchargen auf einen vorgegebenen Wassergehalt mit nur geringen Wassergehaltsschwankungen innerhalb der Charge eingestellt werden.

Bereitstellung des Häckselgut-Brennstoffs. Die zur Häckselgutaufbereitung vorgesehenen Halmgüter wurden etwa drei bis sechs Monate vor der Untersuchung als Ballen geerntet. Im Anschluss an die Ernte wurden die Ballen aufgelöst und das lose Halmgut mit einem Scheibenradfeldhäcksler, der auf eine theoretische Schnittlänge von 8 mm eingestellt war, gehäckselt. In einer Strohmühle erfolgte ein nochmaliges Zerkleinern der losen Halme. Um möglichst feines Häckselgut zu erhalten, wurde bei diesem „Mahlvorgang“ ein Rundlochsieb mit einer Maschenweite von 30 mm eingesetzt. Die so bereitgestellten Häckselgutbrennstoffe wurden bis zur Verbrennung in Häckselwagen unter Dach gelagert.

Bereitstellung des Pellet-Brennstoffs. Die zur Pelletaufbereitung vorgesehenen Halmgüter wurden im gleichen Zeitraum und von den gleichen Anbauflächen wie die zur Häckselgutaufbereitung vorgesehenen Halmgüter geerntet. Die Ernte erfolgte hier mit einer selbstfahrenden Kompaktiermaschine (System Haimer) [43]. Nach der Ernte wurden die Pellets bis zur Verbrennung in luftdurchlässigen Gewebesäcken unter Dach gelagert.

Die Bereitstellung eines pelletförmigen Rapspresskuchens erfolgte mit einer dezentralen Pflanzenölgewinnungsanlage der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik (vgl. WIDMANN [143]). Zur Herstellung einer für die Verbrennungsversuche verwendbaren Presskuchenabmessung wurde für den Pressvorgang eine Pressdüse mit einer Lochgröße von 8 mm verwendet. Der gewonnene Presskuchen wurde bis zur Verbrennung in luftdurchlässigen Gewebesäcken unter Dach gelagert.

Die auf diese Weise bereitgestellten Versuchsbrennstoffe wiesen im Einzelnen folgende Teilchenabmessungen auf:

- Hackgut (Fichtenholz): mittlere Kantenlänge 10 bis 20 mm
- Häckselgut (Halmgut): mittlere Häcksellänge 20 mm
- Pellet (Halmgut): mittlere Länge 25 mm, Durchmesser 12 mm
- Pellet (Rapspresskuchen): mittlere Länge 12 mm, Durchmesser 8 mm

4.3 Versuchsanstellung

4.3.1 Versuchsaufbau

Die Verbrennungsversuche wurden auf dem Feuerungsprüfstand der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik durchgeführt. Dort standen ein geeigneter Versuchsaufbau, bestehend aus einer Abgas- und einer Wärmeleistungsmessstrecke, und eine geeignete Messausrüstung aus vorangegangenen Forschungsvorhaben [71] zur Verfügung.

Abgasmessstrecke. Die Abgasmessstrecke war zweiteilig aufgebaut und bestand aus einem horizontalen Teilstück, das an einem Ende mit dem Abgasstutzen der Feuerungsanlage verbunden wurde, und einem mit diesem am anderen Ende verbundenen schrägen Teilstück (Abb. 19). Eine schräge Anordnung dieses Teilstücks musste gewählt werden, da der zwischen den Messstellen einzuhaltende Abstand zu einer Gesamtlänge führte, die ein vertikales Aufstellen dieses Messstrecken-Teilstücks in der Prüfstandshalle nicht möglich machte. Der Abgasmessstrecke war ein Edelstahlkamin nachgeschaltet, über den das Abgas abgeführt wurde.

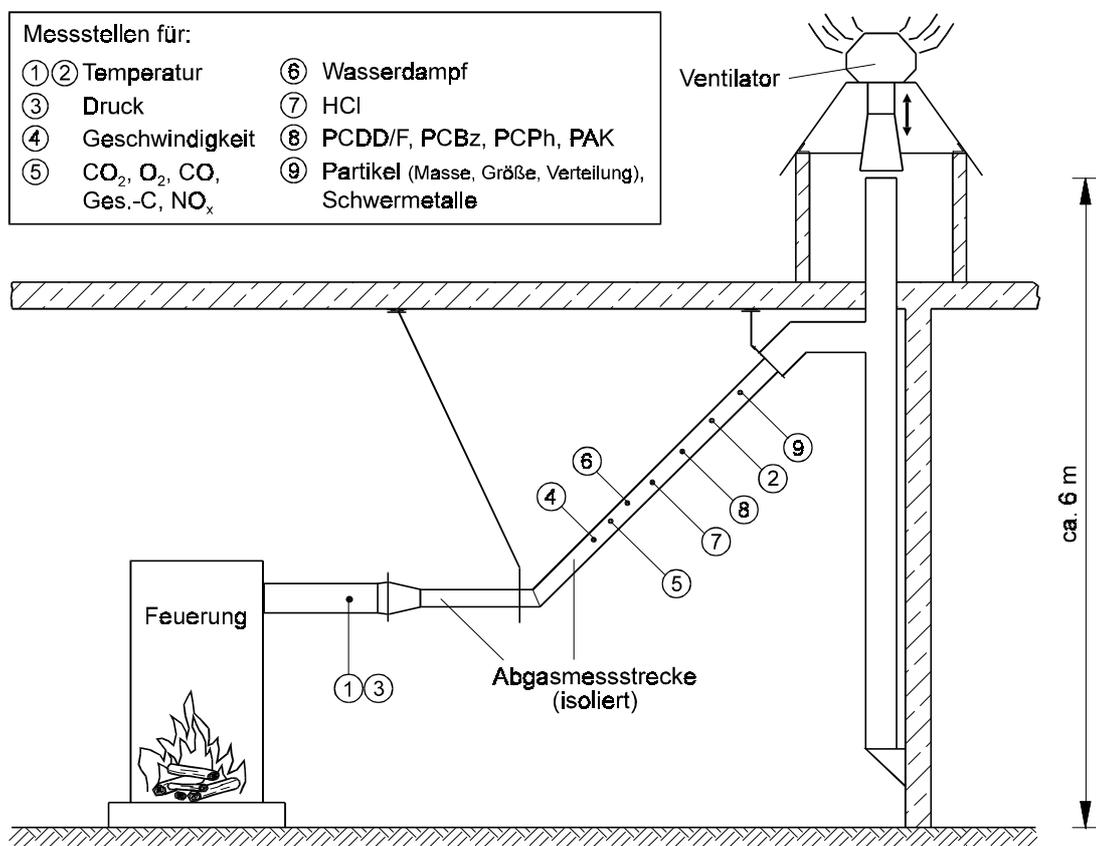


Abb. 19 Räumliche Anordnung von Feuerungsanlage und Abgasführung

Im horizontalen Messstrecken-Teilstück waren Messstutzen zur Erfassung der Messgrößen Abgastemperatur und Kaminzug in ihrer Lage und Position nach DIN 4702 Teil 2 [25] angeordnet. Im Folgenden werden diese Messstellen auch als „DIN-Messstellen“ bezeichnet. Alle weiteren Messstutzen waren im schrägen Messstrecken-Teilstück angeordnet. Zur Anhebung der Gasgeschwindigkeit war das schräge Messstrecken-Teilstück im Rohrquerschnitt reduziert. Dadurch war es möglich, auch bei geringen Abgasmassenströmen der Feuerungsanlage eine technisch einfache Differenzdruckmessung zur Erfassung der Abgasgeschwindigkeit durchzuführen.

Wärmeleistungsmessstrecke. Um Feuerungsanlagen auf dem Prüfstand zu betreiben, die ihre Wärme an ein flüssiges Wärmeträgermedium abgeben (z.B. Heizkessel), war ein Kühlwasserkreislauf vorhanden (vgl. LAUNHARDT et al. [71]). In diesem war eine Wärmeleistungsmessstrecke integriert, die eine direkte Erfassung der vom Kessel abgegebenen Nutzwärme ermöglichte. Der gesamte Aufbau entsprach der in der DIN 4702 Teil 2 [25] beschriebenen „Kurzschlussstrecke“.

4.3.2 Mess- und Analyseverfahren

4.3.2.1 Feuerungs- und Emissionsmessgrößen

In der vorliegenden Untersuchung wurden folgende Feuerungs- und Emissionsmessgrößen erfasst:

Luftverunreinigende Stoffe im Abgas:

- Staub bzw. Partikelmasse
- Partikelgrößen und -verteilung des Staubes
- Kohlenstoffmonoxid (CO)
- dampf- und gasförmige organische Stoffe (als Gesamt-C)
- polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)
- polychlorierte Benzole (PCBz) und Phenole (PCPh)
- dampf- und gasförmige anorganische Chlorverbindungen (als HCl)
- Stickstoffoxide (NO_x)
- Schwermetalle (hier: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn)

Betriebsparameter der Feuerungsanlage:

- Kohlenstoffdioxidgehalt im Abgas (CO₂)
- Wärmeleistung, Wärmeverluste und Wirkungsgrad
- Temperatur im Feuerraumbereich
- Abgastemperatur

Tab. 15 Technische Daten zur Messgerätetechnik – kontinuierlich erfasste Messgrößen

Messgröße	Messgerät/Hersteller	Messprinzip/ -verfahren	aktiver Messbereich	Prüfgaskon- zentration ¹⁾
Temperatur ²⁾	Thermoelement (Typ K), Fa. Philips-Thermocoax	Thermoelektrizität	-200-1000 °C	---
statischer Druck	Ringleitung mit Präzisions- Mikromanometer, Fa. Müller	Differenzdruck	0-200 Pa	---
dynamischer Druck	Staurohr mit Präzisions- Mikromanometer, Fa. Müller	Differenzdruck	0-200 Pa	---
Luftdruck ³⁾	Barograph, Fa. Lambrecht	Aneroiddose	900-1000 hPa	---
<i>Abgasbestandteile</i>				
O ₂	OXYNOS 100, Fa. Fisher-Rosemount	Paramagnetismus	0-21 %	20,9 % Luft-O ₂
CO ₂	BINOS 1004, Fa. Fisher-Rosemount	Infrarotabsorption	0-20 %	17 % in N ₂
H ₂ O	Hygrophil 4220 B, Fa. Ultrakust	Psychrometrie	10-500 g/kg	---
CO	BINOS 1001, Fa. Fisher-Rosemount	Infrarotabsorption	0-100 0-500 0-2500 0-5000 ppm ⁴⁾	450 bzw. 3950 ppm in N ₂
CO	BINOS 1001, Fa. Fisher-Rosemount	Infrarotabsorption	0-3 %	2,3 % in N ₂
Gesamt-C ⁶⁾	Modell VE 7, Fa. J.U.M.	Flammenionisation	0-10 0-100 0-1000 ppm ⁵⁾	90 ppm C ₃ H ₈ in N ₂
NO	BINOS 1004, Fa. Fisher-Rosemount	Infrarotabsorption	0-300 ppm	240 ppm in N ₂
NO _x ⁷⁾	Modell 951 A, Fa. Beckman Industrial	Chemolumineszenz	0-250 ppm	240 ppm NO in N ₂
<i>Wärmeleistung und Wirkungsgrad</i>				
Temperatur ⁸⁾	Widerstandsthermometer (PT100), Fa. Heraeus	temperaturabhängige Widerstandsänderung	-50-150 °C	---
Kühlwasser- strom	Flügelradzähler mit Kontakt- geber, Fa. Spanner-Pollux	Flügelradrotation	0,12-2,5 m ³ /h	---
Brennstoff- massenstrom	Wägezelle mit Messverstärker, Fa. Hottinger Baldwin	Wägung	0-500 kg	---

Hinweise: Bestimmung von Gesamt-C und H₂O im feuchten Abgas bei vorgeschaltetem beheiztem Keramikfilter (Betriebstemperatur: 180 °C, Porengröße: ca. 0,9 µm) und beheizter Messgasleitung (Betriebstemperatur: 180 °C, Länge 5 m); Bestimmung von O₂, CO₂, CO, NO, NO_x im trockenen Abgas nach Messgaskühler (Gasausgangstaupunkt: 5 °C) und PartikelfeinfILTER (Porengröße: 0,9 µm und 0,2 µm)

¹⁾ relative Genauigkeit des Prüfgases: ± 2 % (laut Herstellerangabe)

²⁾ zwei Messstellen in Abgasmessstrecke, drei Messstellen im Feuerraum

³⁾ Ablesung einmal am Tag

⁴⁾ automatische Messbereichsumschaltung

⁵⁾ manuelle Messbereichsumschaltung

⁶⁾ Summe der flüchtigen organischen Verbindungen; Messung im heißen Abgas (h = 180 °C) gemäß VDI-Richtlinie 3481 Blatt 1 [132]

⁷⁾ NO_x = NO + NO₂

⁸⁾ Vor- und Rücklaufwassertemperatur, Kühlwassertemperatur, Raum- und Außentemperatur (je eine Messstelle)

Alle Messdaten wurden als Analogsignale von zwei Dataloggern (FLUKE HYDRA 2620A) erfasst und von einem Personal Computer zur weiteren Verrechnung und Datenspeicherung über zwei serielle Schnittstellen (RS 232) aufgenommen. Als Messdatenerfassungssoftware wurde das an der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik entwickelte Programm PSM 8.0 verwendet. Die Abtastdauer für 38 Dataloggerkanäle betrug ca. 9 s. Als Zeitintervall zur Mittelwertbildung wurden 60 s gewählt. In diesen Minutenzeitabständen wurde zusätzlich vom Messdatenerfassungsprogramm die momentane Gasgeschwindigkeit aus den Minutenmittelwerten der Messgrößen dynamischer Druck, statischer Druck, Abgasdichte (ermittelt aus der aktuellen Abgaszusammensetzung) und Abgastemperatur berechnet.

Temperaturmessungen in der Feuerungsanlage. Um die Temperaturbedingungen in der Feuerungsanlage bewerten zu können, wurden drei Messstellen im Feuerraum eingerichtet. Die Positionierung der Temperatursensoren erfolgte mit dem Ziel, repräsentative Einzelwerte für die spätere Mittelwertbildung zu erzielen (Abb. 21).

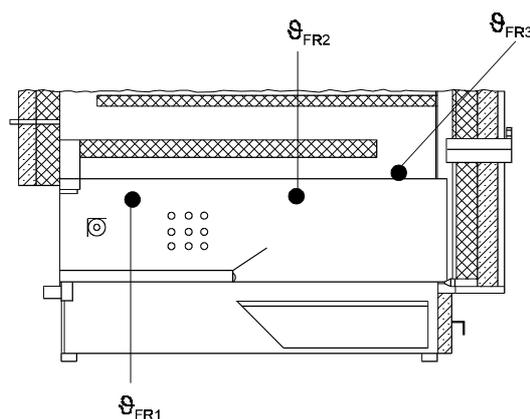


Abb. 21 Anordnung der Temperaturmessstellen im Feuerraum (FR)

Diskontinuierlich erfasste Messgrößen. Die Bestimmung der Emissionen von chlorhaltigen organischen und anorganischen Schadstoffen sowie von PAK, Schwermetallen und Staub (Partikelmasse, -verteilung und -größe) erfolgte diskontinuierlich mittels anreichernder Abgasprobenahme und späterer Laboranalyse. Die hierfür eingesetzten Messmethoden entsprachen auch bei diesen Messgrößen standardisierten Verfahren, die in DIN-Normen und VDI-Richtlinien dokumentiert sind.

PCDD/F, PCBz, PCPh und PAK. Zur Bestimmung dieser vier Substanzklassen wurde das im VDI-Richtlinienentwurf 3499 Blatt 2 [133] beschriebene Probenahmeverfahren (Kondensationsverfahren bzw. Filter/Kühler-Methode) angewandt. Bei diesem Verfahren, das nachfolgend auch als „Dioxinprobenahme“ bezeichnet wird, werden die Partikel des

Probengases zunächst auf einem Filter abgeschieden, das Abgas anschließend unter Kondensatbildung abgekühlt und durch eine Sorptionseinheit geleitet. Dadurch werden sowohl die in der Gasphase vorliegenden als auch die partikelgebundenen Verbindungen erfasst.

Die Probenahme erfolgte mit einer Apparatur, die in ähnlicher Weise auch vom TÜV Ecoplan Umwelt GmbH und vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz verwendet wird (Abb. 22). Bei dieser wird ein unverdünnter Teilabgasstrom entsprechend den Anforderungen der VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 [129] unter isokinetischen Bedingungen abgesaugt und durch einen Vorkühler sowie eine mit Quarzwatte gestopfte Hülse (Grobfilter; mittlerer Faserdurchmesser 4-12 μm) geleitet. Das Messgas wird anschließend einem Hochleistungskühler zur Kondensatabscheidung zugeführt. Dem Hochleistungskühler nachgeschaltet befindet sich eine Sorptionseinheit, bestehend aus zwei mit Ethandiol gefüllten Impingerflaschen (je 150 ml), von denen die letzte Flasche zusätzlich gekühlt wird. Aus den Impingern mitgerissene Tröpfchen werden in einem Tropfenabscheider zurückgehalten. Das Messgas wird schließlich einem Quarzfaserplanfilter (Feinfilter; mittlere Porengröße 0,3 μm) zugeführt; dieser verhindert ein Entweichen von Feinstpartikeln. Sämtliche Oberflächen, mit denen das Messgas in Berührung kommen kann, bestehen aus Glas. Nach dem Planfilter gelangt das Messgas in eine Absaugapparatur. Diese besteht aus einer Einheit zur Gastrocknung, den Geräten zur Bestimmung des Volumenstromes sowie des Gaszustandes und einer Saugpumpe. Eine optische Durchflussanzeige dient der Kontrolle zwischen dem einzustellenden Durchfluss-Sollwert und dem Durchfluss-Istwert.

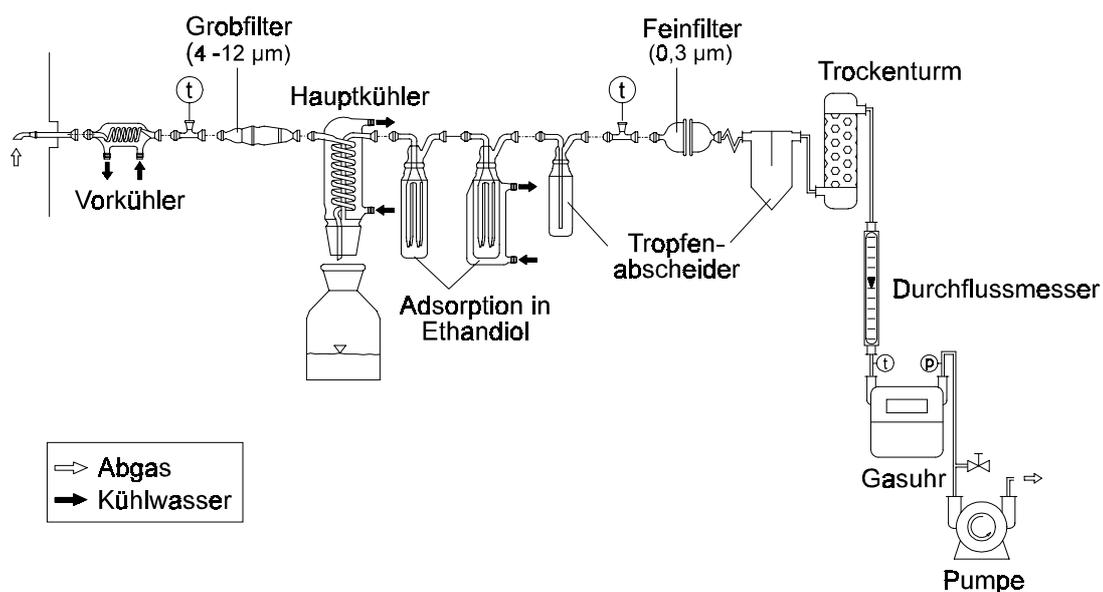


Abb. 22 Schematische Darstellung der Probenahmeapparatur zur Bestimmung der Emissionen von PCDD/F, PCBz, PCPh und PAK; Kondensationsverfahren

Bei den in der vorliegenden Untersuchung durchgeführten Probenahmen lag der mittlere Probengasdurchsatz zwischen 1,2 und 2 Nm³/h. Das insgesamt abgesaugte Abgasvolumen betrug 4 bis 6 Nm³ je Probenahme. In wenigen Einzelfällen wurden auch 10 Nm³ und mehr abgesaugt. Die in der VDI-Richtlinie 3499 Blatt 2 [133] empfohlenen Gastemperaturen vor dem Quarzwattfilter (80-100 °C) und nach der letzten Kühlstufe (3 bis 30 °C) wurden eingehalten. Zur Überprüfung der Probenahme waren die eingesetzten Quarzwattfilter mit ¹³C-markierten Standards dotiert (s. Anhang B). Die Wiederfindungsraten dieser Standards lagen für PCDF und H₆CDD im Mittel über sämtliche durchgeführten Probenahmen bei 94 % bzw. 99 %. Bei den TCDD und H₇CDF lagen die Wiederfindungsraten mit 65 % bzw. 83 % etwas niedriger. Eine Auflistung der Wiederfindungsraten zu sämtlichen Probenahmen findet sich in Anhang C.

Zu Beginn jeder Versuchsvariante stand eine im Analysenlabor gereinigte Glasapparatur zur Verfügung. Alle aufeinanderfolgenden Verbrennungsversuche zu einer Variante wurden mit der vor Ort gereinigten Apparatur durchgeführt. Hierzu wurden die gasberührten Glasoberflächen unter Rückfluss mit Aceton und anschließend Toluol bei zweifacher Wiederholung gespült. Nach der Probenahme wurden das Kondensat, die Absorptionslösung und die Toluol-/Aceton-Spüllösungen vereinigt und mit den beiden partikelbeladenen Filtern im Dioxinlabor des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz (LfU) in Wackersdorf zur Analyse abgeliefert.

Im Analysenlabor wurden die Abgasproben in mehreren Aufarbeitungsschritten (Cleanup) für GC/MS-Messungen vorbereitet. Art und Umfang der Probenaufarbeitung richteten sich nach den chemischen Eigenschaften der zu bestimmenden Substanzen (Abb. 23). Nach der Aufbereitung erfolgte die quantitative Analyse der Substanzen mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC/MS). Bei den PCDD/F-Analysen wurden jeweils der Summenwert der tetra- bis octachlorierten Verbindungen (TCDD/F bis OCDD/F) und die 17 einzelnen 2,3,7,8-chlorsubstituierten Verbindungen bestimmt (vgl. Kap. 2.3.3.2). Bei den Untersuchungen auf PCBz und PCPh wurden jeweils die Di- bis Hexachlorbenzole und Mono- bis Pentachlorphenole sowie der Summenwert der Di- bis Hexachlorbenzole und der Summenwert der Mono- bis Pentachlorphenole bestimmt (vgl. Kap. 2.3.3.3). Die PAK-Analysen umfassten die 16 U.S. EPA-Verbindungen (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Triphenylen, Benzofluoranthene[b+j+k], Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenz[ah]anthracen, Benzo[ghi]perylen; vgl. Tab. 10, S. 31) und zusätzlich die Einzelverbindungen Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen, Benzo[ghi]fluoranthren, Benzo[e]pyren, Perylen, Dibenz[aj]anthracen, Anthanthren und Coronen.

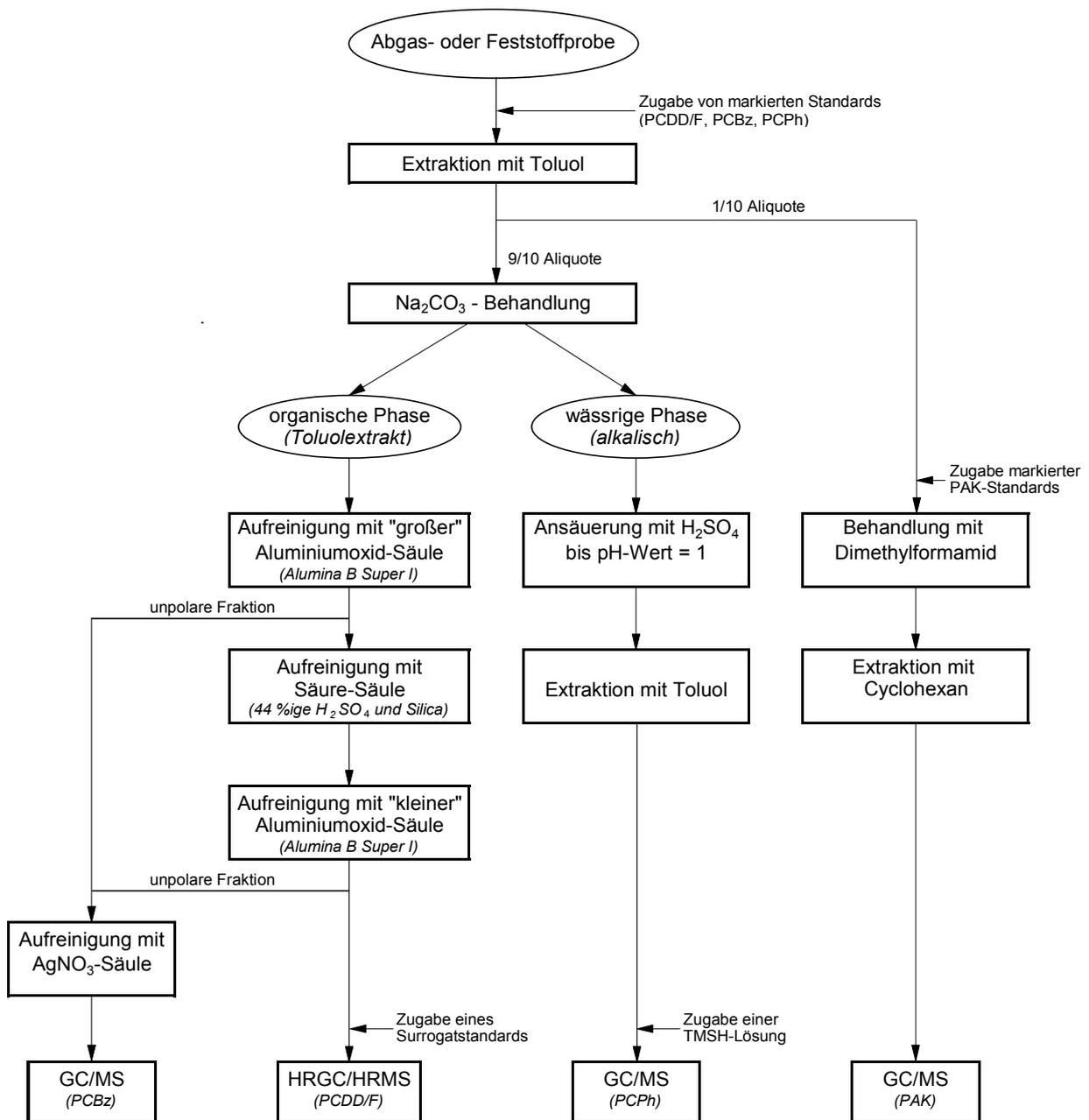


Abb. 23 Vereinfachtes Ablaufschema der Probenaufbereitung

Die analytischen Bestimmungen auf PCDD/F wurden in Anlehnung an die Methode von HAGENMAIER et al. [42] durchgeführt. Bei der PAK-Analyse und bei den Analysen auf PCBz und PCPh wurde ein vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz entwickeltes und erprobtes Verfahren angewandt. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise bei der Analyse und die verwendeten Standardmischungen finden sich in Anhang A und Anhang B.

Chlorwasserstoff. Die Abgasprobenahme wurde nach dem in der VDI-Richtlinie 3480 Blatt 1 [131] beschriebenen Verfahren durchgeführt. Das Verfahren ist für eine stichprobenartige Messung von Chlorwasserstoff in Abgasen geeignet, die chloridhaltige Partikel in nur geringen Konzentrationen enthalten. Es werden die anorganischen und organischen Chlorverbindungen erfasst, die unter den Bedingungen der Probenahme in der Absorptionslösung Chlorid-Ionen bilden. Da mit dieser Methode keine partikelgebundenen Chlorverbindungen berücksichtigt werden, ist eine isokinetische Probenahme nicht erforderlich.

Das Messgas wird durch eine beheizte Entnahmesonde und zwei hintereinander geschaltete Absorptionsgefäße gesaugt (Abb. 20). Mitgerissene Tröpfchen werden in einem dem letzten Absorptionsgefäß nachgeschalteten Tropfenfänger zurückgehalten. Zur Abscheidung von Partikeln ist zwischen der Entnahmesonde und der Absorptionseinheit ein beheizter Quarzwollefilter geschaltet. Auch bei dieser Apparatur bestehen sämtliche Oberflächen, mit denen das Messgas in Berührung kommen kann, aus Glas. Nach dem Tropfenfänger wird das Messgas einer Absaugapparatur zugeführt, die eine Gastrocknungseinheit, eine gasdichte Saugpumpe und einen Gasvolumenzähler mit Thermometer aufweist.

Bei den Probenahmen wurde ein mittlerer Gasdurchsatz zwischen 0,3 und 0,6 Nm³/h. eingestellt. Bei den Verbrennungsversuchen mit Holz betrug das insgesamt abgesaugte Abgasvolumen rund 0,8 Nm³ und bei den Versuchen mit Halmgut und Rapspresskuchen ca. 0,2 Nm³. Als Sorptionsmittel wurde 0,1 molare NaOH-Lösung (ca. 150 ml) verwendet. Zur Analyse kamen die Chlorid-angereicherten Absorptionslösungen und eine „Blindprobe“ der unbeladenen Lösung. Die analytische Bestimmung des Chloridgehaltes einer Absorptionslösung erfolgte ionenchromatographisch an der Bayerischen Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft der TU München-Weihenstephan (vgl. Kap 4.3.2.2).

Staub (Partikelmasse). Die Bestimmung der Gesamtstaubemission erfolgte nach dem in den VDI-Richtlinien 2066 Blatt 1 [129] und Blatt 3 [130] beschriebenen Messverfahren (Methode mit Filterkopfgerät). Bei dieser Probenahme wird ein staubbelasteter Teilgasstrom isokinetisch aus dem in der Abgasmessstrecke strömenden Hauptabgasstrom entnommen und über ein Absaugrohr einem außerhalb der Abgasmessstrecke angeordneten Rückhaltesystem zugeführt, in dem es zur Staubabscheidung kommt. Als Abscheidemedium wurde bei den Messungen eine mit Quarzwatte (mittlerer Faserdurchmesser 4-12 µm) gestopfte Filterhülse im Rückhaltesystem eingesetzt. Zur Vermeidung einer ungewollten Kondensation des partikelbeladenen Abgases wurden das Absaugrohr und das Rückhaltesystem beheizt. Sämtliche Oberflächen, mit denen das Messgas im Filterkopfgerät in Berührung kam, bestanden aus Titan. Zur Absaugung und Volumenermittlung des Teilabgasstromes (Gasvolumen, Temperatur und Unterdruck) wurde

eine Apparatur verwendet, wie sie auch bei der Dioxinprobenahme (vgl. Seite 66) verwendet wurde.

Die Dauer einer Probenahme richtete sich nach dem Sättigungsgrad der Filterhülse. Bei Erreichen eines Unterdruckes vor der Gasuhr von ca. 0,3 bar wurde die Filterhülse gewechselt. Der Probengasdurchsatz lag je nach Heizlast der Feuerungsanlage in einem Bereich von 1 bis 2 Nm³/h. Die Bestimmung der Staubmasse erfolgte gravimetrisch mittels einer elektronischen Präzisionswaage (Fa. Mettler, Auflösung 0,1 mg) durch Einwiegen des unbeladenen und Rückwiegen des beladenen Messfilters (gemäß VDI-Richtlinie 2066 Teil 1 [129]). Die Wägung sowie die Vor- und Nachbehandlung der Filter wurde im Labor der Landtechnik Weihenstephan durchgeführt.

Schwermetalle. Zur Bestimmung der Schwermetallemissionen (hier die Elemente: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) kam das in den VDI-Richtlinien 3868 Blatt 1 [134] und Blatt 2 [135] beschriebene Messverfahren zum Einsatz. Auch bei diesem Verfahren ist eine Abgasprobenahme gemäß der VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 [129] unter isokinetischen Bedingungen durchzuführen. Das hierfür vorgesehene Probenahmesystem ist zweistufig aufgebaut. Es besteht in der ersten Stufe aus einem Probenahmegerät zur Staubmessung und in der zweiten Stufe aus einer dem Staubprobenahmegerät nachgeschalteten Absorptionseinheit in Form einer Waschflaschenbatterie. Da in der Absorptionseinheit neben den gas- und dampfförmig vorliegenden Elementanteilen auch vom Staubprobenahmegerät durchgelassene Feinpartikel erfasst werden, ermöglicht das Gesamtprobenahmesystem eine vollständige Bestimmung emittierter Schwermetallelemente. Eine Differenzierung zwischen partikelgebundenen und filtergängigen Anteilen ist bei diesem Verfahren nicht möglich, da nicht auszuschließen ist, dass sich die im Abgas vorhandene Verteilung der Elementkonzentration auf die gasförmige und die kondensierte Phase während der Probenahme verschiebt. Nach der Probenahme wurden das Filtermedium des Staubprobenahmegeräts sowie die Absorptionsflüssigkeit in einem Labor auf Schwermetalle analysiert.

Einen Überblick über den Aufbau des eingesetzten Probenahmesystems gibt Abb. 20 auf Seite 64. Als Staubprobenahmegerät wurde das bereits vorstehend beschriebene Filterkopfgerät (s. S. 70) verwendet. Über einen Bypass, der nach dem Rückhaltesystem des Filterkopfgerätes angeordnet war, wurde ein Einzelgasstrom aus dem Teilgasstrom abgezweigt und der Waschflaschenbatterie zugeführt. Diese bestand aus drei hintereinandergeschalteten Gaswaschflaschen, von denen die ersten beiden mit Absorptionslösungen gefüllt waren. Die letzte Flasche wurde als Tropfenabscheider eingesetzt. Der Waschflaschenbatterie (Absorptionseinheit) wurde ein Teilgasvolumenstrom von 2 bis 4 l/min zugeteilt, während die Einstellung des restlichen Teilgasvolumenstromes in der Weise erfolgte, dass die Summe der beiden Gasströme zu einer isokinetischen Teilgasentnahme aus dem Hauptgasstrom führte. Die Absaugung erfolgte mittels zweier Ab-

saugapparaturen; eine zur Absaugung des Einzelgasstromes für die Absorptionseinheit und eine zur Absaugung des Rest-Teilgasstromes.

Um nicht nur die Elemente As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, sondern auch Quecksilber (Hg) bestimmen zu können, war die Verwendung von zwei unterschiedlichen Absorptionslösungen erforderlich. Da für eine Parallelschaltung dieser zwei Absorptionssysteme keine ausreichende Aufstellfläche im Feuerungsprüfstand zur Verfügung stand, erfolgten die Probenahmen zeitlich nacheinander (vgl. hierzu Kap. 4.4.2). Für jede Messung wurde eine im Labor gereinigte Waschflaschenbatterie verwendet. Nach der Probenahme wurden die Partikelmasse, der Elementgehalt der Quarzwatte sowie der Elementgehalt der Gesamt-Absorptionslösung unter Berücksichtigung der Blindprobengehalte analytisch bestimmt. Die Untersuchungen der Absorptionslösungen und die Reinigung der Waschflaschen erfolgte durch die Bayerische Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft, während die Quarzwatten von dem Ingenieurbüro BIOS-Bioenergiesysteme analysiert wurden (vgl. Kap. 4.3.2.2). Tab. 16 gibt einen Überblick über die jeweils verwendeten Analysemethoden und deren Bestimmungsgrenzen.

Tab. 16 Analysemethoden und Bestimmungsgrenzen der Verfahren zur analytischen Bestimmung der Gesamtgehalte an Schwermetallen im Abgas

Parameter	Methode	Bestimmungsgrenze ¹⁾
<i>partikelgebundener Anteil in Quarzwatte</i>		
As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn	<u>Aufschluss:</u> 2-stufiger Totalaufschluss; 1. Stufe: offener Aufschluss mit HF/HNO ₃ (Zerstörung von SiO ₂); 2. Stufe: Druckaufschluss mit HF/HNO ₃ (Zerstörung von Restkohlenstoff) <u>Messung:</u> Flammen-AAS, Graphitrohrofen-AAS (As)	5 µg/Filter (As) 0,7 µg/Filter (Cd) 0,5 µg/Filter (Cr) 0,9 µg/Filter (Cu) 4 µg/Filter (Pb) 2 µg/Filter (Zn)
Hg	<u>Aufschluss:</u> Mikrowellen-Druckaufschluss mit HNO ₃ <u>Messung:</u> Kaltdampf-AAS	4 µg/Filter
<i>filtergängiger Anteil in Absorptionslösung</i>		
As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn	<u>Absorptionslösung:</u> Königswasser (10 %), suprapur <u>Messung:</u> Hydrid-AAS (As), Flammen-AAS (Cu, Zn), Graphitrohrofen-AAS (Cd, Cr, Pb)	0,2 µg/Probe (As) 0,04 µg/Probe (Cd) 0,8 µg/Probe (Cr) 1,3 µg/Probe (Cu) 0,4 µg/Probe (Pb) 11,3 µg/Probe (Zn)
Hg	<u>Absorptionslösung:</u> 20 g KMnO ₄ gelöst in 1 l HNO ₃ (20 %), suprapur <u>Messung:</u> Kaltdampf-AAS	11,3 µg/Probe

AAS Atomabsorptionsspektrometrie

¹⁾ bei ca. 3 g Quarzwatte bzw. bei 150 ml Lösungsmittelvolumen

Partikelgrößen und -verteilung. Die Bestimmung der Partikelgrößen und der Partikelgrößenverteilung des Staubes erfolgte nach dem in der VDI-Richtlinie 2066 (Blatt 5) [128] beschriebenen Messverfahren. Zur partikelgrößenabhängigen Auftrennung der Staubemission wird bei diesem Verfahren die unterschiedliche Trägheit von Partikeln ausgenutzt. Dazu wird ein repräsentativer Teilgasvolumenstrom durch eine Serie von Düsen- und Impaktionsplatten (Prallplatten) eines Impaktors, die bei Kaskadenimpaktoren hintereinander angeordnet sind, geleitet. In den Bohrungen der Düsenplatte wird der partikelbeladene Abgasteilstrom jeweils beschleunigt und strömt in Richtung der Prallplatte. Partikel, die auf Grund ihrer Trägheit dem Gasstrom nicht folgen können, werden auf die

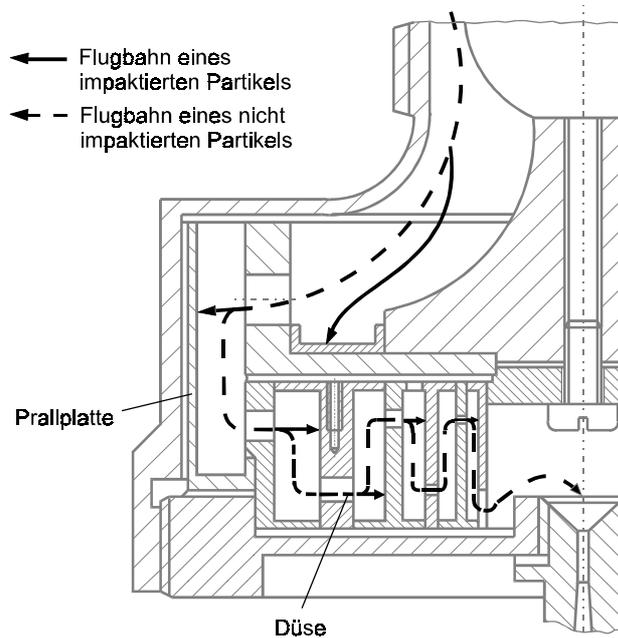


Abb. 24 Prinzip der Impaktion von Partikeln am Beispiel des RETSCH-Kaskadenimpaktors

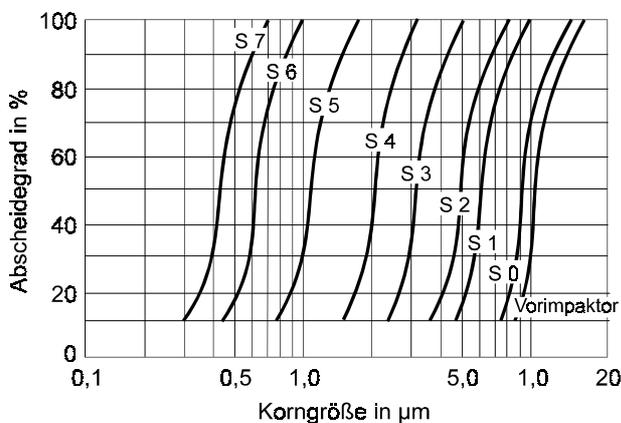


Abb. 25 Trennlinien der Impaktorstufen (S) [3]

Prallplatte geschleudert und bleiben haften (Abb. 24). Bedingt durch die zunehmende Gasgeschwindigkeit in den immer kleiner werdenden Düsen der Düsenplatten ergibt sich eine Aufteilung des emittierten Staubes in mehrere Fraktionen. Als unmittelbares Ergebnis einer Impaktormessung erhält man durch Wägung die auf den einzelnen Sammelplatten impaktierten Partikelmassen.

Um die impaktierten Partikelmassen einer Partikelgrößenklasse zuordnen zu können, ist der Abscheidegrad der einzelnen Impaktorstufen (= Wahrscheinlichkeit, mit der Partikel bestimmter Größe auf der Prallplatte impaktieren und dort haften bleiben) in Abhängigkeit von der Partikelgröße zu beschreiben. Unter der Annahme eines bestimmten Abscheidegrades ist damit jeder Impaktorstufe eine charakteristische Partikelgröße zuzuordnen. Als Maß für die Partikelgröße wird der aerodynamische Durchmesser (d_{ae}) herangezogen. Dieser ist für Partikel beliebiger Form und Dichte definiert als der Durchmesser einer Kugel mit der Dichte 1 g/cm^3 , die die gleiche Sinkgeschwindigkeit in ruhender oder laminar strömender Luft besitzt [6]. Der aerodynamische Durchmesser, bei dem eine

Abscheidewahrscheinlichkeit von 50 % (Mediane der Partikelgrößenverteilung auf der Prallplatte) besteht, ist als der Grenzpartikeldurchmesser ($d_{ae\ 50}$) definiert. Er stellt die Trenngrenze zwischen zwei impaktierten Fraktionen dar. Bei relativ steiler Trennkurve der einzelnen Impaktorstufen (Abb. 25) wird vereinfachend angenommen, dass alle Partikel mit einem Durchmesser größer bzw. gleich groß als der Grenzpartikeldurchmesser der betreffenden Impaktorstufe und kleiner als der Grenzpartikeldurchmesser der vorangegangenen Stufe abgeschieden werden. Eine detaillierte Beschreibung der hier dargestellten Zusammenhänge findet sich in VDI-Richtlinie 2066 (Teil 5) [128].

Für die Untersuchung wurde ein 7-stufiger Präzisions-Kaskadenimpaktor der Fa. Retsch (Typ PI 1, Abb. 26) ausgewählt. Bei diesem Gerät sind Düse und Prallplatte in einem sog. Systemring vereint, wobei die Bohrungen im vorangehenden Systemring die Düsen der nachfolgenden Trennstufe darstellen. Die einzelnen Trennstufen sind in der Weise angeordnet, dass das staubbeladene Abgas von oben in den Impaktor eintritt, auf eine Düsenkugel trifft und von dieser unter Abscheidung der Grobpartikel ($d_{ae} > 30\ \mu\text{m}$) in Richtung des ersten Düsenringes abgelenkt wird (Abb. 24). Das Abgas durchströmt diesen Düsenring und trifft auf den äußeren Einfassungsring des Impaktors. Von dort wird das Abgas unter Abscheidung der nächstkleineren Partikelgrößenklasse umgelenkt und strömt in einer zweiten Ebene von außen mäanderförmig durch verschiedene Systemringe nach innen. Dabei erfolgt bei jedem Ringdurchgang eine Abscheidung der für die jeweilige Trennstufe charakteristischen Partikelgrößenklasse. Partikel, die die letzte Trennstufe passieren, werden in einem dem Impaktor nachgeschalteten Endfilter

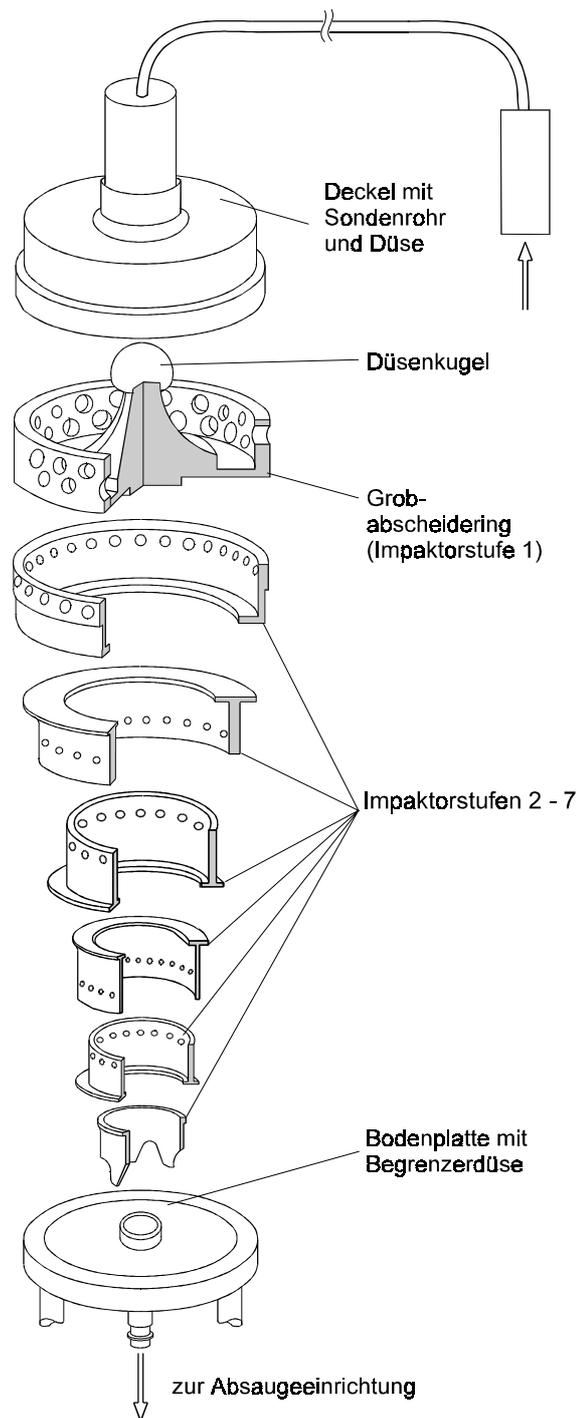


Abb. 26 Schematische Darstellung des Kaskadenimpaktors (Retsch PI 1) - Nicht dargestellt ist der nachgeschaltete Endfilter.

(Quarzfaserplanfilter, Typ Munktell MK 360, Durchmesser 110 mm, mittlere Porengröße 0,2 μm) zurückgehalten.

Um eine fehlerfreie Impaktion der Partikel zu erzielen, wurde der Kaskadenimpaktor mit einem *konstanten* Gasvolumenstrom beaufschlagt. Zur Auftrennung möglichst kleiner Partikelgrößen wurde zudem bei jeder Messung ein möglichst hoher konstanter Absaugvolumenstrom angestrebt. Der maximal absaugbare Gasvolumenstrom lag bei ca. 1,5 bis 1,7 Nm^3/h . Hier wurde eine Fraktionierung im Partikelgrößenbereich von ca. 0,4 bis 30 μm (bezogen auf d_{ae}) erzielt, wobei durch zwei Impaktorstufen eine Separierung der Partikel des Submikronbereichs ($<1 \mu\text{m}$) und durch drei Stufen eine Auftrennung der Partikel des Größenbereichs von 1 bis 10 μm erfolgte. Um Abblaseeffekte zu vermeiden, wurde eine Überschreitung des maximalen Volumenstromes durch eine am Impaktorausgang angeordnete Begrenzerdüse verhindert.

Der Kaskadenimpaktor wurde aus Platzgründen außerhalb des Abgaskanals angeordnet. Um Messfehler durch Kondensation des partikelbeladenen Abgasstromes zu vermeiden, wurden sämtliche gasberührten Bauteile vom Messstutzen bis einschließlich Impaktor auf ca. 150 °C beheizt. Die nachgeschaltete Absaugapparatur entsprach der Apparatur, die bereits bei der Partikelmassenbestimmung und bei der Dioxinprobenahme verwendet wurde (s. S. 66 ff.). Zur Absaugung eines repräsentativen Teilvolumenstromes erfolgte die Teilstromentnahme aus dem Hauptgasstrom - wie bei allen vorstehend beschriebenen Partikelmessverfahren - unter isokinetischen Bedingungen.

Die Impaktormessungen erfolgten über einen Zeitraum von 40 bis 160 min, in denen Gesamtbeladungen zwischen 50 und 120 mg erzielt wurden. Die Wägung der Impaktorplatten sowie die Vor- und Nachbehandlung des Kaskadenimpaktors wurde im Labor der Landtechnik Weihenstephan durchgeführt (vgl. Staubgehaltmessung, S. 70 ff.). Zur Abschätzung möglicher Durchgangsverluste auf dem Endfilter wurden zudem die Gesamtstaubemissionen aus den Messungen mit dem Filterkopfggerät herangezogen. Die nachfolgende Berechnung der Grenzpartikeldurchmesser $d_{ae 50}$ bzw. Trenngrenzen erfolgte nach den in der Bedienungsanleitung angegebenen Formeln (vgl. [4] [111]).

4.3.2.2 Brennstoff- und Aschemessgrößen

Bei den Brennstoff- und Ascheanalysen wurden in der vorliegenden Untersuchung folgende Parameter erfasst:

Physikalische und brenntechnische Merkmale der Brennstoffe:

- Roh- und Schüttdichte, Partikelgrößenverteilung
- Heizwert, flüchtige Bestandteile, Asche- und Wassergehalt

Elementgehalte (Brennstoff):

- C, H, O, Cl
- Pflanzennährstoffe: N, S, P, K, Ca, Mg
- Schwermetalle: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn

Elementgehalte (Aschen):

- TOC (C_{org}), Glühverlust, Cl
- Pflanzennährstoffe: N, S, P, K, Ca, Mg
- Schwermetalle: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn

Hochtoxische Verbindungen (Brennstoff und Aschen):

- PAK
- PCDD/F

Die Analysen wurden von fünf verschiedenen Labors ausgeführt (Tab. 17). Die Untersuchung auf PCDD/F und PAK erfolgte - wie bei den Abgasuntersuchungen - durch das Dioxinlabor des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, während die Analysen der Elementgehalte von der Bayerischen Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft (HVA) in Freising und dem Ingenieurbüro BIOS-Energiesysteme in Graz durchgeführt wurden. Die Analyse der zusätzlich im Brennstoff zu bestimmenden physikalischen und brenntechnischen Parameter erfolgte im Labor an der Landtechnik Weißenstephan. Die jeweils verwendeten Analyseverfahren und die Vorgehensweise bei der Aufarbeitung der Probe - sofern eine erfolgte - werden im Folgenden dargestellt.

Tab. 17 An den Analysen beteiligte Labors

Labor	Parameter
TU München, Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Vöttinger Straße 36, D-85354 Freising (Tel. 08161-714199)	<i>Brennstoff:</i> Roh- und Schüttdichte, Partikelgrößenverteilung, Heizwert, flüchtige Bestandteile, Aschegehalt, Wassergehalt <i>Aschen:</i> Glühverlust
TU München, Bayerische Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft, Alte Akademie 10, D-85354 Freising (Tel. 08161-713385)	<i>Brennstoff:</i> C, N, S, Cl, P, K, Ca, Mg, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn
TU München, Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie, Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching (Tel. 089-28913039)	<i>Brennstoff:</i> Wasserstoff
BIOS-Bioenergiesysteme, Ingenieurbüro für Forschung, Entwicklung und Optimierung nachhaltiger Technologien Sandgasse 47/13, A-8010 Graz (Tel. 0043 316-481300)	<i>Aschen:</i> TOC (C _{org}), N, S, Cl, P, K, Ca, Mg, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Dioxinlabor Wackersdorf, Werk 4, 92442 Wackersdorf ¹⁾	<i>Brennstoff/Aschen:</i> PAK, PCDD/F

¹⁾ Die PCDD/F- und PAK-Analytik erfolgt heute im Dienstgebäude Augsburg, Bürgermeister-Ulrich-Straße 160, 86179 Augsburg (Tel. 0821-90710).

Rohdichte des Brennstoffs (nur bei Pellets). Die Rohdichte (Einzeldichte) wurde nach dem Verfahren der Auftriebsmessung bestimmt. Dazu wurde ein einzelnes Pellet gewogen, an einem dünnen Draht befestigt und in ein wassergefülltes, auf einer Präzisionswaage (Auflösung 0,1 mg) stehendes Gefäß für kurze Zeit (ca. 2 bis 3 Sekunden) eingetaucht und die messbare Gewichtszunahme des Pellets, die dem Auftrieb in Wasser entspricht und Aufschluss über das Presslingsvolumen gibt, erfasst. Die Einzelpresslingsdichte (in kg/l) wurde aus dem Quotient der Pelletmasse geteilt durch die Gewichtskraftmessung in Wasser berechnet. Aus jeder einzelnen Probe wurden jeweils 20 bis 24 Presslinge nach der beschriebenen Methode analysiert.

Schüttdichte des Brennstoffs. Zur Schüttdichtebestimmung wurde ein zylindrischer Normbehälter nach ASAE-Standard [9] mit einem inneren Durchmesser von 380 mm und einer maximalen Füllhöhe von 495 mm verwendet. Der Behälter wurde mit Brennstoff befüllt, am oberen Rand glattgestrichen (nach zweimaligem Aufstoßen aus ca. 10 cm Höhe) und anschließend auf einer Laborwaage (Auflösung 1 g) gewogen. Um die Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu sichern, erfolgte eine Umrechnung der ermittelten Schüttdichtewerte auf einen einheitlichen, brennstofftypischen Wassergehalt von 15 %. Die Schüttdichtebestimmungen erfolgten jeweils am Versuchstag, wobei hierzu der Brennstoff aus dem Tagesvorratsbehälter verwendet wurde. Jede Analyse umfasste mindestens drei Einzelmessungen. Bei stärker streuenden Werten wurden bis zu sechs Einzelmessungen durchgeführt.

Partikelgrößenverteilung des Brennstoffs. Die Messung der Partikelgrößen und deren Verteilung erfolgte anhand von Siebanalysen mit einer Plansiebmaschine (Fa. Retsch, Typ KS1). Zur Trennung der Hackgutfraktionen wurden fünf kreisrunde Lochblech-Analysesiebe und ein Auffangboden mit einem Durchmesser von je 400 mm (70 mm Höhe) verwendet. Die Lochweite der Lochblech-Analysesiebe betrug 3,15; 7,1; 16 und 45 mm bei den Holzbrennstoffen sowie 3,15; 5,0; 7,1; 16 und 25 mm bei den Nicht-Holzbrennstoffen. Jede Probe (3000 g) wurde getrocknet und in Teilmengen von jeweils ca. 1000 g verarbeitet (Schwingungsfrequenz: ca. 170 min⁻¹, Siebdauer: 5 min). Jede Analyse umfasste mindestens drei Einzelmessungen. Bei stärker streuenden Messwerten, was beispielsweise bei Fichtenhackgut der Fall war, wurden dagegen bis zu zwölf Einzelmessungen durchgeführt.

Chemisch-stoffliche Brennstoffanalysen. Eine Brennstoffprobe von ca. 3 kg wurde in einer Laborschneidmühle (Fa. Retsch, Typ SM 2000; 1,5 kW) zerkleinert. Dafür waren im Regelfall zwei Durchgänge mit unterschiedlichen Siebeinsätzen (4,0 mm Quadratlochung bzw. 1,0 mm Conidurlochung) erforderlich. Zur Vermeidung eines Probenrückstands wurde die Mühle nach jedem Probendurchlauf mit einem Industriesauger gereinigt. In der vorzerkleinerten Form wurden die Proben den Analyselabors übergeben, wo sie auf die jeweils erforderliche Analysefeinheit gemahlen wurden.

Die angewandten Bestimmungsmethoden mit den jeweiligen Bestimmungsgrenzen sind in Tab. 18 zusammengestellt. Für sämtliche Analysenparameter (außer PCDD/F und PAK) wurden die Konzentrationswerte doppelt bestimmt (zwei Aufschlüsse, zwei Messungen). Bei den Elementanalysen erfolgten die Aufschlüsse nach den „VDLUFA-Methoden“ [86] mit Chemikalien in p.a.-Qualität („pro analysis“). Zur Messung der Elementgehalte wurden im Einzelnen folgende Messgeräte verwendet:

IC:	Fa. Dionex, DX 100
ICP:	Fa. Perkin Elmer, Optima 3000,
Hydrid-AAS:	Fa. Perkin Elmer, 2380
Flammen-AAS:	Fa. Perkin Elmer, 1100 B
Kaltdampf-AAS:	Fa. Perkin Elmer, FIMS
Graphitrohrofen-AAS:	Fa. Perkin Elmer, 4100 ZL
CN-Analysator:	Fa. Leco, CN-2000

Chemisch-stoffliche Ascheanalysen. Aufgrund der grobkörnigen Bestandteile der Feuerraumasche (gesinterte Ascheanteile, Schlackebrocken usw.) erfolgte eine Zerkleinerung dieser Asche in einer Laborschneidmühle (Fa. Retsch, Typ SM 2000; 1,5 kW). Es wurden - wie bei den Brennstoffen - zwei Durchgänge mit unterschiedlichen Siebeinsätzen (4,0 mm Quadratlochung bzw. 1,0 mm Konidurlochung) durchgeführt. Ein Zerkleinern bzw. Mahlen der Wärmeübertragerasche und der Kaminasche war aufgrund der bereits bestehenden hohen Feinheit nicht erforderlich. Die Aschen wurden in Kunststoffsäcke und - für die Analysen auf PCDD/F und PAK - in Braunglasflaschen gefüllt und bis zur Analyse luftdicht verschlossen.

Die bei den Ascheuntersuchungen angewandten Bestimmungsmethoden und deren Bestimmungsgrenzen sind in Tab. 19 zusammengestellt. Für sämtliche Analysenparameter (außer PCDD/F und PAK) wurden - wie bei den Brennstoffanalysen - die Konzentrationswerte doppelt bestimmt (zwei Aufschlüsse, zwei Messungen). Bei den Elementanalysen wurden Chemikalien in p.a.-Qualität verwendet („pro analysis“). Die eingesetzten Messgeräte sind nachfolgend aufgelistet:

IC:	Fa. Dionex
ICP:	Fa. Perkin Elmer, Optima 3000
Flammen-AAS:	Fa. GBC, Avanta Sigma
Kaltdampf-AAS:	Messzelle mit Spektrometer Messzelle: Eigenentwicklung, Institut für Analytische Chemie, Mikro- und Radiochemie, TU Graz Spektrometer: Fa. Perkin Elmer, PE 3030
Graphitrohrofen-AAS:	Fa Perkin Elmer, HGA 600 mit Spektrometer PC 5100
Elementaranalysator:	Fa. Heraeus, Varian und Fa. Erba EA 1108

Tab. 18 Analysemethoden und Bestimmungsgrenzen – Brennstoffuntersuchungen

Parameter	Methode	Bestimmungsgrenze ¹⁾
Heizwert	DIN 51900 Teil 3 [32] (adiabatisches Verfahren)	
flüchtige Bestandteile	DIN 51720 [29]	
Aschegehalt	DIN 51719 [28] (bei 550 °C)	
Wassergehalt	DIN 51718 [27] (Trockenschrankverfahren; bei 105 °C)	
C, H, N (N = N _{ges})	Verbrennung im Sauerstoffstrom mit nachgeschalteter gaschromatographischer Trennung mittels Elementaranalysator	
Cl (= Cl ⁻) ²⁾	<u>Aufschluss:</u> 5 g Probe + ca. 10 ml Na ₂ CO ₃ (5 %); Trocknung bei 105 °C und anschließende Veraschung (3 h bei 550 °C); Filtration mit Bidestwasser <u>Messung:</u> IC	25 mg/kg
S	<u>Aufschluss:</u> 0,25 g Probe + 5 ml HNO ₃ (65 %) + 1 ml H ₂ O ₂ (30 %); Mikrowellenaufschluss <u>Messung:</u> ICP	
P, K, Ca, Mg	<u>Aufschluss:</u> Veraschung von 5 g Probe (3 h bei 550 °C); Asche + 10 ml HCl (konzentriert); Abrauchen auf Sandbad bis Trockne (bei 240 °C); Überspülen mit ca. 5 ml HCl (10 %), ca. 20 ml heißem Reinstwasser und 5 ml HCl (konzentriert), 1 min kochen; Auffüllen mit Reinstwasser auf 250 ml und Filtration <u>Messung:</u> ICP	
As	<u>Aufschluss:</u> 1 g Probe + 1,5 g MgO + 20 ml MgNO ₃ (10 %); Trocknen auf Sandbad bei 180 °C; Veraschung (8 h bei 550 °C); Lösung in HCl (halbkonzentriert) <u>Messung:</u> Hydrid-AAS	0,1 mg/kg
Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb	<u>Aufschluss:</u> 0,25 g Probe + 5 ml HNO ₃ (65 %) + 1 ml H ₂ O ₂ (30 %); Mikrowellenaufschluss <u>Messung:</u> Graphitrohrofen-AAS	0,1 mg/kg (Cd) 0,5 mg/kg (Pb) 1,0 mg/kg (Rest)
Hg	<u>Aufschluss:</u> 0,25 g Probe + 5 ml HNO ₃ (65 %) + 1 ml H ₂ O ₂ (30 %); Mikrowellenaufschluss <u>Messung:</u> Kaltdampf-AAS	0,05 mg/kg
Cu, Zn	<u>Aufschluss:</u> 1 g Probe + 30 ml HNO ₃ /HClO ₄ /H ₂ SO ₄ (Mischungsverhältnis 40 : 5 : 2) <u>Messung:</u> Flammen-AAS	2 mg/kg
PAK	Aufarbeitung und Analyse gemäß Anhang A; Bestimmung der 16 von der U.S. EPA benannten Verbindungen sowie BNT, BghiF, BeP, PER, DbajA, ANT, COR	0,1 µg/kg pro Einzelkomp.
PCDD/F	Aufarbeitung und Analyse gemäß Anhang A, Bestimmung der tetra- bis octachlorierten Summenwerte und der 17 einzelnen 2,3,7,8-substituierten DD/DF	0,1 ng/kg pro Einzelkomp.

IC Ionenchromatographie; ICP Plasmaemissionsspektrometrie; AAS Atomabsorptionsspektrometrie

¹⁾ Element- bzw. Stoffgehalt jeweils bezogen auf die Brennstoff-Trockenmasse

²⁾ Analyse des wasserlöslichen Chlorids (anorg. Chlor). Bei naturbelassenen Biomassebrennstoffen entspricht der Chloridgehalt weitgehend dem Gesamtchlorgehalt [94].

Hinweise: Angabe der Bestimmungsgrenze nur für Parameter, die in sehr niedrigen Konzentrationen zu erwarten sind; Bestimmungsgrenzen beziehen sich auf eine Einwaage und ein Volumen der Messlösung (Verdünnung) von 2,5 g und 50 ml (As, Cu, Zn, Mn) bzw. 0,25 g und 20 ml (Cd, Cr, Co, Mo, Ni, Hg, Pb); Einwaage bei PCDD/F- und PAK-Analyse: 50-100 g

Tab. 19 Analysemethoden und Bestimmungsgrenzen – Ascheuntersuchungen

Parameter	Methode	Bestimmungsgrenze ¹⁾
Glühverlust	DIN 51719 [28] (bei 550 °C)	
TOC (= C _{org})	$C_{org} = C_{ges} - C_{anorg}$, wobei $C_{anorg} = C_{CO_2}$ C _{ges} : Coulometrische Bestimmung C _{anorg} : in Anlehnung an ÖNORM S 2023 (Verfahren nach Scheibler)	
N (= N _{ges})	Verbrennung im Sauerstoffstrom mit nachgeschalteter gaschromatographischer Trennung mittels Elementaranalysator	
Cl (= Cl ⁻) ²⁾	<u>Aufschluss</u> : Elution mit Bidestwasser im Ultraschallbad (Einwaage: ca. 1-2 g Probe) <u>Messung</u> : IC	2,0 mg/kg
S, P, Mo	<u>Aufschluss</u> : 2-stufiger Druckaufschluss mit HNO ₃ /HF/H ₃ BO ₃ (Totalaufschluss); 1. Stufe: 0,2 g Probe + 5 ml HNO ₃ (65 %) + 1,5 ml HF (45 %), Druckaufschluss bei 200 °C für 70 min, Abkühlen; 2. Stufe: Zugabe von 10 ml kaltgesättigter H ₃ BO ₃ , Druckaufschluss bei 150 °C für 15 min, Abkühlen, Auffüllen mit Reinstwasser auf 100 ml <u>Messung</u> : ICP	100 mg/kg (S) 50 mg/kg (P) 15 mg/kg (Mo)
K, Ca, Mg, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	<u>Aufschluss</u> : 2-stufiger Druckaufschluss mit HNO ₃ /HF/H ₃ BO ₃ (Totalaufschluss), s. oben <u>Messung</u> : Flammen-AAS	20 mg/kg (K) 3,0 mg/kg (Ca) 1,5 mg/kg (Mg) 2,5 mg/kg (Cd) 15 mg/kg (Cr) 5,0 mg/kg (Cu) 45 mg/kg (Ni) 50 mg/kg (Pb) 5,0 mg/kg (Zn)
Cd, Cr, Ni, Pb	<u>Aufschluss</u> : 2-stufiger Druckaufschluss mit HNO ₃ /HF/H ₃ BO ₃ (Totalaufschluss), s. oben <u>Messung</u> : Graphitrohrföfen-AAS	0,1 mg/kg (Cd) 0,25 mg/kg (Cr) 2,5 mg/kg (Ni) 1,5 mg/kg (Pb)
As, Hg	<u>Aufschluss</u> : 0,2 g Probe + 5 ml HNO ₃ (65 %), Druckaufschluss bei ca. 10 bar für 10 min in Quarzgefäßen, Abkühlen, Auffüllen mit Reinstwasser auf 50 ml <u>Messung</u> : Graphitrohrföfen-AAS (As), Kaltdampf-AAS (Hg)	6,0 mg/kg (As) 25 µg/kg (Hg)
PAK	Aufarbeitung und Analyse gemäß Anhang A; Bestimmung der 16 von der U.S. EPA benannten Verbindungen sowie BNT, BghiF, BeP, PER, DbajA, ANT, COR	0,1 µg/kg pro Einzelkomp.
PCDD/F	Aufarbeitung und Analyse gemäß Anhang A, Bestimmung der tetra- bis octachlorierten Summenwerte und der 17 2,3,7,8-substituierten DD/DF	0,1 ng/kg pro Einzelkomp.

IC Ionenchromatographie; ICP Plasmaemissionsspektrometrie; AAS Atomabsorptionsspektrometrie

¹⁾ Element- bzw. Stoffgehalt jeweils bezogen auf die Asche-Trockenmasse

²⁾ Analyse des wasserlöslichen Chlorids (anorg. Chlor). Da bei Biomasseaschen der gesamte Gehalt an messbarem Chlor als wasserlösliches Chlorid vorliegt, entspricht der Chloridgehalt auch dem Gesamtchlorgehalt [94].

Hinweise: Angabe der Bestimmungsgrenze nur für Parameter, die in sehr niedrigen Konzentrationen zu erwarten sind; Bestimmungsgrenzen beziehen sich auf eine Einwaage und ein Volumen der Messlösung (Verdünnung) von 200 mg und 100 ml bei den Schwermetallen und Pflanzennährstoffen bzw. 500 mg und 10 ml bei Cl; Einwaage bei PCDD/F- und PAK-Analyse: 50-100 g

4.4 Versuchsdurchführung und Auswertung

Im Folgenden werden die im Rahmen von Vorversuchen an der Feuerungsanlage vorgenommenen Einstellungen und baulichen Änderungen erläutert. Ferner wird die Vorgehensweise bei der Durchführung eines Verbrennungsversuchs inklusive der Brennstoff- und Ascheprobenahme und die sich an den Verbrennungsversuch anschließende Messdatenauswertung vorgestellt.

4.4.1 Anlageninbetriebnahme und Vorversuche

Der Aufbau und die Inbetriebnahme der Feuerungsanlage erfolgten im Oktober 1996. In einer etwa dreiwöchigen Vorversuchsphase wurde die Feuerungsanlage auf die zu untersuchenden Brennstoffarten und deren Aufbereitungsformen eingestellt (vgl. Anhang D), wobei stets ein minimaler CO-Gehalt bei größtmöglichem CO₂-Gehalt im Abgas angestrebt wurde. Dies erfolgte im Wesentlichen über die Stellgrößen

- Takt- und Pausenzeit der Zufuhrschnecke,
- Drehzahl des Schneckenmotors,
- Drehzahl der beiden Druckgebläse und
- Lambda-Sollwert.

Trotz der vorgenommenen Anlageneinstellung kam es bei den Vorversuchen mit den Nicht-Holzbrennstoffen zu einer verstärkten Schlackebildung im Glutbett, wodurch der Anlagenbetrieb erheblich gestört wurde. Zur Verringerung der Verschlackungen wurde die Ascheverweilzeit im Glutbett bei diesen Brennstoffen herabgesetzt. Dies erfolgte zum einen durch eine Reduzierung der Ascheschieber-Taktfrequenz (von 6-Stunden-Takt auf 10-Minuten-Takt). Zum anderen wurde die Ascheklappe, die zur Verlängerung des Brennmuldenbodens über dem Aschekasten eingelegt war, um die Hälfte verkürzt, wodurch die Asche eine kleinere Wegstrecke bis zum Herabfallen in den Aschekasten zurückzulegen hatte.

Die für Fichtenhackgut im lufttrockenen Zustand gefundenen Einstellungen erwiesen sich auch für Fichtenholz mit niedrigeren und höheren Wassergehalten als optimal. Mit diesen Einstellungen konnte auch ein Schwachlastbetrieb durchgeführt werden. Die Feuerungsanlage war hier jeweils in der Lage, sich selbsttätig auf einen minimalen CO-Gehalt im Abgas einzuregeln.

Bauliche Änderungen an der Feuerungsanlage. Um den Wärmeübertragerbereich im Rahmen der Ascheprobenahme (vgl. Kap. 4.4.3) vollständig Entaschen zu können, waren beide Enden des liegenden Rohrwärmetauschers freizulegen. Am rückseitigen Ende musste dafür eine den Rohrwärmetauscher abdeckende und an diesem gasdicht ver-

schraubte Rückwand demontiert werden. Das jeweilige Montieren und Demontieren der Rückwand führte bereits nach wenigen Entaschungen während der Vorversuche dazu, dass eine Gasdichtheit zwischen der Rückwand und dem Rohrwärmetauscher nicht mehr hergestellt werden konnte, so dass aufgrund in den Rohrwärmetauscher einströmender Falschluff das Brennverhalten der Anlage nachteilig beeinflusst wurde. Um eine Falschluffeinströmung über die Rückwand im weiteren Verlauf der Versuche zu vermeiden, wurden die Verschraubungen verstärkt und zusätzliche Dichtungsbänder an der Rückwand angebracht. Dadurch konnte an der Rückwand die ursprüngliche wärmeisolierende Verkleidung nicht mehr angebracht werden, so dass sich aufgrund der fehlenden Rückwandverkleidung erhöhte Wärmeverluste durch Wärmestrahlung über die Oberfläche der Rückwand ergaben (vgl. Kap. 6.5).

4.4.2 Durchführung der Verbrennungsversuche

Im Anschluss an die Vorversuche wurden zwischen November 1996 und März 1997 die Hauptversuche durchgeführt. Zur Erzielung vergleichbarer Versuchsbedingungen wurde angestrebt, den Versuchsablauf während der gesamten Anlagenbetriebszeit, d.h. vom Anheizen bis zum Abschalten, gleich zu halten. Zu Versuchsbeginn war die gesamte Feuerungsanlage stets gereinigt und auf Raumtemperatur (ca. 18 °C) abgekühlt.

Anheizen und Beharrungszustand. Nach dem Befüllen des Tagesvorratsbehälters wurde die Feuerungsanlage eingeschaltet und dadurch automatisch das elektronische Zündprogramm gestartet. Das Programm leitete die Zündung ein, sobald der Brennstoff einen bestimmten Zündbereich im Feuerraum erreichte (vgl. Abb. 18). In dieser Phase des Anheizens erfolgte keine Kaltwassereinspeisung in den Heizkreislauf (vgl. Kap. 4.3.1, S. 63). Sie wurde erst ab einer Kesselwassertemperatur von ca. 70 °C begonnen. Bei Erreichen dieses Kesselwassertemperaturwertes wurde die Menge des zugeführten Kaltwassers so bemessen, dass die Feuerungsanlage im Beharrungszustand die für den Versuch geforderte Wärmeleistung bzw. Heizlast erreichte. Die Vorlaufwassertemperatur lag - wie gemäß der DIN 4702 Teil 2 [25] vorgegeben - im Mittel zwischen 80 und 90 °C und die Temperaturdifferenz zwischen Vorlauf- und Rücklaufwasser zwischen 10 und 25 K. Der Beharrungszustand war erreicht, wenn die Verbrennungstemperaturen und die Emissionsgrößen (hier die kontinuierlich erfassten Emissionsgrößen) bei annähernd konstanten Werten lagen. Dieser Zustand war nach einer Betriebszeit von etwa einer Stunde erreicht.

Durchführung der Messungen. Nach einer Betriebszeit im Beharrungszustand von mindestens einer halben Stunde wurde mit der Messwertaufzeichnung der kontinuierlich erfassten Größen und mit den Abgasprobenahmen begonnen. Die Gesamtdauer der Messungen richtete sich hierbei nach der Anzahl und der Dauer der Dioxinprobenahmen. Um eine ausreichende Anreicherung der zu bestimmenden Stoffe (PCDD/F, PCBz,

PCPh und PAK) in der Probenahmeapparatur zu erzielen, erfolgte die Probenahme über einen Zeitraum von etwa 4 Stunden. Zeitgleich erfolgte eine Abgasprobenahme zur Bestimmung der HCl-Emission. Bei den Verbrennungsversuchen mit Holzbrennstoffen erfolgte über den 4-stündigen Dioxinprobenahme-Zeitraum nur eine einzige HCl-Probenahme, um aufgrund des sehr geringen Chlorgehalts im Brennstoff (vgl. Tab. 3, S. 7) ausreichend Chlorid in den Absorptionslösungen anreichern zu können. Bei den Verbrennungsversuchen mit den Nicht-Holzbrennstoffen war - aufgrund des höheren Chlorgehalts - eine kürzere Probenahmezeit notwendig, um eine ungewollte vorzeitige Sättigung der Absorptionslösungen zu vermeiden. Bei den Nicht-Holzbrennstoffen wurden daher vier „HCl-Probenahmen“ während des 4-stündigen Zeitraums der Dioxinprobenahme durchgeführt.

Zeitgleich mit der Erfassung der Messgrößen PCDD/F, PCBz, PCPh und PAK erfolgte eine Erfassung des Staubes. Hierzu wurden zwei bis vier Staubmessungen während des Dioxinprobenahme-Zeitraums durchgeführt. Der Zeitraum der Staubmessungen bzw. der Abgasprobenahmen zur Staubmessung richtete sich in erster Linie nach dem Sättigungsgrad der im Partikel-Rückhaltesystem eingesetzten Quarzwatte und variierte zwischen 30 und 60 min. Bei den Versuchsvarianten, die eine Bestimmung der Schwermetallgehalte vorsahen, erfolgten zwei Staubprobenahmen mit nachgeschalteter Absorptionsstufe. Als Absorptionslösung wurde abwechselnd schwefelsaures Kaliumpermanganat und Königswasser verwendet. Zusätzlich erfolgte eine Probenahme mit dem Kaskadenimpaktor, wenn die Versuchsvariante eine Analyse der Partikelgrößenverteilung vorsah. Die Probenahmedauer variierte hier zwischen 40 und 160 min.

Nach Abschluss des ersten 4-stündigen Messdurchgangs folgte - zur Versuchswiederholung - ein zweiter 4-stündiger Messdurchgang. Sofern ein zweiter Versuchstag zu einer Variante durchzuführen war, wurde aus Kostengründen an diesem nur ein Messdurchgang durchgeführt (vgl. Kap. 4.5).

Abschalten und Ausbrennen. Nach Beenden der letzten Probenahme wurde die Messwertaufzeichnung beendet und der Brennstoffaustrag aus dem Tagesvorratsbehälter abgeschaltet. Die Feuerungsanlage wurde jedoch noch solange betrieben, bis der in der Zuführschnecke befindliche Restbrennstoff verbrannt war und die letzten Flammen im Feuerraum erloschen waren. Insgesamt betrug die Betriebszeit der Feuerungsanlage während eines Verbrennungsversuches bzw. Versuchstages rund 14 bis 16 Stunden.

4.4.3 Brennstoff- und Ascheprobenahme

Zu Beginn eines Versuchstags wurde eine Brennstoffprobe (mindestens 8 kg) aus der für den Verbrennungsversuch vorgesehenen Brennstoffcharge entnommen. Die Probenahme erfolgte aus dem Tagesvorratsbehälter der Feuerungsanlage und umfasste mindes-

tens 10 Einzel-Brennstoffproben. Die gesamte gesammelte Probenmenge wurde bei 105 °C getrocknet, in Kunststoffsäcke gefüllt und bis zur Analyse luftdicht verschlossen (vgl. Kap. 4.3.2). Ferner erfolgte während des Verbrennungsversuches eine stündliche Entnahme weiterer Brennstoffproben (jeweils etwa 200 g), die einer Wassergehaltsbestimmung zugeführt wurden.

Die Ascheprobe wurde an der ausgekühlten Feuerungsanlage durchgeführt (ca. 12 h nach der Abschaltung). Hierzu wurde die gesamte in der Feuerungsanlage angefallene Asche, getrennt nach Feuerraum und Wärmeübertrager, mit einem Industriesauger (WAP XL, 1 kW, 38 l Volumen) entnommen. Vor der Entaschung des Wärmeübertragers erfolgte eine mechanische Reinigung der Wärmetauscherrohre mit einer Bürste, um die an den Wärmetauscherwandungen haftenden Aschen mitzuerfassen. Im Anschluss an die Entaschung wurden die aus dem Feuerraum gewonnene Ascheprobe und die in den Aschekasten während des Anlagenbetriebs abgeschiedene Asche zu einer (Gesamt-)Feuerraumascheprobe vereinigt. Neben der Probenahme aus der Feuerungsanlage erfolgte auch eine Ascheprobe aus dem Kamin. Die Ascheprobe wurde dort durch Entaschen des horizontalen Teilstücks der Abgasmessstrecke (vgl. Kap. 4.3.1) gewonnen. Die gesammelten Proben wurden in Kunststoffsäcke und Braunglasflaschen gefüllt und bis zur Analyse luftdicht verschlossen.

4.4.4 Versuchsauswertung

Zur Auswertung und Verrechnung der Mess- und Analysedaten wurde das an der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik entwickelte Makropaket FMDA 3.0 zusammen mit der Tabellenkalkulationssoftware Microsoft Excel 5.0 verwendet. Im Folgenden werden die wesentlichen Auswertungsschritte erläutert (vgl. hierzu auch LAUNHARDT et al. [71]).

Bestimmung der Schadstoffemissionen. In einem ersten Auswertungsschritt wurden die im feuchten Abgas bestimmten und als Minutenmittelwerte vorliegenden Gesamt-C-Gehalte auf Gehalte des trockenen Abgasvolumen umgerechnet. Hierzu wurde jeder Gesamt-C-Minutenmittelwert mit dem Wassergehalts-Minutenmittelwert (f) des jeweiligen Minutenmessintervalls und der Normdichte von Wasserdampf ($k_{\text{H}_2\text{O}}$) nach Formel (11) verrechnet, wobei $k_{\text{H}_2\text{O}} = 0,804 \text{ kg/Nm}^3$ gesetzt wurde.

$$\text{Gesamt}\&\text{C}_{\text{trocken}} = \text{Gesamt}\&\text{C}_{\text{feucht}} \cdot C \left(1 - \frac{f}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (11)$$

Für sämtliche kontinuierlich gemessenen Emissions-Minutenmittelwerte (O_2 , CO , Gesamt- $\text{C}_{\text{trocken}}$, NO , NO_x) wurde anschließend jeweils ein Gesamt-Mittelwert über den Zeitraum der Dioxinprobenahme berechnet. Weiterhin erfolgte eine Umrechnung der als Volumenanteil gemessenen Emissionswerte auf Massenkonzentrationswerte (mg/Nm^3)

gemäß Formel (12), wobei die in Tab. 20 angegebenen Gasdichten für die jeweiligen Emissionsgrößen verwendet wurden:

$$\text{Massenkonzentration} = \text{Volumenanteil} \cdot C \cdot k \quad (12)$$

Tab. 20 Normkubikmetergewichte (Gasdichten) der kontinuierlich erfassten Emissionsgrößen

Parameter	k (kg/Nm ³)	Einheit der Berechnungsgröße
CO	1,251	mg/Nm ³
Gesamt-C	1,607	mg/Nm ³
NO _x	2,053 ¹⁾	mg NO ₂ /Nm ³
NO	2,053 ¹⁾	mg NO ₂ /Nm ³

¹⁾ Gasdichte von NO₂

Bei der Auswertung der diskontinuierlich erfassten Messgrößen wurde in einem ersten Auswertungsschritt das während einer Abgasprobenahme abgesaugte Teilgas-Normvolumen bestimmt. Dazu wurde das bei der Probenahme gemessene Gasvolumen mit den jeweils gemessenen Temperatur- und Druckdaten des Teilgasstromes verrechnet. Mit dem Teilgas-Normvolumen wurde in einem anschließenden Auswertungsschritt die im Labor bestimmte Schadstoffmenge der zugehörigen Abgasprobe in eine Massenkonzentration (z.B. mg/Nm³) umgerechnet. Sofern mehrere HCl- und Staub-Probenahmen während der 4-stündigen Dioxinprobenahme durchgeführt worden waren, wurde ein zeitgewichteter Gesamtmittelwert aus den Einzelprobenahmen bestimmt, so dass auch für diese Messgrößen ein Mittelwert über den Bezugszeitraum der Dioxinprobenahme vorlag.

Schließlich wurden die Gesamt-Mittelwerte (E) aller Schadstoffemissionsgrößen auf einen gleichen Sauerstoffgehalt im Abgasvolumen von 13 % gemäß der folgenden Formel umgerechnet:

$$E_{\text{O}_2\&\text{bez.}} = E \cdot C \cdot \frac{21\&\text{O}_2, \text{Bezugswert}}{21\&\text{O}_2, \text{Messwert}} \quad (13)$$

Am Ende einer Auswertung waren sämtliche Emissionswerte einheitlich auf Massenkonzentrationen bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand ($p_N = 1013,15 \text{ hPa}$ und $h_N = 273,15 \text{ K}$) und 13 % O₂-Gehalt umgerechnet.

Die Ausgabe der Ergebnisse erfolgte tabellarisch in formatierten Datenblättern. Darin wurden die NO_x - und die NO-Emissionen als NO_2 -Werte ausgewiesen. Ferner wurden darin die PCPh-Emissionen als Summenwert der Mono- bis Pentachlorphenole, die PCBz-Emissionen als Summenwert der Di- bis Hexachlorbenzole, die PAK-Emissionen als Summenwert der 16 „U.S. EPA-Verbindungen“ und die PCDD/PCDF-Emissionen als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS (vgl. Kap. 2.3.3.2) angegeben.

Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des Staubes. Aus den bei einer Impaktormessung für jede Impaktorstufe ermittelten Staubmassen (m) und Trenngrenzen (Grenzpartikeldurchmesser d_{ae50}) wurden im Zuge der weiteren Auswertung die folgenden Größen berechnet (vgl. [33] [128]):

- relativer Massenanteil (m/m_{ges})
- relativer Massenanteil bezogen auf die Partikelgrößenintervallbreite ($(m/m_{\text{ges}})/d_{ae50}$)
- Durchgangssumme (Massenverteilungssumme)

Mit den relativen Massenanteilen (m/m_{ges}) erfolgte eine graphische Darstellung der Partikelgrößenverteilung in einem einfachen Säulendiagramm (z.B. Abb. 36-A, S. 111). Darin wurden die relativen Massenanteile der einzelnen Partikelgrößenklassen - nach der Partikelgröße geordnet - als nebeneinanderliegende Säulen ohne Skalierung der Partikelgrößen auf der Abszisse dargestellt.

Mit den auf die Partikelgrößenintervallbreite bezogenen Massenanteilen ($(m/m_{\text{ges}})/d_{ae50}$) erfolgte eine graphische Darstellung der Partikelgrößenverteilung in einem Histogramm (z.B. Abb. 35, S. 110). Bei einer Histogramm-Darstellung wird üblicherweise nur der Massenanteil der einzelnen Partikelgrößenklassen dargestellt. Er wird durch Rechtecke repräsentiert, deren Flächen über den verschiedenen Intervallen zu den Massenanteilen in diesen Intervallen proportional sind („Prinzip der Flächentreue“) [99]. Dieses Prinzip setzt jedoch gleiche Klassenbreiten der Partikelgrößenklassen voraus. Da der in dieser Arbeit verwendete Kaskadenimpaktor bauartbedingt unterschiedliche Klassenbreiten lieferte, wurde die Klassenbreitengleichheit durch die bereits vorstehend erwähnte Normierung der Massenanteile auf die Klassenbreite des jeweiligen Partikelgrößenintervalls (d_{ae50}) hergestellt. Auf diese Weise war es möglich, mehrere Massenverteilungen mit zueinander unterschiedlichen Partikelgrößenintervallen in einem Histogramm darzustellen. Zur übersichtlichen und klaren Darstellung von mehreren Verteilungen wurde - anstelle des Histogrammbalkens - die jeweilige Verteilungskurve (Verteilungsdichtefunktion) in den Histogrammen angegeben, die aus dem Verbinden der Klassenmitten gebildet wurde.

Da bei Impaktormessungen die untere Grenze der kleinsten Partikelgrößenklasse nicht erfassbar ist, erfolgt deren Bestimmung im Allgemeinen durch Schätzung. In der vorliegenden Arbeit wurde diese untere Grenze mit $d_{ae50} = 0 : m$ festgelegt.

Mit den Durchgangssummen erfolgte eine graphische Darstellung der Partikelgrößenverteilung in einem Verteilungssummen-Diagramm (z.B. Abb. 34, S. 109). Die Durchgangssumme eines Partikelgrößenintervalls wurde bestimmt, indem die auf den Impaktorstufen abgeschiedenen Partikelmassenanteile m/m_{ges} schrittweise - beim kleinsten Partikelgrößenintervall beginnend - bis zum betrachteten Partikelgrößenintervall addiert wurden. Durch Verbinden der einzelnen Wertepaare, die sich aus der jeweiligen Durchgangssumme eines Partikelgrößenintervalls und dem Grenzpartikeldurchmesser d_{ae50} dieses Partikelgrößenintervalls gebildet wurden, ergab sich eine Durchgangssummenkurve (Durchgangssummenfunktion). In der vorliegenden Arbeit wurde diese Kurve iterativ bestimmt. Hierfür wurde als Wertepaar für die kleinste Partikelgrößenklasse folgende Annahme getroffen: $d_{ae50} = 0 : m$ bei Durchgangssumme = 0 %.

Bestimmung der Wärmeleistung und -verluste sowie des Wirkungsgrades. Dazu wurden in einer ersten Auswertung die bei der Messung gewonnenen Minutenmittelwerte der Abgas- und Raumtemperatur, der Vor- und Rücklaufwassertemperatur, des Kühlwasserstroms sowie des O_2 -Gehalts jeweils über einen weitgehend gleichen mindestens 2-stündigen Auswertungszeitraum gemittelt. Ferner wurde der Brennstoffdurchsatz für diesen Zeitraum bestimmt. Mit den Mittelwerten und dem Brennstoffdurchsatz sowie mit den ermittelten Daten zum Versuchsbrennstoff wurden in einem zweiten Auswertungsabschnitt folgende Größen nach den Berechnungsvorgaben der DIN 4702 Teil 2 [25] bestimmt (vgl. hierzu Kap. 2.5.1):

- Feuerungsleistung
- Kesselleistung
- Verlust durch freie Wärme der Abgase
- Verlust durch unvollkommene Verbrennung
- Verlust durch Brennbares im Verbrennungsrückstand
- feuerungstechnischer Wirkungsgrad (nach indirekter Methode)
- Kesselwirkungsgrad (nach direkter Methode)

Die Ergebnisse der Berechnungen wurden tabellarisch in entsprechend formatierten Datenblättern ausgegeben.

4.5 Versuchsprogramm

Kombination der Einflussgrößen (Versuchsvarianten). Zur Lösung der dieser Arbeit zugrunde liegenden Aufgaben (vgl. Kap. 3) wurde ein Versuchsprogramm zusammengestellt, bei dem in insgesamt 13 Versuchsvarianten unterschiedliche Brennstoffarten, in unterschiedlichen Aufbereitungsformen und verschiedenen Wassergehalten bei unterschiedlichen Heizlasten der Feuerungsanlage untersucht wurden. Eine Übersicht über die jeweils durchgeführten Versuchsvarianten bzw. über die Kombinationen der Einflussgrößen (Brennstoffart, Aufbereitungsform, Wassergehalt, Heizlast) gibt Abb. 27.

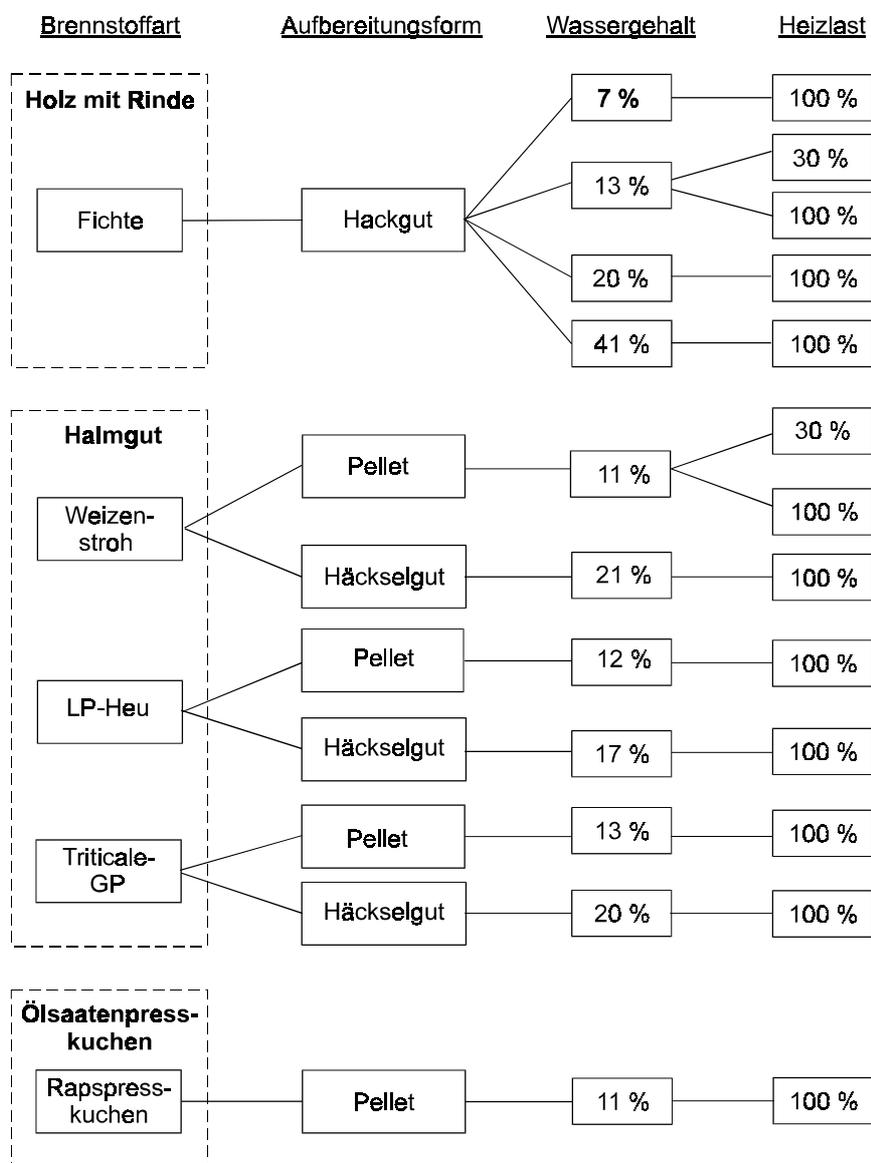


Abb. 27 Übersicht über die jeweilige Kombination der untersuchten Brennstoffmerkmale (Art, Aufbereitungsform, Wassergehalt) und Heizlaststufe im Verbrennungsversuch - Bei Fichtenholz wurden die Brennstoff-Wassergehalte gezielt abgestuft. Bei den Halmgütern und beim Rapspresskuchen erfolgte keine gezielte Einstellung der Brennstoff-Wassergehalte; die Wassergehaltswerte wurden hier beispielsweise vom Aufbereitungsverfahren hervorgerufen.

Als Brennstoffarten wurden die drei in der Oberpfalz geernteten Halmgüter (Weizenstroh, Landschaftspflegeheu und Triticale-Ganzpflanze), der Rapspresskuchen aus der Weihenstephaner Pflanzenölgewinnungsanlage sowie das aus dem Ostallgäu stammende Fichtenwaldholz betrachtet (vgl. Kap. 4.2). Diese wurden jeweils in einer für sie typischen Aufbereitungsform (Hackgut bzw. Pellet) und mit einem für die jeweilige Aufbereitungsform typischen Wassergehalt (ca. 12 % bzw. ca. 20 %) bei 100 % Heizlast der Feuerungsanlage untersucht. Für die Bewertung möglicher Effekte durch die Aufbereitungsform wurden bei den Halmgutbrennstoffen zusätzlich auch die als Häckselgut bereitgestellten Brennstoffe betrachtet, so dass zu jeder Versuchsvariante mit pelletiertem Halmgut eine entsprechende Versuchsvariante mit gehäckseltem Halmgut untersucht wurde. Für die Bewertung möglicher Effekte durch den Wassergehalt des Brennstoffs wurde das Fichthackgut in insgesamt vier Versuchsvarianten mit gezielt abgestuften Wassergehalten (7, 13, 20 und 41 %) bei jeweils 100 % Heizlast verbrannt. Die Auswahl des kleinsten und größten Wassergehaltswertes orientierte sich dabei an den vom Hersteller vorgegebenen Wassergehaltsgrenzen der Feuerungsanlage. Für die Untersuchung des Heizlasteinflusses wurde die Feuerungsanlage zusätzlich zur Nennwärmeleistung (100 % Heizlast) bei der kleinsten Dauerwärmeleistung (30 % Heizlast) gemessen. Damit war der gesamte Wärmeleistungsbereich der Feuerungsanlage abgedeckt. Der Heizlasteinfluss wurde sowohl für Holz als auch für Halmgut untersucht.

Anzahl und Zuordnung der Messungen. Um den hohen Kosten- und Zeitaufwand für die Vielzahl der zu erfassenden Parameter in Grenzen zu halten, wurden einige der Parameter lediglich stichprobenartig untersucht. Hiervon betroffen waren vor allem die PCBz, PCPh und Schwermetalle. Durchgehend gemessen wurden hingegen die Emissionen von CO, Staub, Gesamt-C, NO_x, HCl, PCDD/F und PAK, die Partikelgrößenverteilung des Staubes und der Wirkungsgrad. Diese Parameter wurden - wenn möglich - mit mindestens zwei Einzelmessungen pro Versuchsvariante erfasst. Tab. 21 gibt eine Übersicht über die insgesamt erfolgten Messungen.

Tab. 21 Anzahl und Zuordnung der Emissions- und Wirkungsgrad(0)-Messungen

Brennstoffart	Versuchsvariante			Anzahl Einzelmessungen für				
	Aufbereitung	Wasser- gehalt %	Heiz- last %	CO, Staub, Ges.-C, NO _x , HCl, PAK, PCDD/F, O	PCBz	PCPh	Schwer- metalle ¹⁾	Partikel- größen- verteilung
Fichte	gehackt	7	100	2	–	1	–	2
Fichte	gehackt	13	100	1	1	1	1*	1
Fichte	gehackt	13	30	2	–	–	–	1
Fichte	gehackt	20	100	2	–	1	–	2
Fichte	gehackt	41	100	2	–	–	–	1
Weizenstroh	pelletiert	11	30	1	–	1	1	1
Weizenstroh	pelletiert	11	100	3	1	2	1*	2
Weizenstroh	gehäckselt	21	100	2	1	1	1	2
LP-Heu	pelletiert	12	100	2	1	1	–	1
LP-Heu	gehäckselt	17	100	2	1	1	1*	1
Triticale-GP	pelletiert	13	100	2	–	1	–	2
Triticale-GP	gehäckselt	20	100	3	–	2	1	1
Rapspress- kuchen	pelletiert	11	100	2	–	2	–	2
<i>Summe Einzelmessungen</i>				26	5	14	6	19

¹⁾ As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn; Hg (nur bei mit * gekennzeichneten Messungen)

Auch bei den Parametern, die in den Aschen zu messen waren, erfolgte zum Teil nur eine stichprobenartige Erfassung. Hiervon betroffen waren die Pflanzennährelemente, die nur in der Feuerraumasche vollzählig analysiert wurden. Die Aschen aus dem Feuerraum bildeten den Schwerpunkt der Ascheuntersuchungen. Sämtliche gewonnenen Feuerraumasche-Proben wurden durchgehend auf PCDD/F und PAK analysiert. Darüber hinaus erfolgte bei 9 von 13 Feuerraumasche-Proben eine Analyse auf Pflanzennährstoffe, Schwermetalle, TOC, Glühverlust und Chlor. Bei den Kaminaschen kamen aufgrund ihres sehr geringen Mengenanfalls lediglich Mischproben aus mehreren, von ähnlichen Versuchsvarianten gewonnenen Einzelproben zur Analyse. Eine Übersicht über die durchgeführten Ascheanalysen gibt Tab. 22.

Tab. 22 Anzahl und Zuordnung der Messungen in den Aschen, jeweils unterschieden nach Analysen auf Elemente, PCDD/F und PAK

Versuchsvariante				Anzahl analysierter Ascheproben aus				
Brennstoffart	Aufbereitung	Wassergehalt %	Heizlast %	Feuerraum		WT ¹⁾	Kamin	
				Elemente ²⁾	PCDD/F PAK	Elemente ³⁾	PCDD/F PAK	Elemente ⁴⁾
Fichte	gehackt	7	100	–	1	–	–	–
Fichte	gehackt	13	100	–	1	–	1, a	1, a
Fichte	gehackt	13	30	–	1	–	–	–
Fichte	gehackt	20	100	1	1	1	1, a	1, a
Fichte	gehackt	41	100	–	1	–	–	–
Weizenstroh	pelletiert	11	30	–	1	–	–	–
Weizenstroh	pelletiert	11	100	1	1	1	1, b	1, b
Weizenstroh	gehäckselt	21	100	1	1	1	1, b	1, b
LP-Heu	pelletiert	12	100	–	1	–	1, c	1, c
LP-Heu	gehäckselt	17	100	1	1	1	1, c	1, c
Triticale-GP	pelletiert	13	100	1 ⁵⁾	1	–	–	1, d
Triticale-GP	gehäckselt	20	100	1	1	1	–	1, d
Rapspresskuchen	pelletiert	11	100	1	1	1 ⁶⁾	–	–
<i>Summe analysierter Ascheproben</i>				7	13	6	3	4

Mit a bis d gekennzeichnete Kaminproben sind Mischproben aus mehreren Versuchsvarianten. Proben gleicher Kennzeichnung bilden eine Mischprobe.

¹⁾ WT = Wärmeübertrager

²⁾ TOC, Glühverlust, Cl, Pflanzennährstoffe (N, S, P, K, Ca, Mg), Schwermetalle (As, Cd, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, Zn)

³⁾ TOC, Glühverlust, Cl, Pflanzennährstoffe (nur N und S), Schwermetalle (wie 2), zusätzlich Hg)

⁴⁾ TOC, Glühverlust, Cl, Schwermetalle (wie 2), zusätzlich Hg)

⁵⁾ TOC, Glühverlust, Cl

⁶⁾ nur Cl

5 Vergleich der Versuchsbrennstoffe

5.1 Physikalische Merkmale

Die Ergebnisse der Dichte- und Partikelgrößenbestimmungen sind in Tab. 23 zusammenfassend dargestellt. In Bezug auf die Schüttdichte der Brennstoffe wird deutlich, dass diese im Wesentlichen durch die Aufbereitungsform beeinflusst wurde. So wiesen die pelletierten Halmgutbrennstoffe rund 4- bis 7-mal höhere Schüttdichtewerte in der Trockenmasse auf als die unpelletierten, gehäckselten Halmgutbrennstoffe. Die Schüttdichteunterschiede, die sich - bei jeweils gleicher Aufbereitungsform - durch die Brennstoffart (Stroh, Heu Ganzpflanze) ergaben, waren dabei durchweg gering. Zum Zeitpunkt des Verbrennungsversuches lagen die Schüttdichten der jeweils eingesetzten Brennstoffe bei Feuchtmassewerten zwischen 81 kg FM/m³ (Weizenstrohhäckselgut) und 580 kg FM/m³ (Rapspresskuchen). Relativ einheitlich waren die bei den Halmgutpellets zusätzlich gemessenen Rohdichten, die durchweg über 1,0 g TM/cm³ lagen.

In Bezug auf die Partikelgrößenverteilung der Brennstoffe wurden - wie bereits bei den Dichten - ebenfalls Unterschiede zwischen den Aufbereitungsformen sichtbar. Hier wiesen die gehäckselten Brennstoffe einen deutlich höheren Anteil an kleineren Partikeln auf als die vergleichbaren Pellets. Das zeigt sich besonders an der kleinsten gemesse-

Tab. 23 Dichte und Partikelgröße der Brennstoffe zum Zeitpunkt der Emissionsmessungen

Brennstoff	Aufbereitung	Schüttdichte ¹⁾		Rohdichte g TM/cm ³	Partikelgrößenverteilung Massenanteile in % TM		
		kg TM/m ³	kg FM/m ³		Partikelgrößenklasse		
					0-3 mm	>3-16 mm	>16 mm
Fichte	gehackt	163	175-276	n.b.	4,5	75,2	20,3
Weizenstroh	pelletiert	495	556	1,18	1,1	20,4	78,5
Weizenstroh	gehäckselnt	64	81	n.b.	18,9	80,7	0,4
LP-Heu	pelletiert	489	556	1,12	4,4	26,9	68,7
LP-Heu	gehäckselnt	75	91	n.b.	53,2	46,2	0,6
Triticale-GP	pelletiert	443	509	1,05	1,3	18,8	79,9
Triticale-GP	gehäckselnt	98	123	n.b.	27,9	71,8	0,3
Rapspresskuchen	pelletiert	516	580	n.b.	13,4	85,9	0,7

n.b. nicht bestimmt

¹⁾ Feuchtmasse (FM) zum Zeitpunkt des Verbrennungsversuches; Fichtenhackgut: 175 kg FM/m³ bei einem Wassergehalt (w) von 7 %, 276 kg FM/m³ bei w = 41 %

nen Partikelgrößenklasse (0 bis 3 mm). Während beim Häckselgut ca. 33 % (Mittelwert über die drei Häckselgutbrennstoffe) der Gesamtmasse in dieser Partikelgrößenklasse lag, betrug der Anteil bei den Halmgutpellets nur etwa 2 %. Einen höheren Anteil an kleineren Partikeln als die Halmgutpellets wiesen die Rapspresskuchenpellets auf, was hauptsächlich auf die insgesamt geringen Abmessungen dieser Pellets zurückzuführen ist (vgl. Kap. 4.2).

5.2 Chemisch-stoffliche Merkmale

Einen Überblick über die chemisch-stofflichen Eigenschaften der bereitgestellten Versuchsbrennstoffe geben Tab. 24 bis Tab. 26. Die analysierten Elementgehalte lassen eine Reihe von Unterschieden zwischen den eingesetzten Brennstoffarten erkennen, von denen nachfolgend die wichtigsten zusammengefasst sind:

- Der *Heizwert* lag bei den Halmgutbrennstoffen im Mittel um 1,85 MJ/kg niedriger (-10 %) und beim Rapspresskuchen um 2,65 MJ/kg höher (+14 %) als beim Holz. Die Änderungen im Heizwert gehen einher mit den Änderungen im Kohlenstoffgehalt.
- Der *Gehalt an flüchtigen Bestandteilen* war bei den Halmgutbrennstoffen im Mittel um 5,8 Prozentpunkte und beim Rapspresskuchen um 3,8 Prozentpunkte niedriger als bei den Holzbrennstoffen.
- Der *Aschegehalt* lag bei den Halmgutbrennstoffen und beim Rapspresskuchen durchweg deutlich höher als beim Holz. Die gemessenen Werte lagen hier im Mittel um das 3,4fache (Halmgut) bzw. 6fache (Rapspresskuchen) über denen des Fichtenhackguts.
- Auch die *Stickstoff- und Schwefelgehalte* lagen bei den Halmgutbrennstoffen und beim Rapspresskuchen durchweg deutlich höher als beim Holz. Gegenüber dem Fichtenhackgut waren die Werte beim Halmgut rund 7fach (Stickstoff) bzw. 13fach (Schwefel) höher; beim Rapspresskuchen wurden mehr als 30fach höhere Konzentrationen festgestellt.
- Wie bei den Gehalten an Asche, Stickstoff und Schwefel lagen auch die *Chlorgehalte* bei den Halmgutbrennstoffen und beim Rapspresskuchen höher als bei den Holzbrennstoffen. Die höchsten Chlorwerte wurden bei den Halmgutbrennstoffen gemessen, die um das 39fache (bezogen auf den Gruppenmittelwert) über dem Chlorwert des Fichtenholzes lagen.
- Die Halmgutbrennstoffe und der Rapspresskuchen wiesen gegenüber dem Holz auch höhere Gehalte an *Phosphor, Kalium, Calcium* und *Magnesium* auf, wobei diese Elementgehalte im Rapspresskuchen insgesamt am höchsten konzentriert vorlagen. Bei Kalium und Phosphor lagen die beim Rapspresskuchen gemessenen Werte so hoch, dass sie noch um das 2fache (Kalium) bzw. 6fache (Phosphor) über den Werten der Halmgutbrennstoffe lagen.

Tab. 24 Verbrennungstechnische Kennwerte der verwendeten Brennstoffe - Alle Angaben bezogen auf die Trockenmasse (TM)

Brennstoff	Aufbereitung	Heizwert	Flüchtige Bestandteile	Aschegehalt
		kJ/kg	%	%
Fichte ¹⁾	gehackt	18 701	81,6	1,03
Weizenstroh	pelletiert	17 035	74,2	6,40
Weizenstroh	gehäckselt	16 805	75,8	6,51
LP-Heu	pelletiert	16 570	73,2	7,88
LP-Heu	gehäckselt	16 911	74,3	6,49
Triticale-GP	pelletiert	16 750	79,2	3,20
Triticale-GP	gehäckselt	16 849	76,7	3,81
Rapspresskuchen	pelletiert	21 210	78,3	6,20

¹⁾ analysiert wurden zwei Proben, angegeben ist der Mittelwert

Tab. 25 Hauptelementgehalte der verwendeten Brennstoffe - Alle Angaben bezogen auf die Trockenmasse (TM)

Brennstoff	Aufbereitung	C	H	O ¹⁾	N	Ca	K	Mg	P	S	Cl
		%	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg
Fichte ²⁾	gehackt	49,5	6,74	42,5	0,16	0,22	0,08	0,04	0,02	104	43
Weizenstroh	pelletiert	44,8	6,53	41,4	0,92	0,27	1,12	0,09	0,09	1411	2056
Weizenstroh	gehäckselt	45,2	6,39	41,3	0,69	0,24	0,88	0,08	0,08	1060	1500
LP-Heu	pelletiert	44,4	6,58	40,1	1,10	0,55	0,91	0,27	0,16	1361	2890
LP-Heu	gehäckselt	44,9	6,40	41,0	1,17	0,66	0,87	0,35	0,19	1679	1681
Triticale-GP	pelletiert	44,9	7,04	43,7	1,22	0,19	0,50	0,08	0,22	970	575
Triticale-GP	gehäckselt	45,1	6,57	42,7	1,80	0,31	0,90	0,15	0,31	1381	1390
Rapspresskuchen	pelletiert	51,5	7,38	30,1	4,97	0,64	1,60	0,47	1,10	5451	194

¹⁾ errechnet als Residualgröße (100 % minus mittlerem Gehalt an Asche, C, H, N)

²⁾ analysiert wurden zwei Proben, angegeben ist der Mittelwert

Die Ergebnisse der *Schwermetalluntersuchungen*, die in Tab. 26 zusammengefasst sind, bestätigen die naturgemäß bei Biomassebrennstoffen gegebene hohe Variabilität in den Elementgehalten (vgl. hierzu auch [50]). Die festgestellten Elementgehalt-Schwankungen sind auch auf Unschärfen in der Probenhomogenität und Analysetechnik zurückzuführen, die aufgrund der insgesamt nur sehr geringen Konzentrationen der in der vorliegenden Arbeit betrachteten Elemente besonders zu tragen kamen. Trotzdem und trotz der ins-

gesamt nur geringen Gehalte der meisten Elemente waren folgende Auffälligkeiten festzustellen:

- Die Halmgutbrennstoffe hatten durchschnittlich rund 6fach höhere Chromgehalte als die Holzbrennstoffe und der Rapspresskuchen. Zudem wiesen sie 4-mal so hohe Nickelgehalte auf.
- Der Rapspresskuchen wies im Vergleich zu den übrigen Brennstoffen die höchsten Molybdängehalte (28fach höher) sowie die niedrigsten Cobaltgehalte (9fach niedriger) auf.

Tab. 26 Schwermetallgehalte der verwendeten Brennstoffe in mg/kg - Alle Angaben bezogen auf die Trockenmasse (TM)

Brennstoff	Aufbereitung	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
Fichte ¹⁾	gehackt	<0,025	0,14	0,59	1,9	2,8	0,04	191	0,02	0,86	0,17	27,0
Fichte ²⁾	gehackt	0,045	0,13	0,30	2,3	2,5	<0,001	210	0,09	1,2	0,45	21,5
Weizenstroh	pelletiert	0,057	0,12	0,26	16,6	3,0	0,01	27,3	0,34	5,8	0,44	10,2
Weizenstroh	gehäckselt	0,11	0,10	0,24	15,2	3,0	0,004	26,0	0,40	5,7	0,51	11,0
LP-Heu	pelletiert	0,26	0,11	0,41	10,4	4,5	0,01	69,8	0,54	3,4	1,2	28,0
LP-Heu	gehäckselt	0,14	0,11	0,39	13,2	5,5	0,009	65,5	0,56	4,5	0,7	28,7
Triticale-GP	pelletiert	0,05	<0,05	0,19	4,8	3,2	0,005	27,2	0,20	1,6	<0,1	16,8
Triticale-GP	gehäckselt	0,07	<0,05	0,11	10,3	4,5	0,005	28,5	0,27	2,9	0,33	27,5
Rapspresskuchen	pelletiert	<0,025	<0,05	0,05	1,3	4,5	0,001	51,2	1,1	0,7	<0,1	51,3

¹⁾ 1. Probe

²⁾ 2. Probe

Zusätzlich zu den vorgenannten Brennstoffuntersuchungen erfolgte an einer Brennstoffmischprobe (gebildet aus mengengleichen Anteilen aller eingesetzten Brennstoffe) eine Untersuchung auf hochtoxische Verbindungen. Bei den hierzu durchgeführten PCDD/F- und PAK-Analysen wurde eine Beladung in sehr geringen, aber dennoch nachweisbaren Konzentrationen festgestellt (PCDD/F: 0,15 ng TE/kg; PAK: 318 µg/kg, angegeben als Summe der 16 „U.S. EPA-Verbindungen“). Insgesamt lagen die gemessenen PCDD/F- und PAK-Konzentrationen aber in einer für naturbelassene Biomassebrennstoffe üblichen Größenordnung (vgl. hierzu [68] [71]).

6 Ergebnisse der Verbrennungsversuche

In den folgenden Kapiteln 6.1 bis 6.5 werden die Ergebnisse der Verbrennungsversuche nacheinander für die Zielgrößen- bzw. Zielgrößengruppen

- CO, Staub, Gesamt-C und NO_x,
- Partikelgrößenverteilung des Staubes,
- polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe,
- chlorhaltige Schadstoffe (PCDD/F, PCBz, PCPh und HCl) und
- Wirkungsgrad

jeweils in Abhängigkeit von der Art, der Aufbereitungsform und dem Wassergehalt des Brennstoffs sowie vom Betriebszustand (Heizlast) der Feuerungsanlage dargestellt und diskutiert. Zusätzlich wird durch Korrelations- und Regressionsanalysen versucht, kausale Zusammenhänge zwischen einzelnen Zielgrößen sowie funktionale Zusammenhänge zwischen Ziel- und Einflussgrößen abzuleiten. Bei den PAK und PCDD/F richten sich die Betrachtungen sowohl auf den im Abgas enthaltenen Anteil dieser Substanzen als auch auf die jeweils in den Verbrennungsrückständen enthaltenen Anteile.

Darüber hinaus werden in den Kapiteln 6.6 und 6.7 die Versuchsergebnisse für die Zielgrößen Schwermetalle und Pflanzennährstoffe in Abhängigkeit von der Brennstoffart dargestellt und diskutiert. Hinsichtlich dieser beiden Zielgrößen richten sich die Betrachtungen im Wesentlichen auf die jeweils in den Verbrennungsrückständen enthaltenen Substanzmengen, die als Konzentrationswerte und als Einbindungsgrade dargestellt werden.

6.1 Einflüsse auf die Emissionen von Kohlenstoffmonoxid, Staub, Gesamtkohlenstoff und Stickstoffoxiden

6.1.1 Einfluss der Brennstoffart und der Aufbereitungsform

Die Ergebnisse der Messungen von CO, Staub, Gesamt-C und NO_x sind für die untersuchten Brennstoffarten sowie die Halmgut-Aufbereitungsformen Pellet und Häckselgut in Abb. 29 und Abb. 30 zusammengefasst. Dargestellt werden jeweils Mittelwerte und Spannweiten aus zwei bis fünf Einzelmessungen und - in zwei Fällen - Einzelwerte aus einer Einzelmessung. Jede Einzelmessung bzw. der aus dieser gewonnene Messwert

stellt einen Vierstundenmittelwert dar. Den in Abb. 29 angegebenen Mittelwerten und Spannweiten der jeweiligen Halmgutbrennstoffe wurden die Ergebnisse aller Halmgutversuche, also sowohl die Messwerte aus den Verbrennungsversuchen mit den gehäckselten als auch diejenigen aus den Versuchen mit den pelletierten Halmgütern, zugrunde gelegt. Dagegen erfolgt in Abb. 30 eine Ergebnisdarstellung getrennt nach gehäckselten und pelletierten Halmgütern.

CO-Emission. Da anhand des CO-Gehalts im Abgas die Einstellung der Feuerungsanlage erfolgte und damit die Höhe der CO-Emission weitgehend vorgegeben war (Kap. 4.4.1), kann die Emissionsgröße CO nur bedingt als Ergebnisgröße herangezogen werden. Sie stellt vielmehr eine Leitgröße für die Anlageneinstellung dar. Jedoch lassen sich aus dem „bestmöglichen“ CO-Emissionsniveau, auf das sich die Feuerungsanlage im Verbrennungsversuch einregeln ließ, Anhaltspunkte für die Bewertung der jeweiligen Brennstoffart und Aufbereitungsform gewinnen.

Wie Abb. 29 (links oben) zeigt, ließ sich der CO-Ausstoß soweit optimieren, dass die Vierstundenmittelwerte - gemittelt über die jeweilige Brennstoffart - bei allen untersuchten Brennstoffarten unter 500 mg/m^3 lagen. Die niedrigsten CO-Emissionswerte (durchschnittlich 131 mg/m^3) wurden beim Fichtenholz gemessen, wohingegen sich die höchsten CO-Werte (durchschnittlich 468 mg/m^3) beim Rapspresskuchen einstellten. Dazwischen lagen die Halmgüter mit einer CO-Emission von durchschnittlich 216 mg/m^3 . Damit zeigte sich bei allen drei Nicht-Holzbrennstoffen eine Emissionszunahme gegenüber dem Fichtenholz. Diese Zunahme ist allerdings nicht darauf zurückzuführen, dass die Verbrennung bei den Nicht-Holzbrennstoffen generell weniger vollständig als beim Holz ablief. Im Gegenteil, bei Halmgut wurden phasenweise häufig niedrigere Emissionswerte beobachtet. Die Emissionszunahme bei den Nicht-Holzbrennstoffen wurde vielmehr von einzelnen Emissionsspitzen hervorgerufen, die aus den intermittierenden Bewegungen des Ascheschiebers resultierten. Aufgrund des niedrigeren Ascheschmelzpunktes der Nicht-Holzbrennstoffe (Kap. 2.1.2) musste dieser Schieber für einen Dauerbetrieb mit den Nicht-Holzbrennstoffen auf eine deutlich höhere Taktfrequenz als bei Holz eingestellt werden (Kap. 4.4.1), um eine ausreichende Ascheräumung aus dem Glutbereich in den Aschekasten zu gewährleisten und mögliche Anbackungen und Verschlackungen im Feuerraum zu vermeiden. Beim Rapspresskuchen waren zusätzlich zu den aus den Ascheschieberbewegungen resultierenden Emissionsspitzen auch Emissionsspitzen zu beobachten, die von Abschaltungen der Brennstoffzufuhr hervorgerufen wurden.

Der Vergleich der Aufbereitungsformen, für den alle drei Halmgutarten (Stroh, Heu und Ganzpflanze) herangezogen wurden, ergibt ein uneinheitliches Bild hinsichtlich der CO-Emission (Abb. 30, links oben). Bei zwei der drei Halmgutarten ließ sich der CO-Ausstoß bei den Pellets auf ein niedrigeres Niveau einregeln als beim Häckselgut. In diesen Fäl-

len war über den gesamten Versuchszeitraum (vier Stunden pro Messung) ein Pelletbetrieb bei weitgehend gleichbleibendem Betriebszustand möglich. Demgegenüber waren mit Häckselgut aufgrund seiner geringen Schüttdichte (vgl. Tab. 23, S. 92) immer wieder Schwankungen im Brennstoffförderstrom zu beobachten, die zu Schwankungen im Betriebsverhalten der Feuerungsanlage führten und in Emissionerhöhungen sichtbar wurden.

In Abb. 30 fallen insbesondere die niedrigen CO-Emissionen bei den Pellets aus Triticale-Ganzpflanze (56 mg/m^3) auf. Sie wurden in ähnlicher Größenordnung (67 mg/m^3) auch in einem Versuch mit gehäckselter Ganzpflanze erzielt und deuten auf eventuelle Brennstoffvorteile der Ganzpflanze gegenüber Stroh und Heu hin.

Gesamt-C-Emission. Bei der Gesamt-C-Emission waren die schon bei CO beobachteten Brennstoffunterschiede ebenfalls festzustellen, wobei die gemessenen Konzentrationswerte mit weniger als 10 mg/m^3 insgesamt deutlich niedriger lagen als die CO-Werte (Abb. 29 und Abb. 30, jeweils links unten). Die Messergebnisse lassen ein direkt proportionales Verhalten zwischen der Gesamt-C-Emission und der CO-Emission erkennen (vgl. Abb. 8, S. 30). Der Zusammenhang kann für den hier gemessenen Konzentrationsbereich durch eine lineare Modellfunktion beschrieben werden (Abb. 28).

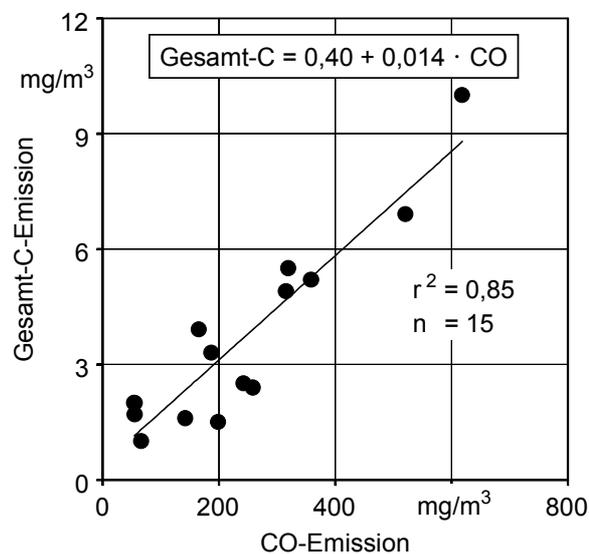


Abb. 28 Korrelation zwischen den Emissionen von Gesamt-C und CO (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$). Alle Werte angegeben als Vierstundenmittelwerte bei Nennwärmeleistung, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O_2

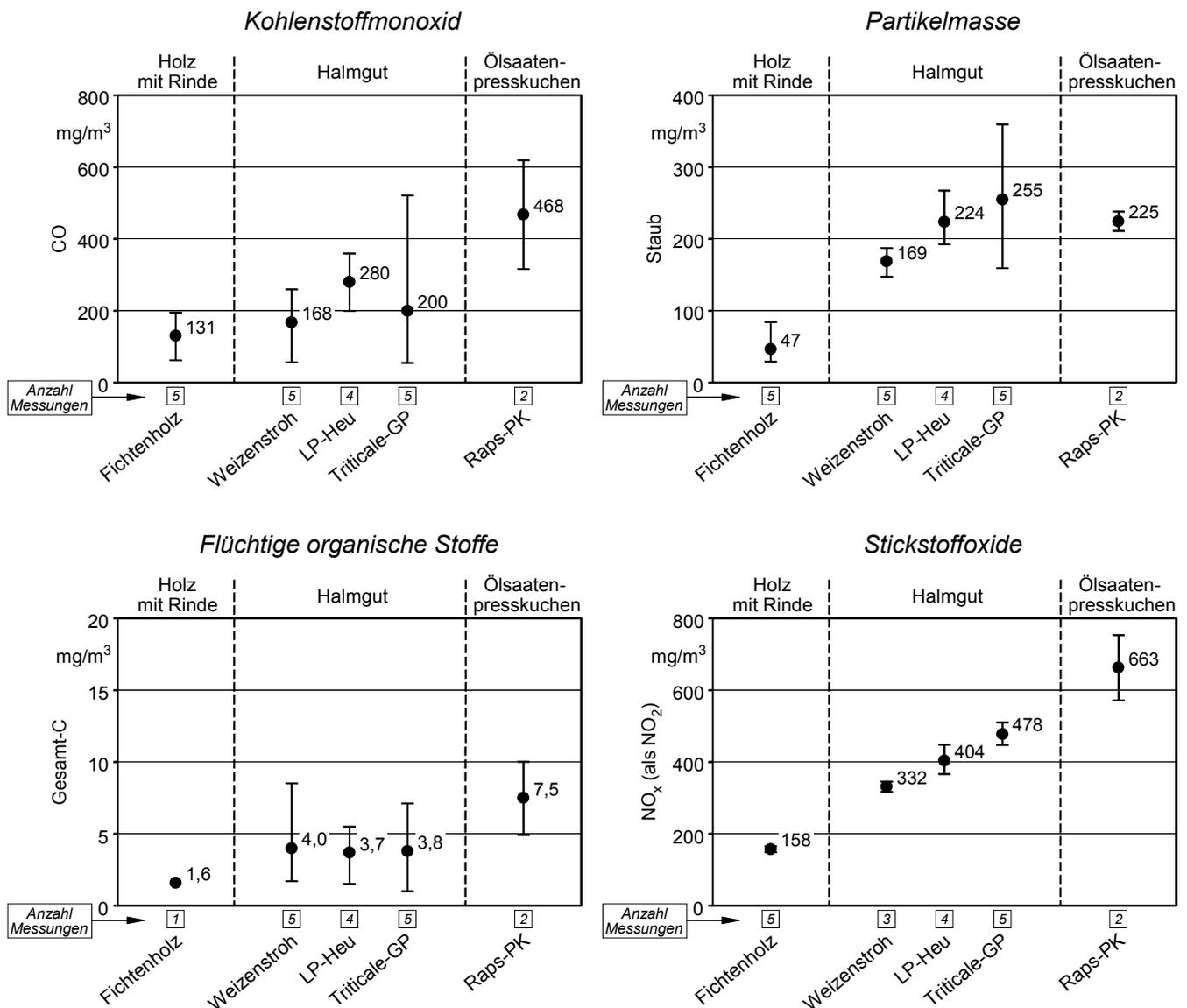


Abb. 29 Emissionen von CO, Staub, Gesamt-C und NO_x aus der Verbrennung verschiedener Brennstoffarten. Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus mehreren Einzelmessungen, angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. Keine direkte NO_x-Messung bei Fichtenholz: NO₂-Anteil bei den angegebenen NO_x-Werten mit 5 % am gemessenen NO-Wert abgeschätzt. Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, w = 7-20 % (bei Holz); Häckselgut, w = 17-21 % (bei Halmgut); Pellet, w = 11 % (bei Ölsaatenpresskuchen)

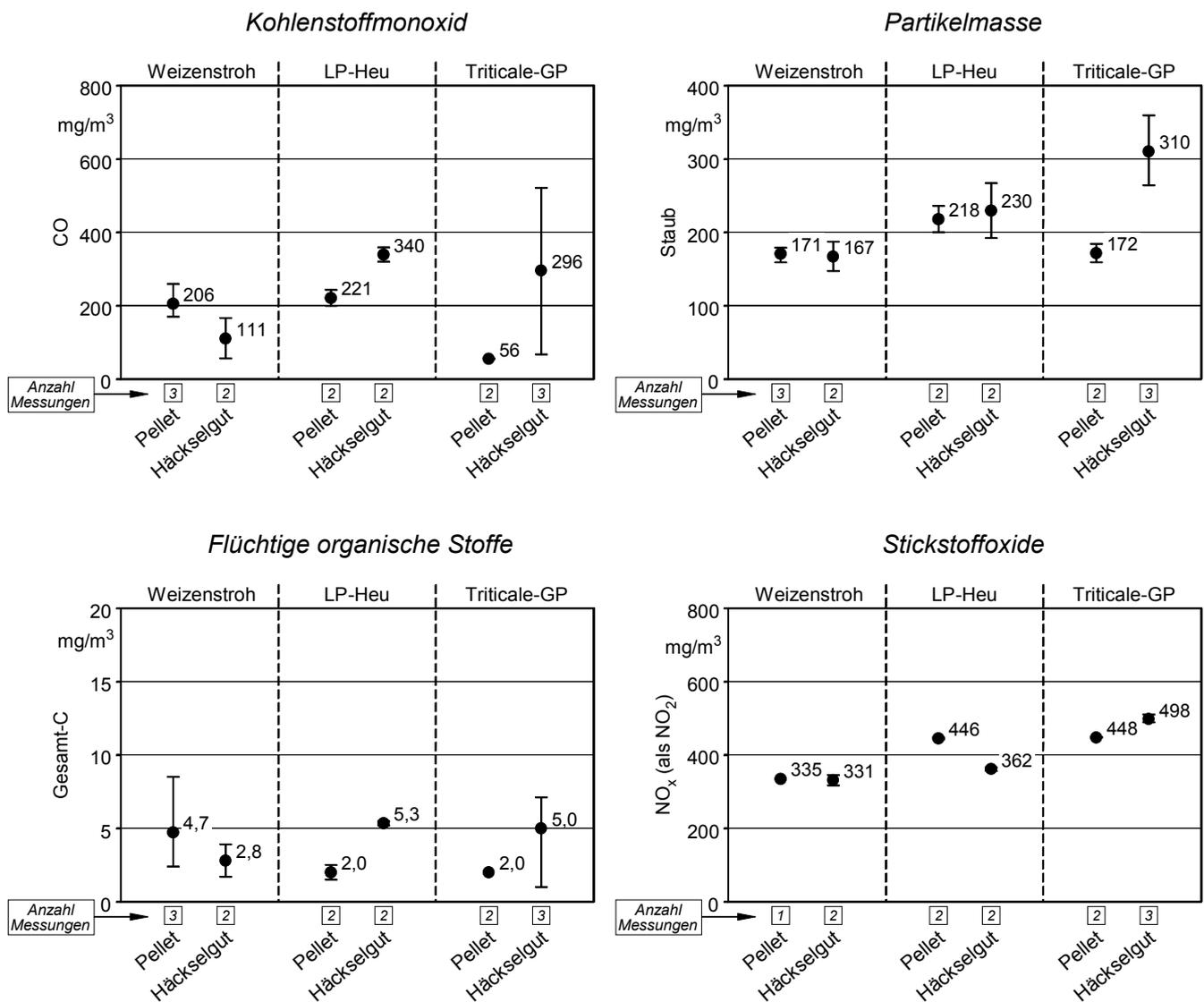


Abb. 30 Emissionen von CO, Staub, Gesamt-C und NO_x beim Einsatz unterschiedlicher Brennstoff-Aufbereitungsformen – Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus mehreren Einzelmessungen, angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. Heizlast: 100 %; Brennstoff-Wassergehalt: w = 10-13 % (Pellet), w = 17-21 % (Häckselgut)

Staub- und NO_x-Emission. Auch bei den Emissionsgrößen Staub und NO_x war eine Zunahme zu beobachten, wenn Nicht-Holz Brennstoffe anstelle von Holz eingesetzt wurden (Abb. 29, jeweils rechte Spalte). Während beim Fichtenholz Staubemissionen von 47 mg/m³ und NO_x-Emissionen von 158 mg/m³ gemessen wurden, lagen die Emissionswerte beim Halmgut im Mittel um das 4,6fache (Staub) bzw. das 2,6fache (NO_x) höher. Eine noch stärkere Zunahme war beim Rapspresskuchen hinsichtlich der NO_x-Emission zu beobachten, die sogar mehr als das 4fache über der NO_x-Emission des Fichtenholzes lag.

Die bei den Brennstoffarten beobachteten Unterschiede in der Staub- und NO_x-Emission sind im Wesentlichen auf Unterschiede im Stickstoff- bzw. Aschegehalt der Brennstoffe zurückzuführen (vgl. Kap. 5.2). Da sich NO_x bei der Biomasseverbrennung fast ausschließlich aus dem Brennstoffstickstoff bildet (vgl. Kap. 2.3.5), wird die Menge der freigesetzten NO_x-Emissionen wesentlich von der Menge des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs bestimmt. Beide Größen stehen dabei nicht in einem linearen, sondern in einem logarithmischen Zusammenhang zueinander. Das heißt, dass die NO_x-Bildungsrate mit zunehmendem Stickstoffgehalt im Brennstoff abnimmt (vgl. auch [80] [87] [94]). Dieser Zusammenhang lässt sich für die hier gemessenen Werte anhand der in Abb. 31 (links) dargestellten Logarithmusfunktion beschreiben. Bei der Staubemission wird hin-

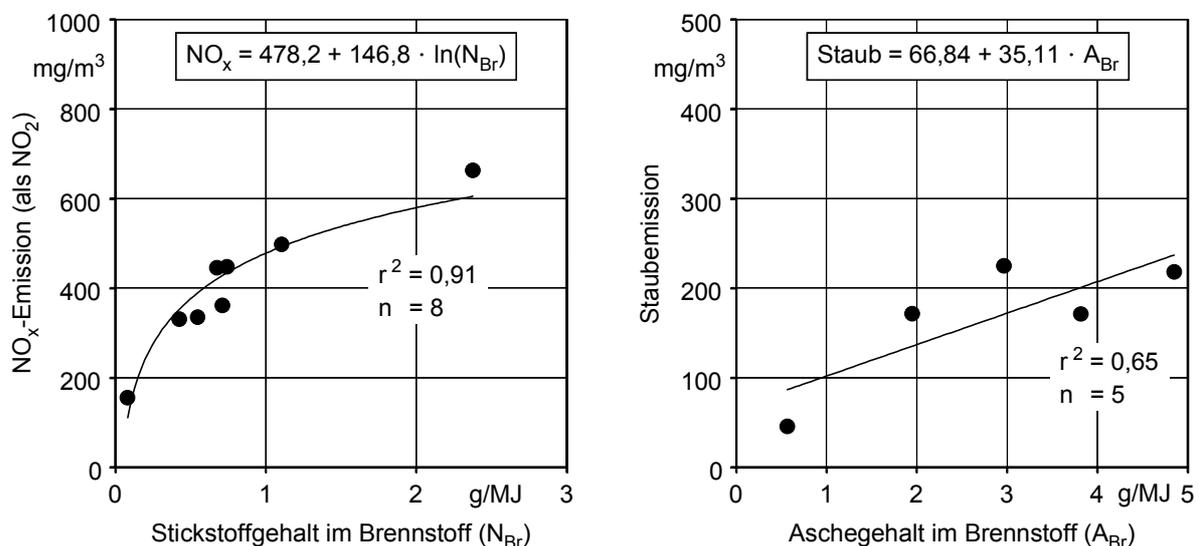


Abb. 31 Zusammenhang zwischen der NO_x-Emission und dem Stickstoffgehalt im Brennstoff (links) bzw. zwischen der Staubemission und dem Aschegehalt im Brennstoff (rechts) (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$) - Brennstoffwerte bezogen auf die Brennstoffenergie (in MJ). Emissionswerte bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. Bei den Emissionswerten ist je Datenpunkt der Mittelwert aus zwei bis fünf Einzelmesswerten dargestellt. Heizlast: 100 %. Brennstoffe (links): Holz mit Rinde (Hackgut, $w = 7-20$ %), Halmgut (Pellet, $w = 10-13$ % und Häckselgut, $w = 17-21$ %), Ölsaatenpresskuchen (Pellet, $w = 11$ %). Brennstoffe (rechts): Holz mit Rinde als Hackgut ($w = 7-20$ %) sowie Halmgut und Ölsaatenpresskuchen als Pellet ($w = 10-13$ %)

gegen ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Staubemission und dem Gehalt an anorganischen mineralischen Bestandteilen (Asche) im Brennstoff sichtbar. Dieser Zusammenhang kann mit einer linearen Modellfunktion beschrieben werden.

Der Vergleich der Aufbereitungsformen ergab lediglich geringfügige Emissionsunterschiede zwischen den Aufbereitungsformen Pellet und Häckselgut (Abb. 30, jeweils rechte Spalte). Ein ausgeprägter und einheitlicher Trend zugunsten einer bestimmten Aufbereitungsform war nicht feststellbar.

6.1.2 Einfluss des Wassergehalts im Brennstoff

In Abb. 32 werden die gemessenen Emissionen von CO, Staub und NO_x in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Brennstoffs dargestellt. Nicht berücksichtigt wurden die Emissionen von Gesamt-C, da ein Großteil der gewonnenen Gesamt-C-Messdaten aufgrund eines Messgerätedefektes in hohem Maße fehlerbehaftet war und daher zur Auswertung nicht herangezogen werden konnte.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die CO-Emission nahezu proportional zum Wassergehalt des Fichtenholzes verhielt. Der Zusammenhang war annähernd linear, wobei von der kleinsten bis zur größten untersuchten Wassergehaltsstufe ($w = 7$ bis 41 %) die CO-Emission auf das 8fache des Ausgangswertes anstieg. Auch bei der Staubemission kam es zu einem Ansteigen der Emissionswerte mit zunehmendem Wassergehalt im Brennstoff, jedoch fiel hier die Emissionszunahme geringer aus als beim CO (lediglich Verdreifachung). Bei der NO_x-Emission wurden keine Veränderungen sichtbar; die Emissionswerte blieben annähernd gleich.

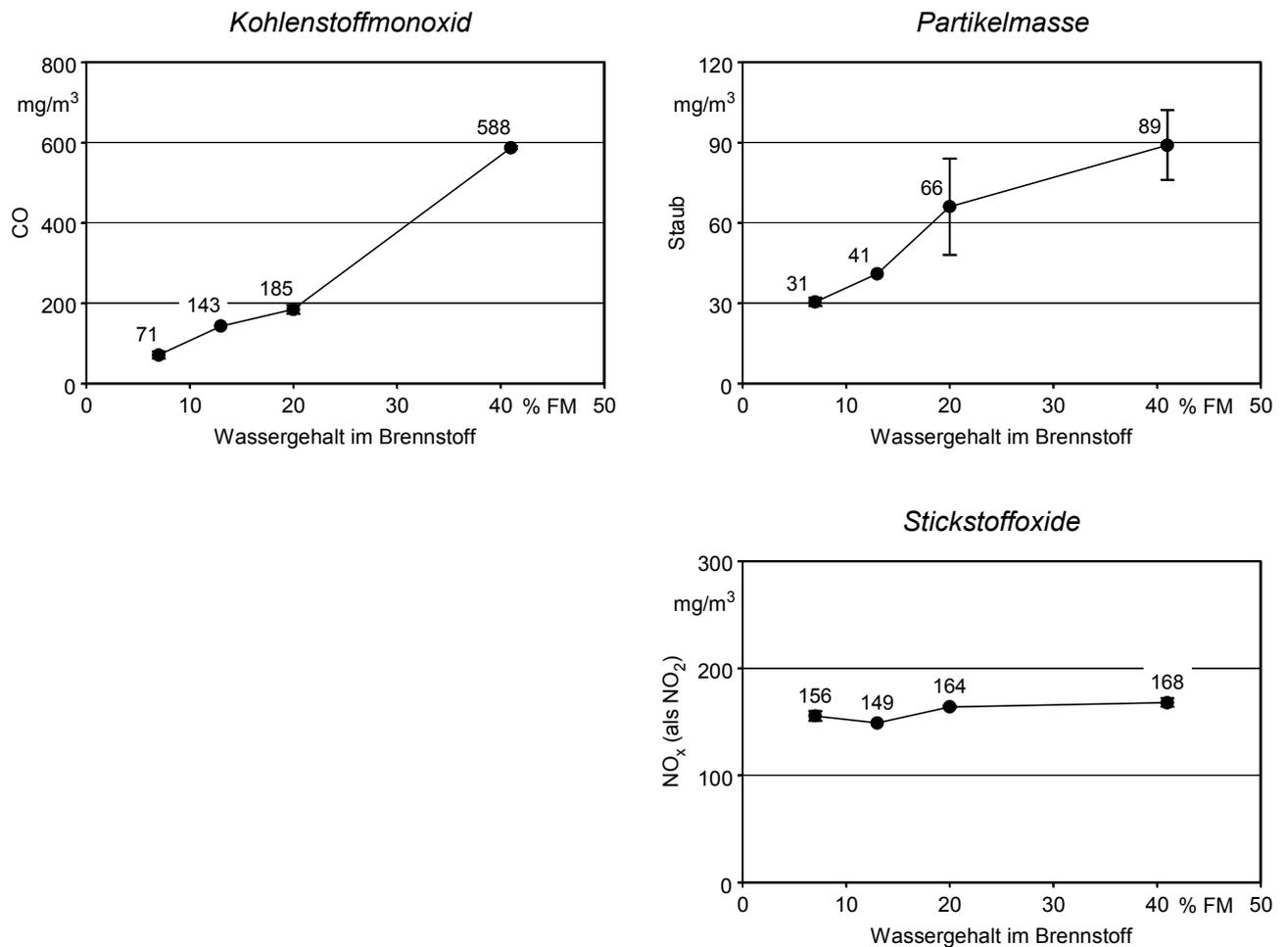


Abb. 32 Emissionen von CO, Staub und NO_x in Abhängigkeit vom Wassergehalt (w) im Brennstoff - Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus zwei Einzelmessungen (eine Messung bei w = 13 %). Emissionswerte angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. Heizlast: 100 %; Brennstoff: Fichtenhackgut

6.1.3 Einfluss der Heizlast

Die Ergebnisse des Heizlastvergleichs - gegenübergestellt sind die Heizlaststufen 100 % (Nennwärmeleistung) und 30 % (kleinste Dauerwärmeleistung) - werden zusammenfassend in Abb. 33 dargestellt.

Es wurden deutliche Heizlasteffekte bei den Emissionen von CO und Gesamt-C dahingehend sichtbar, dass die Emissionswerte bei 30 % Heizlast deutlich höher lagen als bei einer Heizlast von 100 %. Besonders auffallend ist die Zunahme bei der CO-Emission, die im Betrieb bei 30 % Heizlast rund 16fach höher lag als im Nennwärmeleistungsbetrieb. In Anbetracht dieser Ergebnisse soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass das ungünstige Teillastverhalten der für die Untersuchung ausgewählten Anlage nicht als typisch für Kleinanlagen im Allgemeinen und auch nicht für den gewählten Anlagentyp im Besonderen anzusehen ist (vgl. beispielsweise [7]).

In Bezug auf die Staubemission waren die Unterschiede zwischen den beiden Heizlaststufen relativ gering. Von den beiden für den Heizlastvergleich herangezogenen Brennstoffen war beim Fichtenhackgut eine Staubzunahme im Teillastbetrieb zu beobachten, während die Staubemissionen beim Weizenstroh im Rahmen der üblichen Messwertschwankungen lagen. Damit können die in einer anderen Untersuchung der Landtechnik Weihenstephan gewonnenen Ergebnisse, die in der Mehrzahl der Messungen eine sichtbare Absenkung des Staubausstoßes während des Teillastbetriebes gegenüber dem Nennwärmeleistungsbetrieb zeigen [93], nicht bestätigt werden.

Auch bei der NO_x-Emission waren die zu beobachtenden Unterschiede zwischen den beiden Heizlaststufen relativ gering. Ein sichtbarer Emissionsunterschied zwischen den beiden Laststufen ist lediglich beim Fichtenholz zu erkennen, bei dem die NO_x-Emission im Teillastbetrieb um fast 20 % niedriger lag als im Nennwärmeleistungsbetrieb.

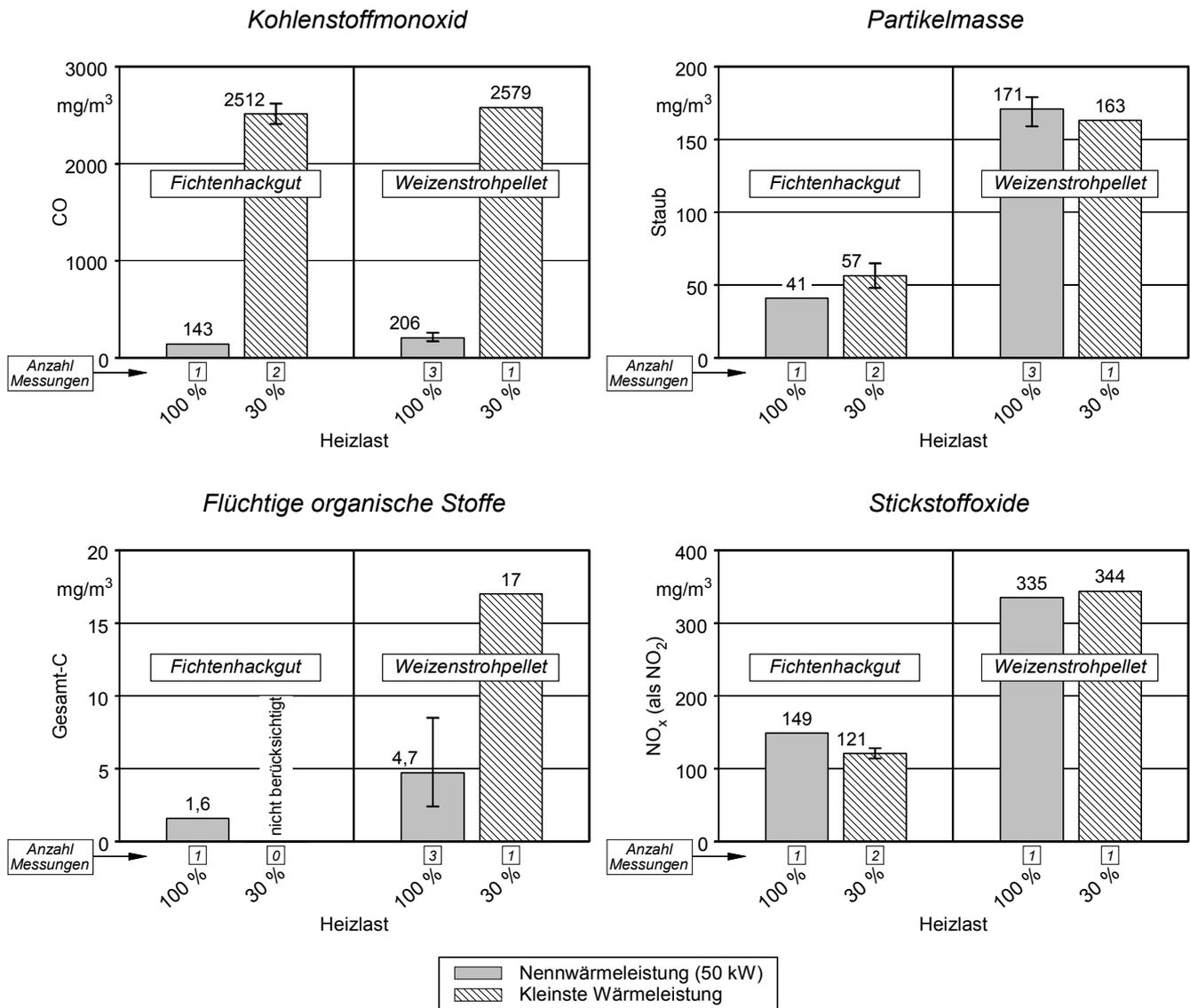


Abb. 33 Emissionen von CO, Staub, Gesamt-C und NO_x bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage – Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus mehreren Einzelmessungen. Emissionswerte angegeben als Vierstundemittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. Brennstoffwassergehalte: 13 % (Holz) und 11 % (Stroh)

6.2 Einflüsse auf die Partikelgrößenverteilung des Staubes

Die gemessenen Partikelgrößenverteilungen sind in Abb. 34 bis Abb. 36 zusammengefasst. Darin werden die impaktierten Partikelmassenanteile als Verteilungssummen (Abb. 34) und Verteilungsdichten (Abb. 35) in Abhängigkeit vom aerodynamischen Partikeldurchmesser d_{ae} dargestellt. Darüber hinaus erfolgt in Abb. 36 eine mengenmäßige Betrachtung der in den jeweiligen Partikelgrößenklassen impaktierten Partikelmassen. Die nachfolgenden Ausführungen konzentrieren sich vor allem auf den Partikelgrößenbereich, der als „Feinstaub“ ($d_{ae} < 10 \mu\text{m}$) definiert ist, da dieser Partikelgrößenbereich aus Sicht des Immissionsschutzes besonders relevant ist (vgl. Kap. 2.3.1).

Einfluss der Brennstoffart und Aufbereitungsform. Bei den Partikelgrößenverteilungen lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den Nicht-Holzbrennstoffen und dem Fichtenholz erkennen (Abb. 34, links oben). Als wesentlicher Unterschied zeigt sich, dass der emittierte Staub bei den Nicht-Holzbrennstoffen einen höheren Feinstaubanteil aufwies als beim Fichtenholz. Während beim Fichtenholz lediglich rund 60 % des Staubes als Feinstaub vorlagen, wurde bei den Halmgütern und beim Rapspresskuchen ein Feinstaubanteil von 90 % und mehr festgestellt. Weitere Unterschiede werden in der Verteilung der Partikelgrößen innerhalb des Feinstaubbereiches sichtbar. Sowohl beim Halmgut als auch beim Rapspresskuchen entfielen rund 80 % der gemessenen Staubpartikel auf den aerodynamischen Durchmesserbereich bis $0,45 \mu\text{m}$ (Weizenstroh) bzw. bis $1,8 \mu\text{m}$ (Triticale-Ganzpflanze), womit bei diesen Brennstoffen der größte Teil der Staubemission im Submikronbereich ($d_{ae} < 1 \mu\text{m}$) vorlag. Beim Fichtenholz war dagegen der Anteil an Submikron-Staub mit rund 35 % deutlich geringer (Abb. 34, links oben).

Auch wenn anstelle der zuvor betrachteten Massenanteile (relative Werte) die Massenkonzentrationen (tatsächlich emittierte Mengen) verglichen werden, können diese wesentlichen Unterschiede zwischen den untersuchten Holz- und Nicht-Holzbrennstoffen festgestellt werden. Sie erscheinen hier bei den gefährlichen „Submikronpartikeln“ sogar noch größer, da die absolut emittierten Gesamtstaubmengen beim Halmgut und Rapspresskuchen deutlich höher lagen als beim Fichtenholz (vgl. hierzu Abb. 29, S. 99). Das wird anhand des Brennstoffvergleichs von Abb. 36-A sichtbar, bei dem stellvertretend für die Nicht-Holzbrennstoffe die Ergebnisse mit Weizenstrophpellets herangezogen wurden. Mit einem Emissionswert von 119 mg/m^3 (Summe aus den drei ersten Partikelgrößenklassen) lag die Emission der „Submikronpartikel“ bei den Weizenstrophpellets um rund das 8fache höher als beim Fichtenholz; die relativen Massenanteile lagen dagegen lediglich um das 2,4fache höher (vgl. „relative Werte“ in Abb. 36-A).

Weitere Unterschiede zwischen den Nicht-Holzbrennstoffen und dem Fichtenholz werden bei den Massenverteilungsdichten der gemessenen Partikelgrößenklassen (Abb. 35, links oben) sichtbar. Bei den Halmgütern und beim Rapspresskuchen wurden linkssteile

monomodale Verteilungen gefunden, wobei das Dichtemittel (häufigste Partikelgröße) jeweils in der kleinsten gemessenen Partikelgrößenklasse ($d_{ae} < \text{ca. } 0,5 \mu\text{m}$) lag. Im Gegensatz dazu waren die Verteilungen beim Fichtenholz bimodal, d.h. sie wiesen zwei Dichtemittel auf, wobei das Dichtemittel mit der häufigsten Partikelgröße ebenfalls - wie das Dichtemittel bei den Nicht-Holzbrennstoffen - in der kleinsten Partikelgrößenklasse lag.

Im Vergleich der Nicht-Holzbrennstoffe zueinander werden - anders als im vorangegangenen Vergleich zwischen Holz- und Nicht-Holzbrennstoffen - nur vernachlässigbar geringe Unterschiede bei den gefundenen Partikelgrößenverteilungen sichtbar (Abb. 34 und Abb. 35, links oben). Ebenfalls vernachlässigbar gering sind die Unterschiede im Vergleich der Aufbereitungsformen Pellet und Häckselgut (Abb. 34 und Abb. 35, rechts oben).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei der Bildung von Feinstaub im Submikronbereich die verwendete Brennstoffart die ausschlaggebende Einflussgröße zu sein scheint. Das wird vor allem daran deutlich, dass die Aufbereitung durch Pelletierung keine sichtbare Wirkung auf die Partikelgrößenverteilung zeigte, obwohl dadurch die physikalischen Eigenschaften an diejenigen von Hackgut angenähert wurden, so dass bei den pelletierten Brennstoffen in der Partikelgrößenverteilung Ähnlichkeiten zu den gehäckselten Brennstoffen hätten beobachtet werden müssen, was nicht der Fall war.

Einfluss des Brennstoff-Wassergehalts. Zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse werden nachfolgend nur die am weitesten auseinander liegenden Wassergehaltsstufen ($w = 7 \%$ und $w = 41 \%$) betrachtet, da hier die Effekte hinsichtlich der Partikelgrößenverteilungen am deutlichsten sichtbar wurden. Bei der Wassergehaltsstufe von 41% ist gegenüber der Wassergehaltsstufe von 7% eine Abnahme der Partikelmassenanteile bei Partikelgrößen bis $10 \mu\text{m}$ (Feinstaubbereich) und eine entsprechende Zunahme der Massenanteile bei Partikelgrößen über $10 \mu\text{m}$ zu beobachten (Abb. 34, links unten). Darüber hinaus ist bei der 41% -Wassergehaltsstufe eine geringfügige Verschiebung der maximalen Partikelgröße hin zu größeren Teilchen festzustellen (Abb. 35, links unten). Beispielsweise lagen bei der 41% -Wassergehaltsstufe rund 90% der Staubmasse in einem Größenbereich bis ca. $30 \mu\text{m}$, bei der 7% -Wassergehaltsstufe verteilte sich diese Staubmasse lediglich auf einen Partikelgrößenbereich bis ca. $21 \mu\text{m}$. Diese Veränderungen sind hauptsächlich auf den mit zunehmendem Wassergehalt zu beobachtenden, schlechteren Ausbrand zurückzuführen (vgl. CO-Emission in Abb. 32, S. 103). Dadurch kam es zu einem erhöhten Ausstoß an unverbrannten Brennstoffbestandteilen (Holzkohle) mit relativ großen aerodynamischen Durchmessern (zwischen $5 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$ [51]).

Durch die Umrechnung der Massenanteile auf Massenkonzentrationen (Emissionswerte) relativiert sich jedoch der scheinbare Vorteil des höheren Brennstoff-Wassergehalts beim Feinstaub wieder (Abb. 36-B). Die deutlich höhere Staubemission bei der untersuchten 41 %-Wassergehaltsstufe führte dazu, dass nun auch die größenklassenbezogenen Emissionswerte bei der 41 %-Wassergehaltsstufe höher als bei der 7 %-Wassergehaltsstufe lagen.

Einfluss der Heizlast. Bei Änderungen der Heizlast wurden ebenfalls Auswirkungen auf die Partikelgrößenverteilung des Staubes beobachtet. Im Schwachlastbetrieb zeigte sich gegenüber dem Nennleistungsbetrieb eine deutliche Verschiebung zu kleineren Partikeln des Feinstaubbereichs. Bei den Massenanteilen der kleinsten gemessenen Partikelgrößenklasse ($d_{ae} < \text{ca. } 0,5 \mu\text{m}$) war eine Zunahme und bei den größeren Partikelklassen eine entsprechende Abnahme der Massenanteile festzustellen (Abb. 35, rechts unten). Eine plausible Erklärung für den erhöhten Anteil an Feinstpartikeln ($d_{ae} < 0,5 \mu\text{m}$) bietet die Tatsache, dass zur Absenkung der Heizlast die zugeführte Verbrennungsluftmenge entsprechend reduziert wurde. Dadurch sank die Strömungsgeschwindigkeit in der Feuerungsanlage ab, was dazu führte, dass gröbere und damit auch trägere Partikel nicht mehr in dem Maße im Abgas mitgerissen wurden. Dieser Effekt zeigte sich besonders beim Fichtenholz, das bei 100 % Heizlast einen erhöhten Anteil an gröberen Partikeln in der Staubemission aufwies (Abb. 34, rechts unten). Bei Schwachlastbetrieb waren dagegen solche großen Partikeldurchmesser praktisch nicht vorhanden. 80 % der Staubpartikel bestanden hier aus Teilchen mit weniger als $2 \mu\text{m}$ Durchmesser, obwohl aufgrund der deutlich schlechteren Verbrennungsqualität ein vermehrter Anfall an Grobpartikeln (unverbrannte Brennstoffbestandteile) hätte erwartet werden können. Damit wurde sichtbar, dass der durch die Geschwindigkeitsdrosselung hervorgerufene Effekt deutlich dominierte. Das wird auch anhand der Schwachlastversuche mit Weizenstrohpellets sichtbar (nur in Abb. 34 dargestellt), wenngleich der Effekt hier aufgrund des insgesamt sehr hohen Anteils an Submikronpartikeln ($d_{ae} < 1 \mu\text{m}$) weniger ausgeprägt war als beim Holz.

Die Unterschiede zwischen den beiden Heizlaststufen lassen sich auch dann feststellen, wenn anstelle der zuvor betrachteten Massenanteile (relative Werte) die tatsächlich emittierten Mengen verglichen werden (Abb. 36-C). Sie erscheinen hier sogar noch größer, da bei Fichtenholz der Gesamtstaubausstoß im Schwachlastbetrieb um 50 % höher lag als bei Nennlast.

Fazit. Bei sämtlichen Verbrennungsversuchen hatte der Feinstaub ($d_{ae} < 10 \mu\text{m}$) den mit Abstand höchsten Anteil an der Staubemission. Trotz der dargestellten Unterschiede ist festzustellen, dass eine drastische Minderung dieser Anteile unter keiner der hier untersuchten Einsatzbedingungen erzielt werden konnte. Dementsprechend sind von Maßnahmen, wie der Festlegung auf eine bestimmte Brennstoffart oder der Betrieb bei hohem Lastzustand, nur relativ geringe Effekte zu erwarten.

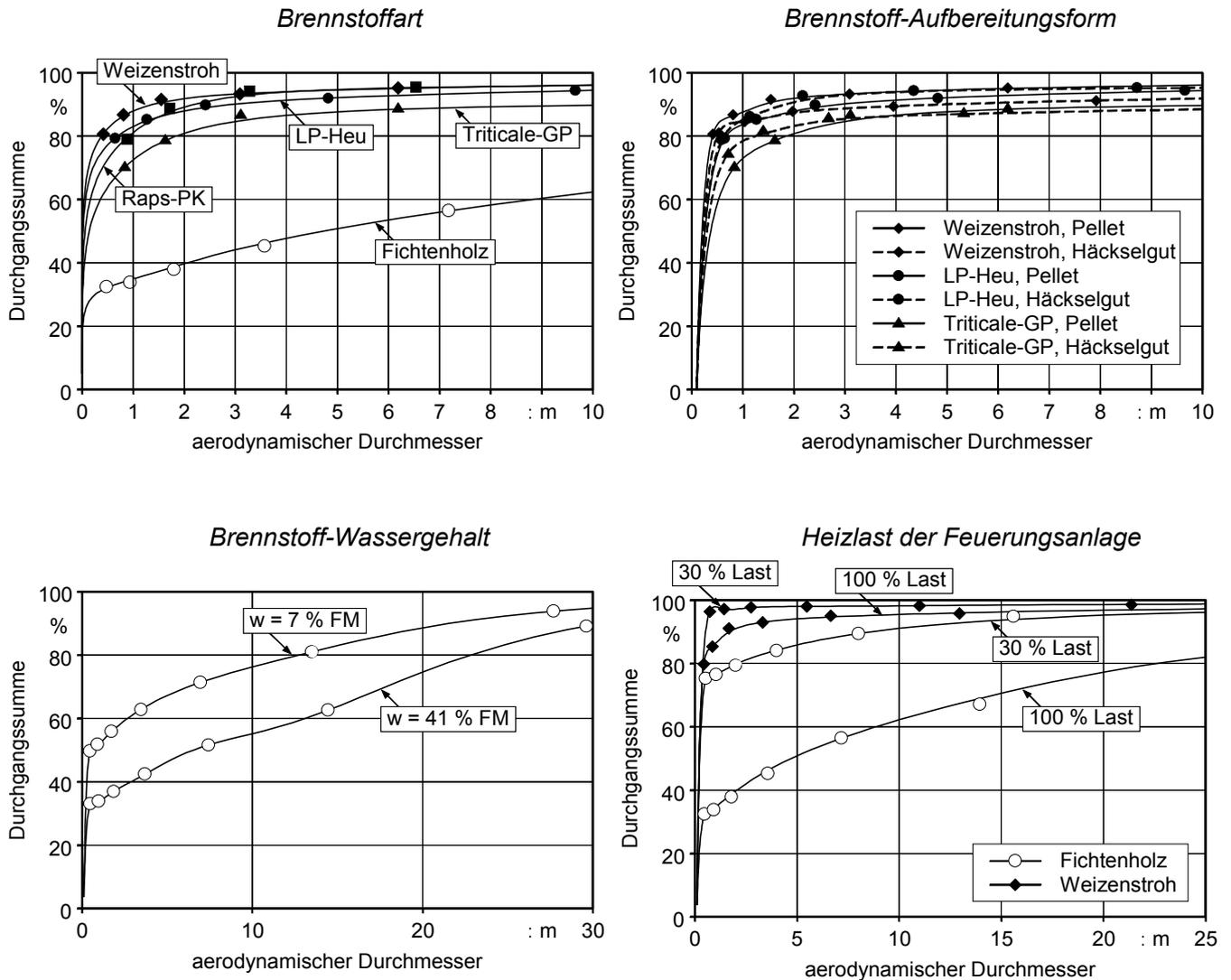
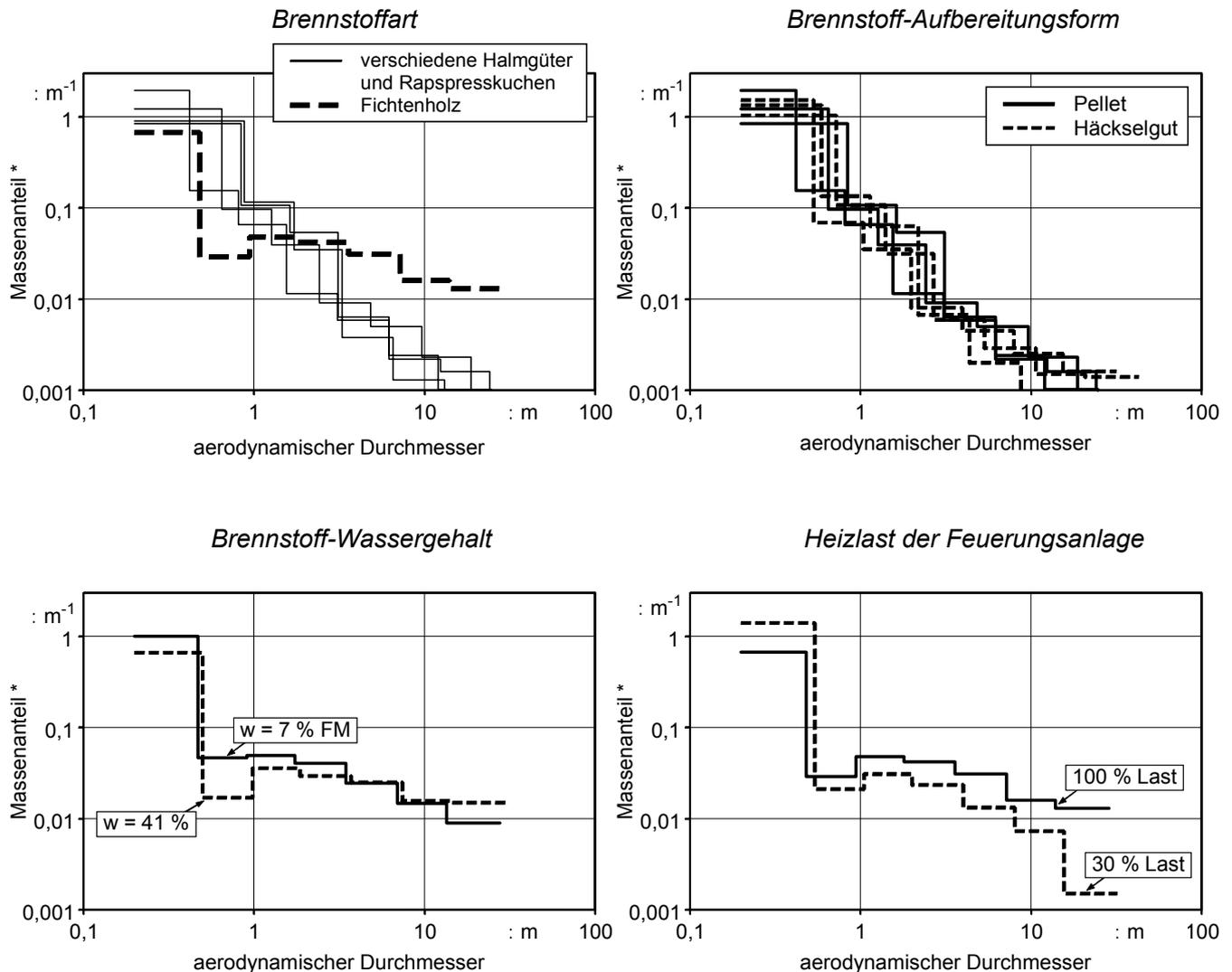


Abb. 34 Verteilungssummen der im Staub gemessenen Partikelkollektive bei unterschiedlichen Brennstoffen und Lastzuständen der Feuerungsanlage (dargestellter Partikelgrößenbereich: 0 bis 10 μm bzw. 0 bis 30 μm) – Mittelwerte aus zwei Einzelmessungen bzw. Ergebnisse zu jeweils einer ausgewählten Einzelmessung. Verlauf der Messwerte durch iterativ bestimmten Kurvenzug approximiert, Annahme für Wertepaar bei kleinster Partikelgrößenklasse: Durchgangssumme = 0 % bei $d_{ae50} = 0 \mu\text{m}$. Links oben: Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, $w = 13$ % (Holz), Pellet, $w = 10$ -13 % (Halmgut und Ölsaatenpresskuchen). Rechts oben: Heizlast: 100 %; Brennstoff-Wassergehalt: $w = 10$ -13 % (Pellet), $w = 17$ -21 % (Hackselgut). Links unten: Heizlast: 100 %. Brennstoff: Fichtenhackgut. Rechts unten: Brennstoff-Wassergehalt: $w = 13$ % (Holz) bzw. $w = 11$ % (Stroh)



* Massenanteile bezogen auf das jeweilige Partikelgrößenintervall (nach VDI-Richtlinie 2066 Blatt 5 [128])

Abb. 35 Partikelgrößenverteilung des im Abgas mitgeführten Staubes bei unterschiedlichen Brennstoffen und Lastzuständen der Feuerungsanlage (Massenverteilungsdichte als Funktion der Partikelgrößenintervalle, dargestellt ab $d_{ae} = 0,3 : \text{m}$) – Mittelwerte aus zwei Einzelmessungen bzw. Ergebnisse zu jeweils einer ausgewählten Einzelmessung. Annahme: untere Grenze d_{ae50} der kleinsten gemessenen Partikelgrößenklasse = $0 : \text{m}$. Links oben: Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, $w = 13\%$ (Holz); Pellet, $w = 10-13\%$ (Halmgut und Ölsaatenpresskuchen). Rechts oben: Heizlast: 100 %; Brennstoff-Wassergehalt: $w = 10-13\%$ (Pellet), $w = 17-21\%$ (Häckselgut). Links unten: Heizlast: 100 %. Brennstoff: Fichtenhackgut. Rechts unten: Brennstoff: Fichtenhackgut, $w = 13\%$

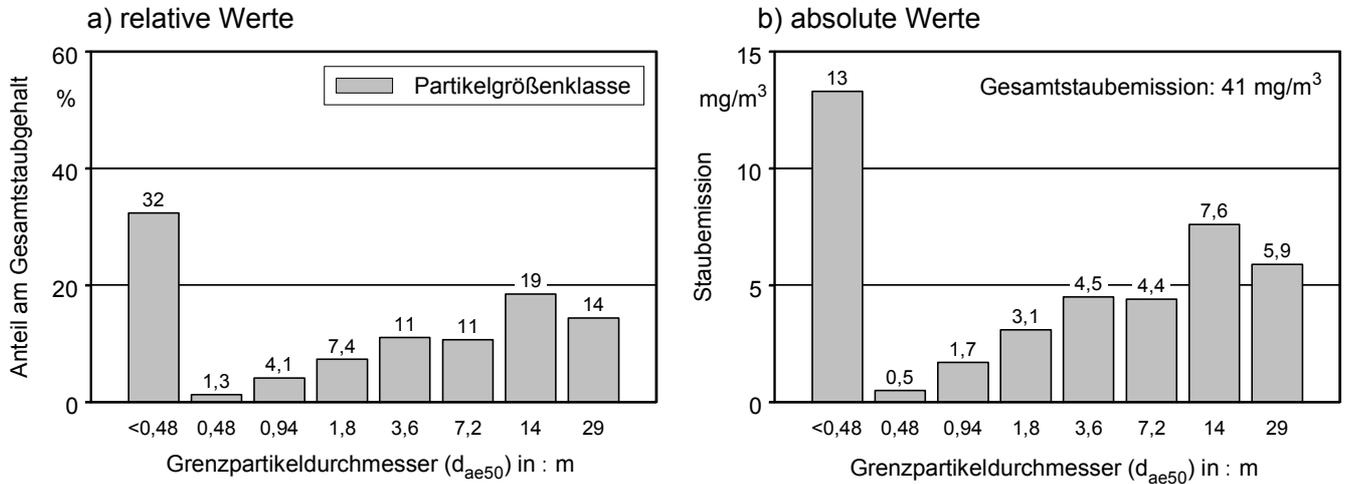
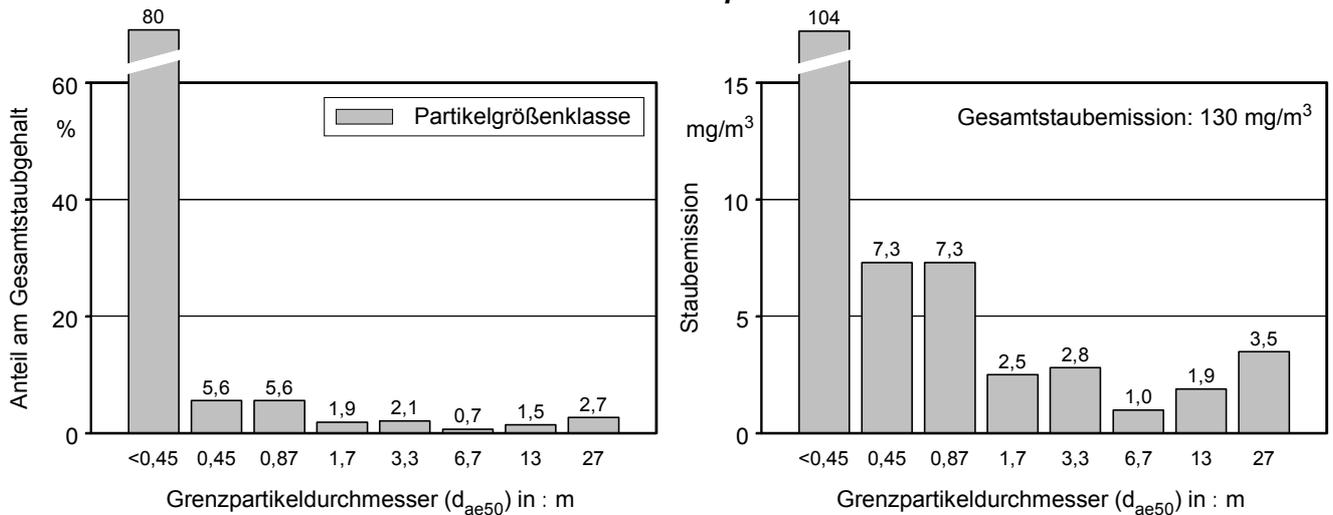
Fichtenhackgut**Weizenstrohpellet**

Abb. 36-A Massenanteile und emittierte Mengen der impaktierten Staubfraktionen bei der Verbrennung von Holz und Stroh (Ergebnisse zu jeweils einer ausgewählten Einzelmessung) - Durchmesserangaben sind als untere Grenze der jeweiligen Partikelgrößenklasse zu interpretieren. Emissionswerte bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O_2 . Heizlast: 100 %; Brennstoff-Wassergehalt: $w = 13 \%$ (Holz) bzw. $w = 11 \%$ (Stroh)

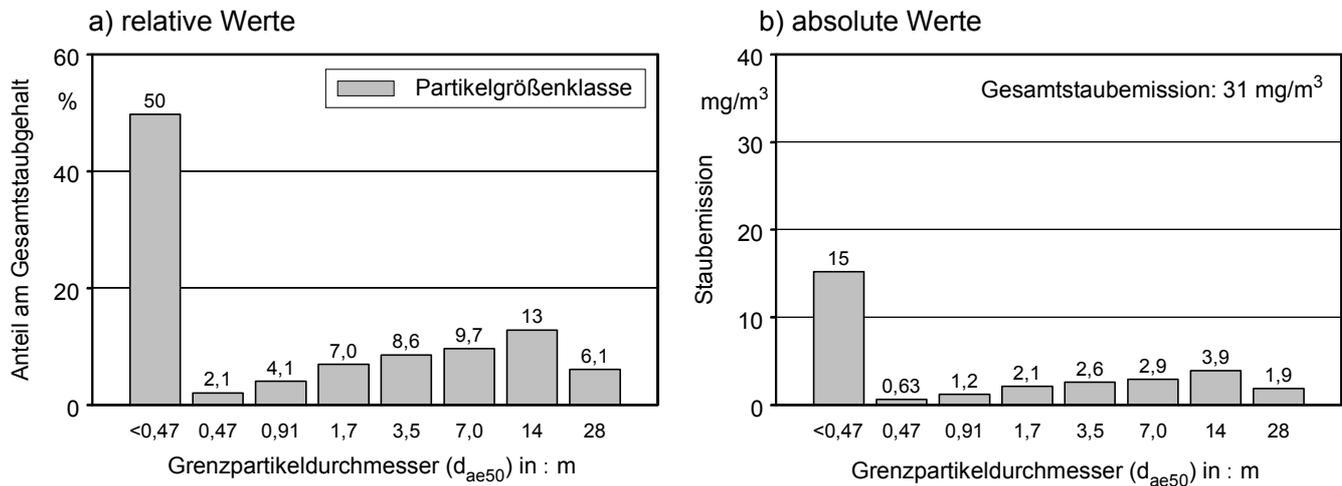
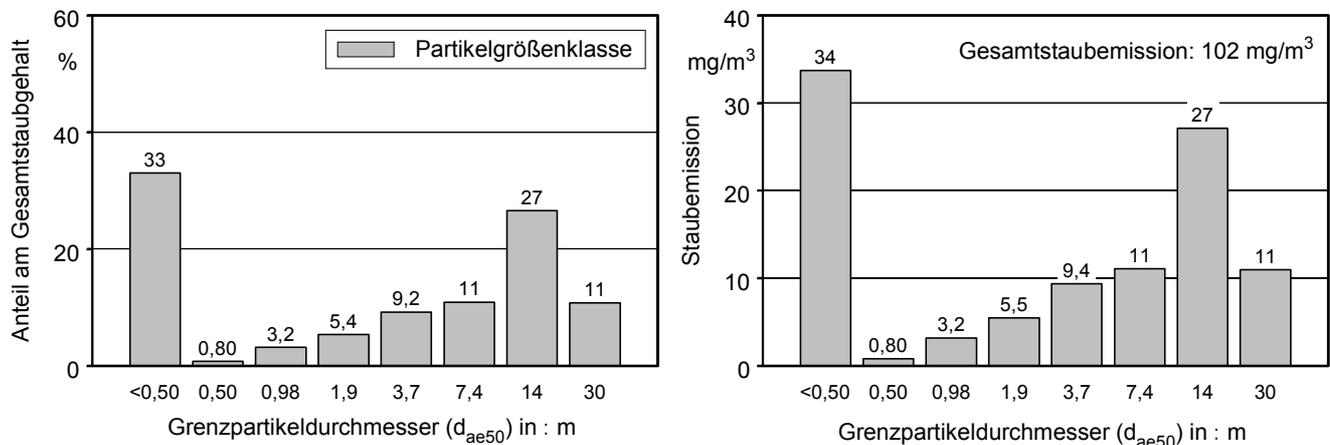
Brennstoff-Wassergehalt: 7 %**Brennstoff-Wassergehalt: 41 %**

Abb. 36-B Massenanteile und emittierte Mengen der impaktierten Staubfraktionen bei der Verbrennung von Holz mit unterschiedlichen Wassergehalten (w) - Mittelwerte aus zwei Einzelmessungen (bei $w = 7\%$) bzw. Ergebnisse zu einer einzelnen Einzelmessung (bei $w = 41\%$). Durchmesserangaben sind als untere Grenze der jeweiligen Partikelgrößenklasse zu interpretieren. Emissionswerte bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. Heizlast: 100 %; Brennstoffart: Fichtenhackgut

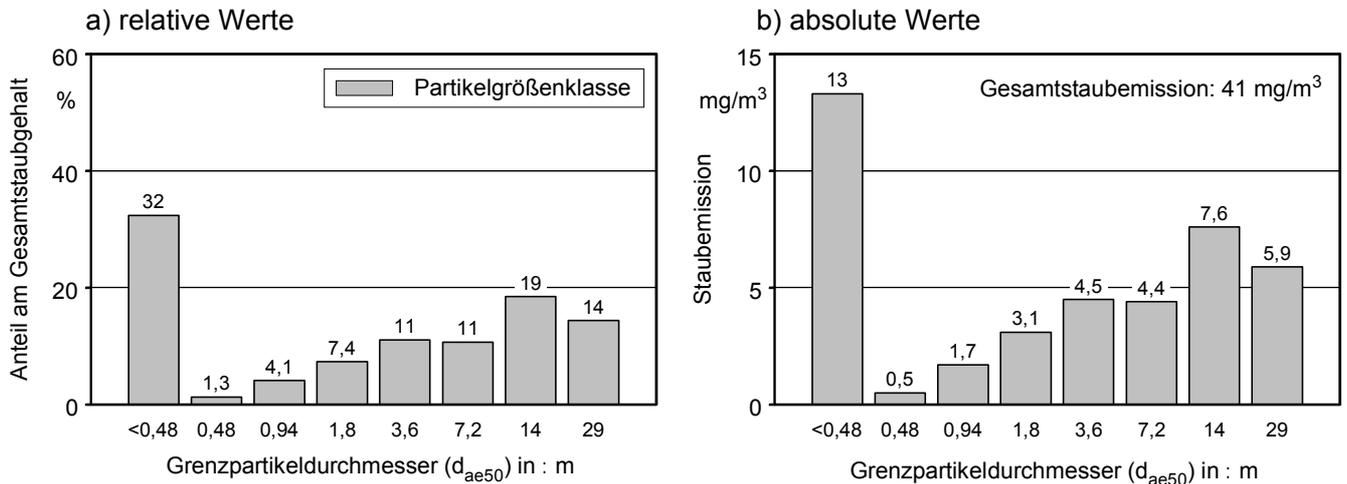
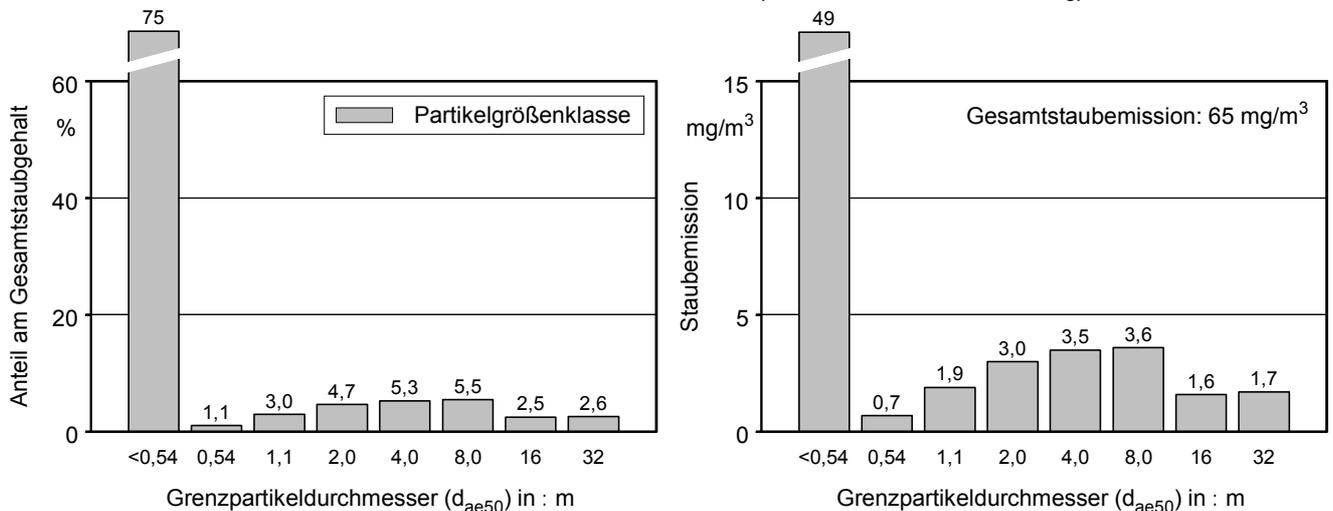
Heizlast: 100 % (Nennwärmeleistung)**Heizlast: 30 % (kleinste Dauerwärmeleistung)**

Abb. 36-C Massenanteile und emittierte Mengen der impaktierten Staubfraktionen bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage (Ergebnisse zu jeweils einer ausgewählten Einzelmessung) - Durchmesserangaben sind als untere Grenze der jeweiligen Partikelgrößenklasse zu interpretieren. Emissionswerte bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. Brennstoff: Fichtenhackgut, Wassergehalt: 13 %

6.3 Einflüsse auf die Gehalte aromatischer Kohlenwasserstoffe

6.3.1 Gehalte im Abgas

Die Messergebnisse zum PAK-Gehalt des Abgases (PAK-Emission) sind in Abb. 37 zusammengefasst. Dargestellt werden jeweils Mittelwerte und Spannweiten aus zwei bis fünf Einzelmessungen und - in drei Fällen - Einzelwerte aus einer Einzelmessung. Jede Einzelmessung bzw. der aus dieser gewonnene Messwert stellt einen Vierstundenmittelwert dar. Die angegebenen PAK-Gehalte sind Summenwerte aus 16 von der amerikanischen Umweltbehörde U.S. EPA als besonders umweltschädlich eingestuften PAK-Einzelverbindungen (vgl. Tab. 10, S. 31)

Einfluss der Brennstoffart und Aufbereitungsform. Die bereits bei der CO- und Gesamt-C-Emission (vgl. Abb. 29) festgestellten Brennstoffunterschiede wurden in gleicher Weise bei der PAK-Emission sichtbar. Bei allen drei Nicht-Holzbrennstoffen war ebenfalls eine Zunahme der PAK-Emissionen gegenüber dem Fichtenholz zu beobachten (Abb. 37, links oben). Beim Halmgut lag die PAK-Emission im Mittel um das 8fache und beim Rapspresskuchen um rund das 13fache höher als beim Fichtenholz. Mit durchschnittlich $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lagen die gemessenen PAK-Werte aber insgesamt auf einem niedrigeren Niveau als bei früheren Messreihen [71].

Unter den drei Halmgutarten zeigte die Triticale-Ganzpflanze teilweise auffällig niedrige PAK-Emissionen (Abb. 37, links oben). Von den zu dieser Brennstoffart gewonnenen fünf Emissionsmittelwerten lagen drei Werte sogar unter $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass bei der Ganzpflanze Brennstoffvorteile gegenüber Stroh und Heu hinsichtlich der PAK-Emission bestehen. Ähnliche Brennstoffvorteile waren - wie bereits in Kap. 6.1.1 beschrieben - auch hinsichtlich der CO-Emission zu beobachten.

Bei den untersuchten Aufbereitungsformen unterschieden sich die PAK-Emissionen jeweils um mindestens das 1,8fache voneinander (Abb. 37, rechts oben). Ein einheitlicher Trend zugunsten einer bestimmten Aufbereitungsform war allerdings nicht erkennbar.

Einfluss des Wassergehalts. Die PAK-Emission blieb bei den Wassergehaltsstufen 13 %, 20 % und 41 % weitgehend unverändert (Abb. 37, links unten). Eine sichtbare Minderung der PAK-Emission war dagegen bei der kleinsten untersuchten Wassergehaltsstufe ($w = 7 \%$) zu beobachten, bei der die Emissionswerte um rund das 3fache niedriger lagen als bei den übrigen untersuchten Wassergehaltsstufen. Damit liefern die erzielten Versuchsergebnisse Hinweise darauf, dass der Wassergehalt in dem für die Praxis besonders relevanten Wassergehaltsbereich (ab etwa 15 %) weitgehend keine Wirkung auf die Höhe der PAK-Emission hat. Zur Stützung dieser These sind allerdings weitere Messungen erforderlich.

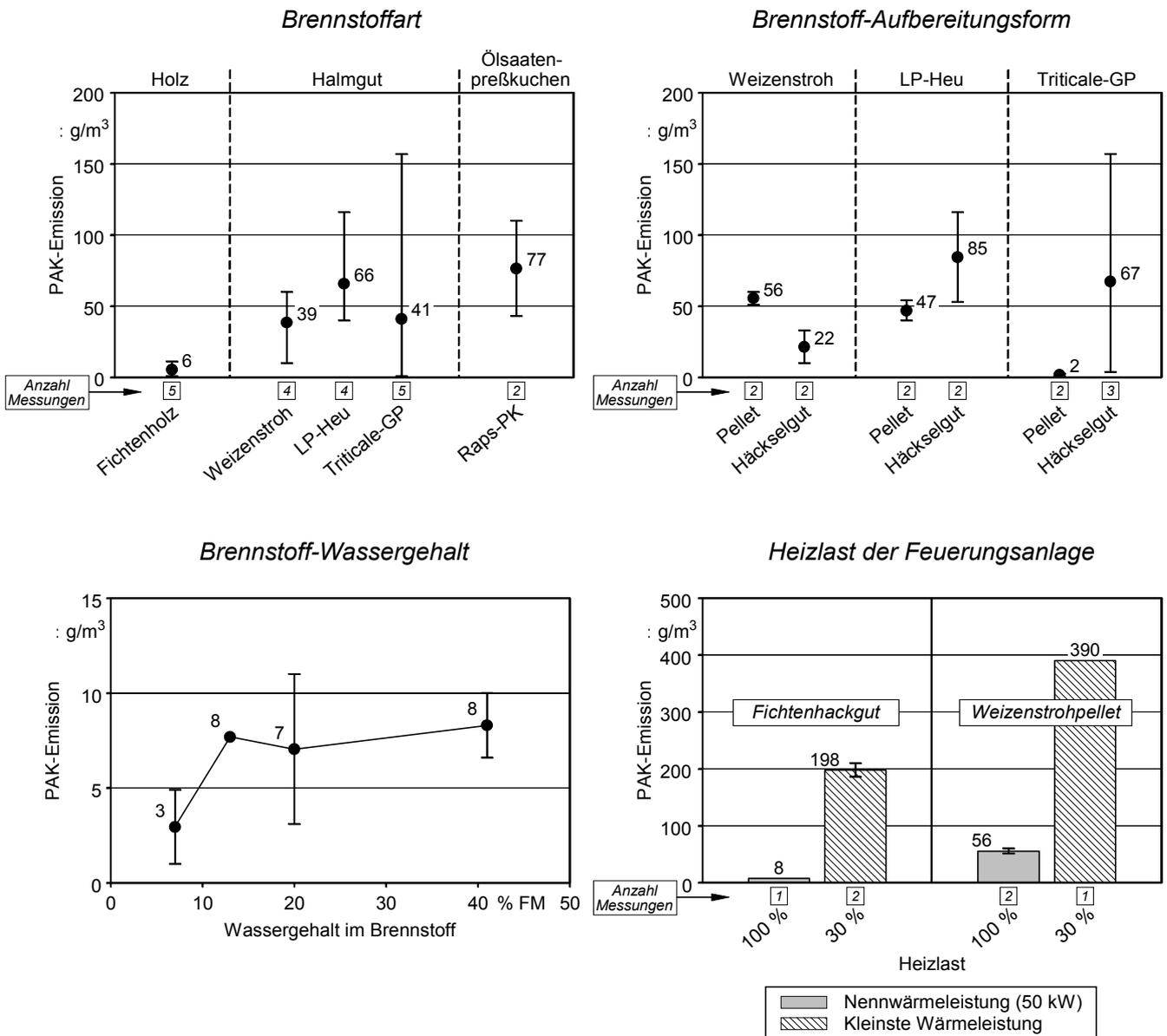


Abb. 37 PAK-Emissionen beim Einsatz verschiedener Biomassebrennstoffe und Brennstoff-Wassergehalte sowie bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage – Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus mehreren Einzelmessungen, angegeben als Vierstundennittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. PAK: Summenwert von 16 Einzelverbindungen nach U.S. EPA. Oben links: Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, w = 7-20 % (Holz); Häckselgut, w = 17-21 % und Pellet, w = 10-13 % (Halmgut); Pellet, w = 11 % (Ölsaatenpresskuchen). Oben rechts: Heizlast: 100 %; Brennstoff-Wassergehalt: w = 10-13 % (Pellet), w = 17-21 % (Häckselgut). Unten links: Ergebnisse aus ein bis zwei Einzelmessungen, Heizlast: 100 %. Brennstoff: Fichtenhackgut. Unten rechts: Brennstoff-Wassergehalt: w = 13 % (Holz), w = 11 % (Stroh)

Einfluss der Heizlast. Bei einer Heizlast von 30 % wurden - sowohl mit Holz als auch mit Stroh - deutlich höhere PAK-Emissionen festgestellt als bei einer Heizlast von 100 % (Abb. 37, rechts unten). Die gemessenen Emissionswerte lagen bei 30 % Heizlast mit 198 mg/m^3 und 390 mg/m^3 um das 7fache (Holz) bzw. 25fache (Stroh) höher. Die bereits bei den Emissionen von CO und Gesamt-C festgestellte Wirkung der Heizlast zeigte sich damit in gleicher Weise auch bei der PAK-Emission. Dass es sich bei den im Teillastbetrieb gemessenen PAK-Werten eher um untypisch hohe Werte handelt, zeigen die deutlich niedrigeren PAK-Emissionen aus einer anderen Untersuchung an einer Kleinanlage von LAUNHARDT et al. [71].

Korrelation zu den Emissionen von CO, Gesamt-C und Staub. Die Ergebnisse von Korrelationsanalysen zwischen dem PAK-Gehalt und dem Gehalt von CO, Staub und Gesamt-C sind in Abb. 38 sowie in Abb. 63 und Abb. 64 des Anhangs E zusammengefasst und jeweils getrennt für die untersuchten Einflussgrößen dargestellt. Zwischen der CO-Emission und der PAK-Emission ist - wie aufgrund der Verwandtschaft bei den Bildungsursachen zu erwarten war - eine relativ enge Korrelation festzustellen (Abb. 38, links oben). Für den bei der Korrelationsanalyse zugrunde gelegten linearen Korrelationsansatz wurde unter Berücksichtigung sämtlicher Versuchsvarianten ein Bestimmtheitsmaß (r^2) von 0,74 errechnet. Bei der nach Einflussgrößen getrennten Ergebnisdarstellung wird deutlich, dass die auf die jeweilige Einflussgröße bezogenen Korrelationen erhebliche Unterschiede aufweisen (Abb. 38, unten und rechts oben). Dabei fällt besonders das geringe Bestimmtheitsmaß ($r^2 = 0,21$) bei den Ergebnissen zu den Wassergehaltsversuchen auf.

Unterschiede in der Korrelationsausprägung werden auch zwischen den Nicht-Holz-brennstoffen und dem Fichtenholz sichtbar (Abb. 38, rechts oben). Die Korrelation zwischen der PAK-Emission und der CO-Emission ist bei Halmgut und Rapspresskuchen stärker ausgeprägt als beim Fichtenholz. Dies ist ebenso bei den Heizlastversuchen zu beobachten. Allerdings ist anzumerken, dass die Interpretierbarkeit der Ergebnisse aufgrund der wenigen vorliegenden Werte insgesamt gering ist.

Im Vergleich zur Korrelation zwischen den Emissionsgrößen CO und PAK ist die Korrelation zwischen Gesamt-C und PAK schwächer ausgeprägt (Abb. 63, Anhang E). Praktisch keine Korrelation ist zwischen den Emissionsgrößen Staub und PAK festzustellen ($r^2 < 0,1$), wenn die Ergebnisse zu den jeweiligen Einflussgrößen gemeinsam betrachtet werden (Abb. 64 links oben, Anhang E). Bei alleiniger Betrachtung der Ergebnisse zu den Einflussgrößen Heizlast und Brennstoffart wird dagegen zumindest eine Korrelation zwischen der Staubemission und der PAK-Emission ($r^2 = 0,94$ bzw. $0,42$) sichtbar.

Fazit. Die Ergebnisse zeigen eine enge Korrelation zwischen den PAK- und CO-Emissionen. Der Ausstoß an PAK bleibt auf niedrigem Niveau, solange eine hohe Ausbrandqualität der Brenngase gewährleistet ist, was bei den hier untersuchten Betriebs-

bedingungen nicht immer der Fall war. Das Risiko erhöhter Emissionen besteht vor allem bei den Nicht-Holz Brennstoffen und im Betrieb bei kleinster Dauerwärmeleistung. Durch den Einsatz von homogenen (konditionierten) Brennstoffformen (z. B. Pellets) sind hier emissionsmindernde Effekte möglich. Weitere Verbesserungen, insbesondere im Teillastbetrieb, sind durch Optimierungsmaßnahmen bei der Verbrennungstechnik zu erwarten.

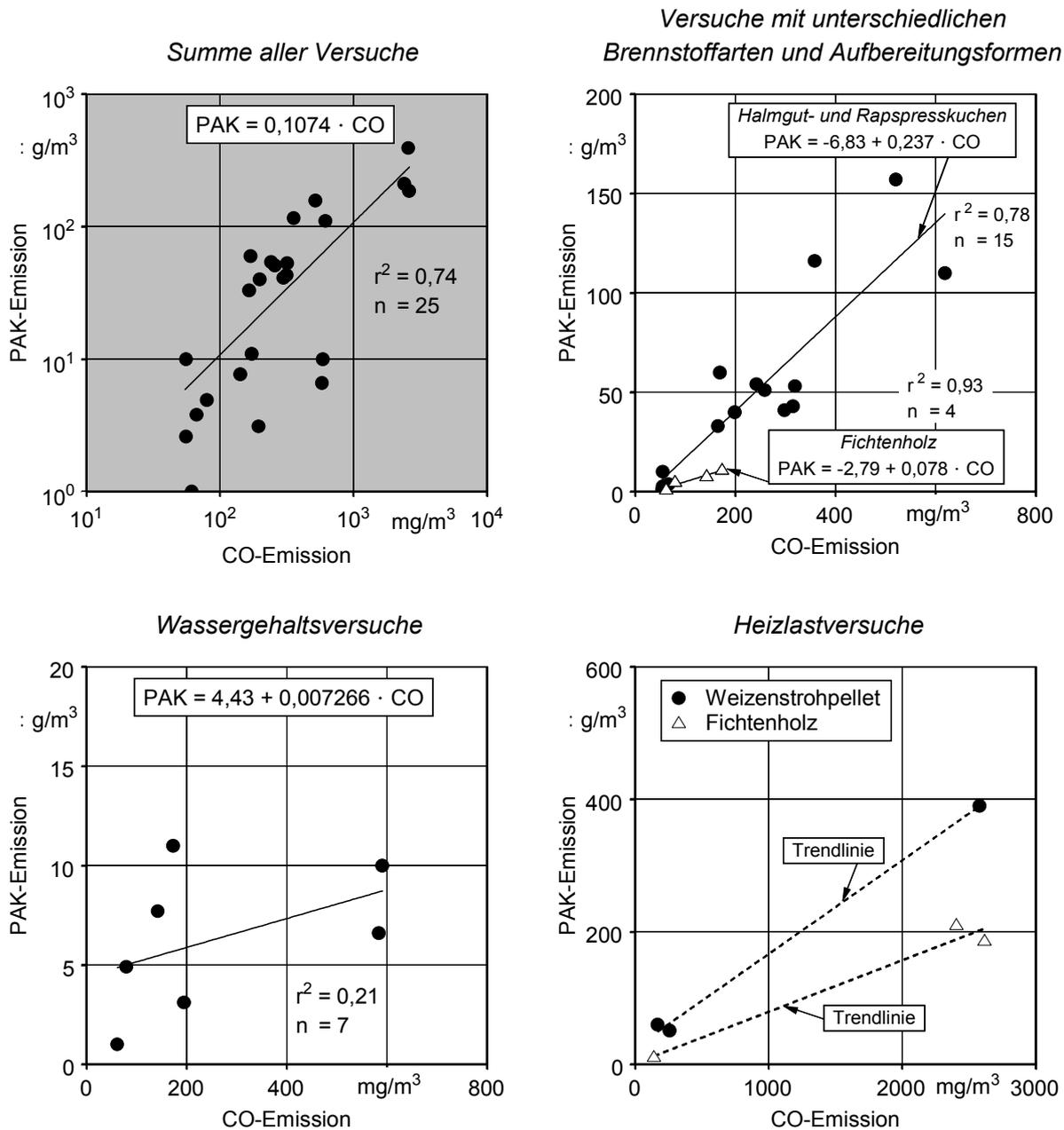


Abb. 38 Korrelationen zwischen den Emissionen von PAK und CO (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$) - Alle Werte angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. PAK: Summenwert von 16 Einzelverbindungen nach U.S. EPA. Oben: Heizlast: 100 %; Brennstoffe: Holz mit Rinde (Hackgut, w = 7-20 %) Halmgut (Pellet, w = 10-13 % und Häckselgut, w = 17-21 %), Ölsaatenpresskuchen (Pellet, w = 11 %). Links unten: Heizlast: 100 %; Brennstoff: Fichtenhackgut; Wassergehalt: 7, 13, 20, 41 %. Rechts unten: Brennstoff: Fichtenhackgut und Weizenstrohpellet; Wassergehalt: 13 % (Holz), 11 % (Stroh)

6.3.2 Gehalte in der Feuerraumasche

Die Feuerraumasche stellt den mengenmäßig bedeutendsten Verbrennungsrückstand dar. In der vorliegenden Arbeit machte sie 85 bis rund 95 % des gesamten anfallenden Verbrennungsrückstandes aus (Abb. 39), was einer Aschemenge von 13 g (Holz) bzw. 69 g (Stroh) je Kilogramm eingesetzter Brennstoff-Trockenmasse entsprach. Der in diesem Verbrennungsrückstand enthaltene PAK-Gehalt ist - jeweils für die untersuchten Einflussgrößen - in Abb. 41 dargestellt. Die darin angegebenen Konzentrationswerte sind Summenwerte der 16 PAK-Einzelverbindungen nach U.S. EPA. Jeder Konzentrationswert gibt die PAK-Belastung der Feuerraumasche eines Versuchstages an (Anlagenbetriebszeit etwa 14 bis 16 Stunden, vgl. Kap. 4.4.2).

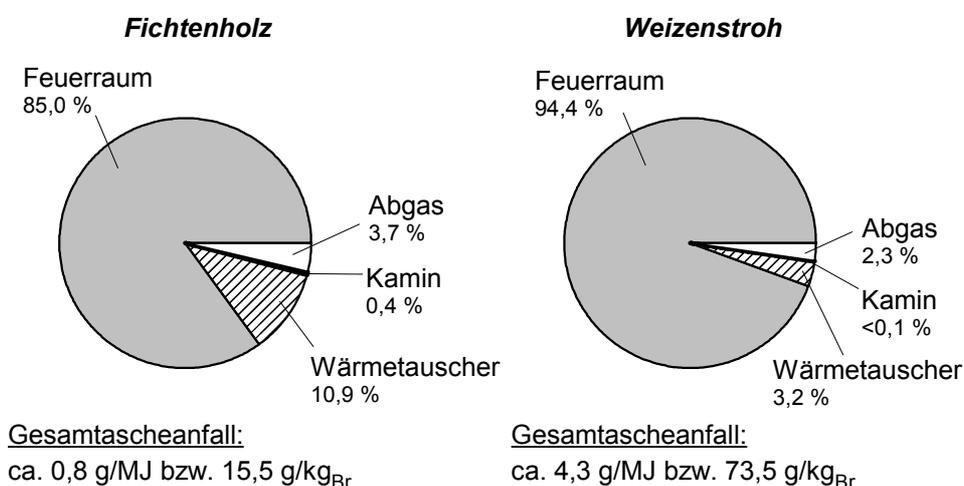


Abb. 39 Aufteilung des Ascheanfalls nach Abscheidebereichen - Heizlast der Feuerungsanlage: 100 % (= Nennwärmeleistung); Kaminascheangaben beziehen sich auf die im Abgasmessstrecken-Teilstück zwischen Abgasstutzen der Feuerungsanlage und Staubmessstelle angefallene Asche (vgl. Kap. 4.3.1, S. 62). Links: Fichtenhackgut, Wassergehalt: 20 %. Rechts: Weizenstrohpellet, Wassergehalt: 11 %

Einfluss der Brennstoffart. Die im Abgas beobachtete Zunahme des PAK-Gehalts bei den Nicht-Holzbrennstoffen (gegenüber dem Fichtenholz) war in der Feuerraumasche nicht zu festzustellen. Im Gegenteil, in der Feuerraumasche wurden bei den Nicht-Holzbrennstoffen stets deutlich niedrigere PAK-Gehalte gefunden. Bei den Halmgütern und dem Rapspresskuchen lagen die PAK-Werte in einem Konzentrationsbereich zwischen 9,9 mg/kg und 20 mg/kg (Abb. 41, links oben). Beim Fichtenholz erreichten die in der Feuerraumasche gemessenen PAK-Konzentrationen mit durchschnittlich 83 mg/kg ein Niveau, das rund 6fach höher lag als das bei den Nicht-Holzbrennstoffen. Darüber hinaus war beim Fichtenholz auch ein deutlich höherer Anteil an organischen Bestandteilen in der Feuerraumasche festzustellen, was anhand der gemessenen Glühverlustwerte sichtbar wurde (Abb. 40).

Es ist anzunehmen, dass der höhere PAK-Gehalt in der Feuerraumasche des Fichtenholzes gegenüber dem der Nicht-Holzbrennstoffasche auf den höheren Ligningehalt des Holzes zurückzuführen ist (vgl. Tab. 1, S. 4). Da Lignin eine aromatische Grundstruktur aufweist, ist es chemisch eng mit den PAK verwandt. Es stellt damit eine naturgemäß im Brennstoff enthaltene PAK-Vorläufersubstanz dar. Darüber hinaus besitzt das Lignin im Vergleich zu den anderen Brennstoffbestandteilen (z.B. Cellulose und Polyosen) den höchsten Schmelzpunkt. Es wird somit erst viel später thermisch zersetzt. Die hohe thermische Resistenz ist möglicherweise auch eine Erklärung dafür, dass die beobachteten Glühverluste bei den Holzaschen höher waren als bei den Nicht-Holzaschen. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kommt MARUTZKY [80] in seinen Untersuchungen. Die Tatsache, dass beim Fichtenholz die höheren PAK-Gehalte der Feuerraumasche nicht auch im Abgas auftraten, könnte auf eine Bildung der PAK an der Oberfläche schwerer Aschepartikel zurückzuführen sein, die aufgrund ihres Gewichtes nicht mit dem Abgas mitgerissen wurden, oder die PAK wurden erst nach der Abschaltung der Feuerungsanlage in der noch heißen Asche gebildet.

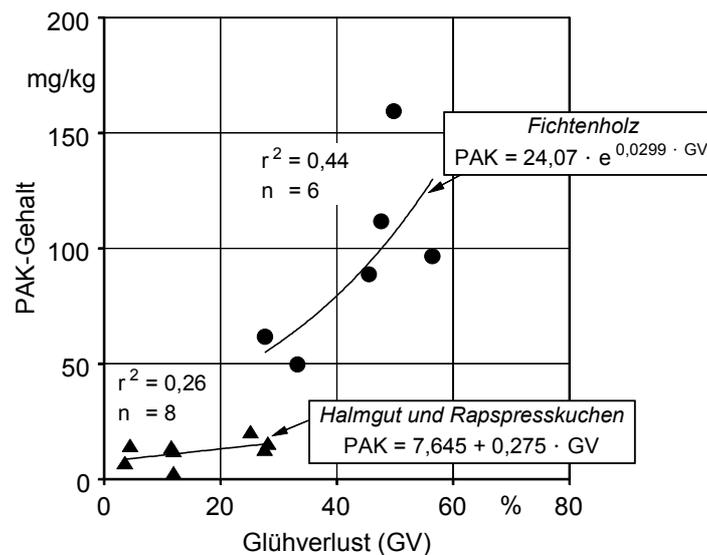


Abb. 40 Korrelation zwischen dem PAK-Gehalt und dem Glühverlust der Feuerraumasche (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$) - Alle Werte bezogen auf Trockenmasse

Bei der Bewertung der Brennstoffe unter dem Gesichtspunkt der Aschequalität soll nicht unerwähnt bleiben, dass der hohe PAK-Gehalt der Holzaschen - im Vergleich zu den Nicht-Holzaschen (vgl. Abb. 39) - bei der Umrechnung auf energiemengenbezogene Konzentrationen durch den rund 5fach niedrigeren Gesamtascheanfall kompensiert wurde. Bezogen auf die jeweils produzierte Energiemenge ergaben sich für die untersuchten Brennstoffe vergleichbare PAK-Gesamtmassen in der Feuerraumasche, obwohl bei den zugrunde liegenden PAK-Gehalten große Unterschiede vorlagen.

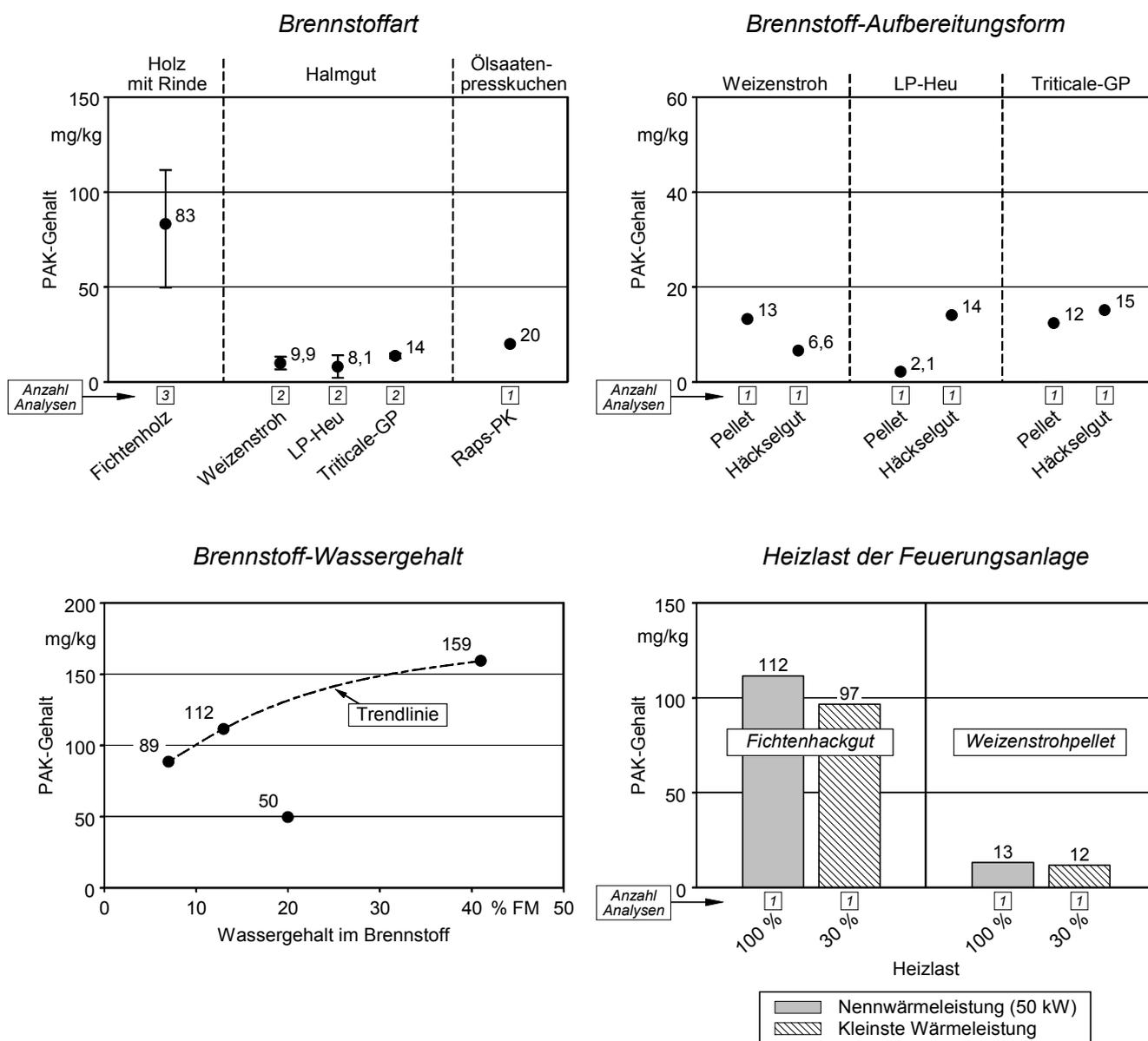


Abb. 41 PAK-Gehalt der Feuerraumasche beim Einsatz verschiedener Biomassebrennstoffe und Brennstoff-Wassergehalte sowie bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage – Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus mehreren Verbrennungsversuchen, bezogen auf die Trockenmasse. PAK: Summenwert von 16 Einzelverbindungen nach U.S. EPA. Links oben: Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, w = 7-20 % (Holz); Häckselgut, w = 17-21 % und Pellet, w = 10-13 % (Halmgut); Pellet, w = 11 % (Ölsaatenpresskuchen). Rechts oben: Heizlast: 100 %; Brennstoff-Wassergehalt: w = 10-13 % (Pellet), w = 17-21 % (Häckselgut). Links unten: Ergebnisse von jeweils einem Verbrennungsversuch pro Wassergehaltsstufe, Heizlast: 100 %. Brennstoff: Fichtenhackgut. Rechts unten: Brennstoff-Wassergehalt: w = 13 % (Holz), w = 11 % (Stroh)

Einfluss der Aufbereitungsform. Unterschiede im PAK-Gehalt der Feuerraumasche wurden auch bei den beiden Aufbereitungsformen Pellet und Häckselgut sichtbar (Abb. 41, rechts oben). Allerdings fielen sie hier deutlich geringer aus als bei dem vorhergehenden Vergleich der Brennstoffarten. Insgesamt ergab sich für die in der Feuerraumasche gefundenen PAK-Gehalte ein ähnliches Bild wie für die im Abgas gemessenen CO-, Gesamt-C- und PAK-Gehalte (vgl. Abb. 30 und Abb. 37). Ein einheitlicher Trend zugunsten der einen oder anderen Aufbereitungsform ließ sich aus den PAK-Unterschieden in der Feuerraumasche nicht ableiten.

Einfluss des Wassergehalts. Die Ergebnisse der Verbrennungsversuche zu dieser Einflussgröße lassen einen grundsätzlichen Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt im Brennstoff und dem PAK-Gehalt der Feuerraumasche erkennen (Abb. 41, links unten). Ein Ansteigen des Brennstoff-Wassergehalts ging - anders als im Abgas (vgl. Kap. 6.3.1) - mit einer Zunahme des PAK-Gehalts in der Feuerraumasche einher.

Nicht eingehalten wurde dieser Trend vom PAK-Wert der Versuchsvariante mit 20 %-Wassergehalt. Eine mögliche Erklärung dafür liefert der Glühverlust der Feuerraumasche. Wie Abb. 40 zeigt, besteht ein funktionaler Zusammenhang zwischen dem PAK-Gehalt der Feuerraumasche und ihrem Glühverlust. Dieser Zusammenhang wird beim Fichtenholz, für das die Ergebnisse aus der Versuchsreihe mit verschiedenen Brennstoff-Wassergehalten herangezogen wurden, von dem PAK-Wert der 20 %-Wassergehaltsstufe (PAK-Gehalt: 50 mg/kg, Glühverlust: 33 %) nicht durchbrochen. Daraus wird ersichtlich, dass der Brennstoff-Wassergehalt für den PAK-Gehalt der Feuerraumasche lediglich als indirekte Einflussgröße anzusehen ist. Auch bei feuchteren Brennstoffen kann der PAK-Gehalt der Feuerraumasche offenbar unbeeinflusst bleiben, sofern der Grad des Ascheausbrands (= Glühverlust) sich nicht ändert.

Einfluss der Heizlast. Der PAK-Gehalt der Feuerraumasche nahm - anders als derjenige des Abgases (vgl. Abb. 37, rechts unten) - mit sinkender Heizlast ab (Abb. 41, rechts unten). Verglichen mit der deutlichen Zunahme des PAK-Gehalts im Abgas (um das 7- bis 25-fache) fiel die Abnahme in der Feuerraumasche relativ gering aus (um ca. 8 bis 13 %). Im Gegensatz zum PAK-Gehalt der Feuerraumasche nahm der Glühverlust der Feuerraumasche mit sinkender Heizlast zu (nicht dargestellt in Abb. 41).

Fazit. Bei der Feuerraumasche besteht eine statistisch signifikante Korrelation zwischen ihrem PAK-Gehalt und ihrem Gesamtgehalt an organischen Bestandteilen. Der PAK-Gehalt der Feuerraumasche blieb auf niedrigem Niveau, wenn die Asche einen hohen Ausbrandgrad aufwies bzw. der Anteil unverbrannter Brennstoffreste (Holzkohle) gering war. Trotz vergleichbarer Betriebsbedingungen ergaben sich in der Feuerraumasche bezüglich des Glühverlusts und des PAK-Gehalts erhebliche Unterschiede zwischen dem Fichtenholz und den Nicht-Holzbrennstoffen (Halmgut und Rapspresskuchen). Maßnah-

men, die einen besseren Ascheausbrand bewirken, lassen daher günstige Effekte bei der Minderung des PAK-Gehalts in den Aschen erwarten.

6.3.3 Gehalte in der Wärmeübertrager- und Kaminasche

Die Aschen aus dem Wärmeübertrager der Feuerungsanlage und dem Kaminsystem sind - im Vergleich zur Asche aus dem Feuerraum - mengenmäßig weniger relevant. In der vorliegenden Arbeit machten diese Aschen zusammen rund 3 bis 11 % des gesamten anfallenden Verbrennungsrückstandes aus (vgl. Abb. 39, S. 118). Das entsprach einer Aschemenge von 1,8 g (Holz) bzw. 2,4 g (Stroh) je Kilogramm eingesetzter Brennstoff-Trockenmasse. Der in der Wärmeübertrager- und Kaminasche gefundene PAK-Gehalt ist - jeweils getrennt nach den untersuchten Brennstoffarten - in Abb. 43 und für die untersuchten Heizlaststufen in Abb. 44 dargestellt. Die darin angegebenen Konzentrationswerte sind Summenwerte der 16 PAK-Einzelverbindungen nach U.S. EPA. Jeder Konzentrationswert gibt die PAK-Beladung der Feuerraumasche eines Versuchstages an.

Einfluss der Brennstoffart. Bei den Nicht-Holzbrennstoffen waren die PAK-Gehalte in der Wärmetauscher- und Kaminasche durchweg höher als beim Fichtenholz (Abb. 43). Je nach Art des Nicht-Holzbrennstoffs lagen die gemessenen PAK-Konzentrationen gegenüber denjenigen beim Fichtenholz um das 2- bis 6-fache höher (jeweils gemittelt über beide Aschen). Der Unterschied zwischen Holz und Nicht-Holzbrennstoffen machte sich damit in der Wärmeübertrager- und Kaminasche in der gleichen Weise wie im Abgas (vgl. Abb. 37, links oben), aber in umgekehrter Weise wie in der Feuerraumasche (Abb. 43) bemerkbar.

Bei den Nicht-Holzbrennstoffen waren auch die Unterschiede zwischen dem PAK-Gehalt der Wärmeübertragerasche und dem der Kaminasche größer als beim Fichtenholz (Abb. 43). Je nach Art des Nicht-Holzbrennstoffs unterschieden sich die im Wärmeübertrager gemessenen PAK-Gehalte um das 1,4- bis 2,1-fache gegenüber den in der Kaminasche gemessenen Konzentrationswerten, während der Unterschied beim Fichtenholz nur beim 1,2fachen Konzentrationswert lag. Ein einheitlicher Trend dahingehend, dass die Wärmeübertragerasche oder die Kaminasche stets stärker mit PAK beladen war, wurde nicht sichtbar.

Bei den Nicht-Holzbrennstoffen zeigte sich ferner eine Zunahme des PAK-Gehalts in der Wärmeübertrager- und Kaminasche gegenüber dem in der Feuerraumasche, während beim Fichtenholz eine leichte Abnahme zu beobachten war (Abb. 43). Diese Unterschiede zwischen der Feuerraumasche und der Wärmeübertrager- bzw. Kaminasche sind offensichtlich darauf zurückzuführen, dass die PAK-Anreicherung in der Feuerraumasche auf andere Weise erfolgte als in der Wärmeübertrager- und Kaminasche. Es

ist zu vermuten, dass die PAK in bzw. auf der Feuerraumasche, also erst im Aschekasten, im Zuge der thermischen Umsetzung von unverbrannten Brennstoffresten gebildet wurden. Das würde den höheren PAK-Gehalt bei den ligninhaltigeren Brennstoffen und die Korrelation zwischen dem PAK-Gehalt und dem Glühverlust erklären (vgl. Kap. 6.3.2). Dagegen entstanden die PAK der Wärmeübertrager- und Kaminasche im Wesentlichen durch Kondensation der im Abgas mitgeführten dampfförmigen PAK. Ein Hinweis für die stattgefundenene Kondensation ist, dass in der Wärmeübertrager- und Kaminasche die PAK- und Glühverlustwerte nicht miteinander korrelierten (Abb. 42). Die PAK-Anreicherung durch Kondensation scheint, wie anhand der hohen PAK-Gehalte bei den Nicht-Holzbrennstoffen deutlich wird, der dominierendere Effekt zu sein.

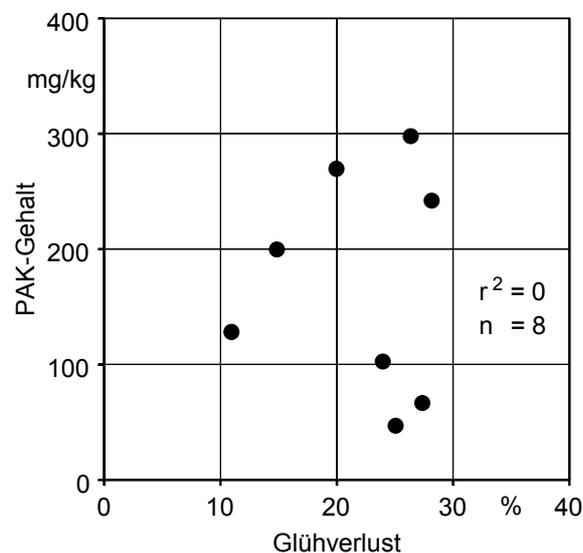


Abb. 42 Korrelation zwischen PAK-Gehalt und Glühverlust der Wärmeübertragerasche (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$) - Alle Werte bezogen auf Trockenmasse

Einfluss der Heizlast. Im Betrieb bei kleinster Dauerwärmeleistung (30 % Heizlast) lag der PAK-Gehalt der Wärmeübertrager- und Kaminasche deutlich höher als im Nennwärmeleistungsbetrieb (Abb. 44). Bei Fichtenholz betrug diese Konzentrationszunahme 40 %, bei Weizenstroh sogar über 200 %. Damit wurde im PAK-Gehalt der Wärmeübertragerasche das gleiche Verhalten wie im Abgas sichtbar, wobei allerdings die PAK-Zunahme in der Wärmeübertragerasche deutlich kleiner als im Abgas ausfiel.

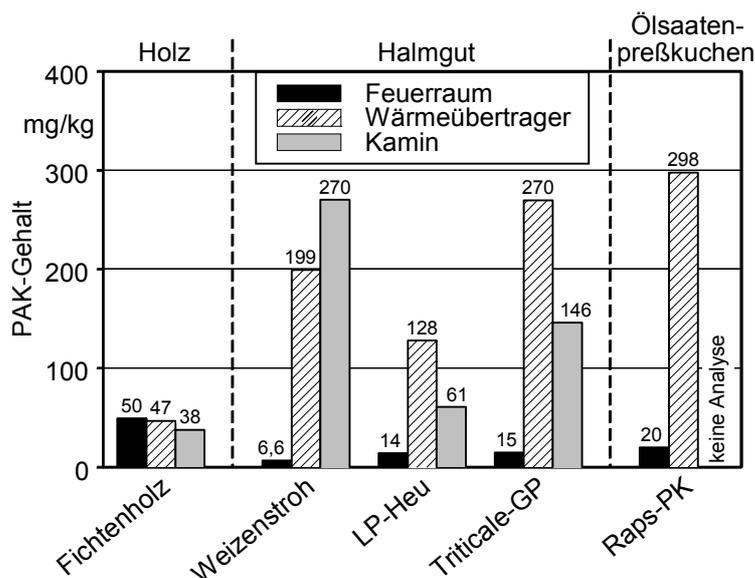


Abb. 43 PAK-Gehalt der Asche aus verschiedenen Abscheidebereichen beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe – Dargestellt sind Ergebnisse eines Verbrennungsversuches; alle Werte bezogen auf Trockenmasse. PAK: Summenwert von 16 Einzelverbindungen nach U.S. EPA. Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, w = 20 % (Holz); Häckselgut, w = 17-21 % (Halmgut); Pellet, w = 11 % (Rapspresskuchen)

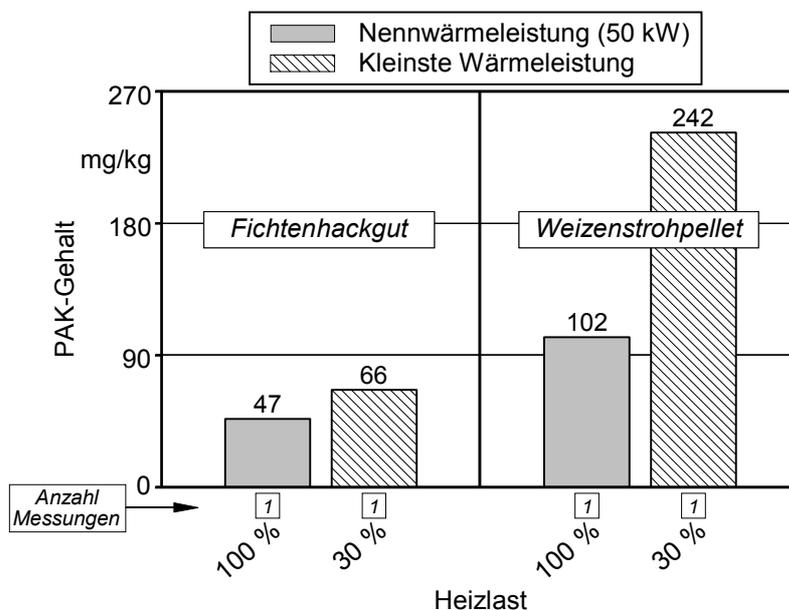


Abb. 44 PAK-Gehalt der Wärmeübertragerasche bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage – Dargestellt sind Ergebnisse von jeweils einem Verbrennungsversuch; alle Werte bezogen auf Trockenmasse. PAK: Summenwert von 16 Einzelverbindungen nach U.S. EPA. Brennstoff-Wassergehalt: w = 13 bzw. 20 % (Holz), w = 11 % (Stroh)

Fazit. Feuerraum-, Wärmeübertrager- und Kaminaschen wiesen hinsichtlich des PAK-Gehalts deutliche Brennstoffunterschiede auf. Anders als bei den Feuerraumaschen wiesen bei den Wärmeübertrager- und Kaminaschen nicht das Holz, sondern die Nicht-Holzbrennstoffe (Halmgut und Rapspresskuchen) den höchsten PAK-Gehalt auf. Bei der Wärmeübertrager- und Kaminasche ließ sich zudem keine statistisch signifikante Korrelation zwischen dem PAK-Gehalt und dem Ausbrandgrad der Asche feststellen. Durch die großen Unterschiede beim Gesamtaschemengenanfall wurden die Konzentrationsunterschiede zwischen Holz- und Nicht-Holzaschen jedoch in der Gesamtbilanz zum Teil kompensiert.

6.4 Einflüsse auf die Gehalte chlorhaltiger Schadstoffe

6.4.1 Gehalte im Abgas

In Abb. 47 bis Abb. 50 sind die Emissionsergebnisse zu den Stoffklassen

- polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F),
- polychlorierte Benzole (PCBz) und Phenole (PCPh) sowie
- Chlorwasserstoff (HCl)

zusammengefasst. Die PCDD/F-Gehalte sind als Toxizitätsäquivalente nach NATO-CCMS, die PCPh-Gehalte als Summenwerte der Mono- bis Pentachlorphenole und die PCBz-Emissionen als Summenwerte der Di- bis Hexachlorbenzole angegeben, wobei jeder Einzelwert einen Vierstundenmittelwert darstellt.

Auffälligkeiten bei den Wiederholungsmessungen. Bei der Auswertung der Verbrennungsversuche wurde festgestellt, dass der PCDD/F-Gehalt der zweiten Messung eines jeden Versuchstages (Wiederholungsmessung) deutlich niedriger war als derjenige der unmittelbar vorangegangenen ersten Messung (Abb. 45). Eine derartige Veränderung des PCDD/F-Gehalts könnte möglicherweise durch katalytische Effekte an den metallischen Oberflächen der Verbrennungsgas-geführten Anlagenwandungen hervorgerufen worden sein. Diese Wandungen waren zu Versuchsbeginn stets gereinigt, so dass das Abgas direkt mit den Wandungsoberflächen in Berührung kam. Mit fortschreitender Versuchsdauer war dies nicht mehr möglich, da sich zunehmend Ruß- und Aschepartikel auf den Oberflächen ablagerten und eine Zwischenschicht bildeten. Änderungen im Betriebsverhalten der Feuerungsanlage als weitere mögliche Ursache waren nicht zu beobachten (siehe CO-Gehalt und Temperatur in Abb. 45).

Bei den anorganischen Chlorverbindungen (gemessen als HCl) wurden die Änderungen im Konzentrationsverlauf nicht sichtbar. Inwieweit sie auch bei den anderen erfassten Organochlorverbindungen (PCPh, PCBz) auftraten, lässt sich anhand der vorliegenden

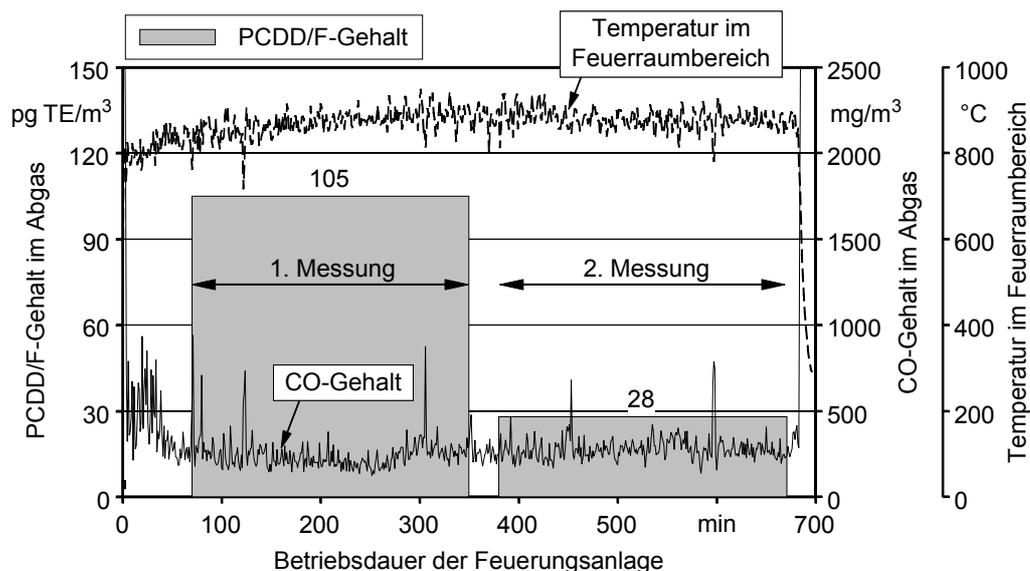


Abb. 45 Typischer zeitlicher Verlauf der Emissionen von PCDD/F und CO sowie der Feuerraumtemperatur während eines Verbrennungsversuchs - Emissionswerte bei tatsächlichem O_2 -Gehalt im Abgas (keine Normierung), bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand. PCDD/F angegeben als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. Temperatur: Mittelwert aus drei an unterschiedlichen Stellen des Feuerraumes gemessenen Einzeltemperaturen (vgl. Abb. 21, S. 66). Brennstoff: lufttrockenes Fichtenhackgut, Heizlast: 100 %

Ergebnisse nicht klären, da fast immer nur eine Messung durchgeführt wurde. Aufgrund der großen Unterschiede in den PCDD/F-Werten, die in Abb. 47 bis Abb. 50 in großen Spannweiten sichtbar werden, beziehen sich die folgenden Ausführungen im Wesentlichen auf die jeweils in diesen Abbildungen dargestellten Mittelwerte.

Einfluss der Brennstoffart. Bei den PCDD/F, PCBz, PCPh und HCl war durchweg eine Zunahme in den Massenkonzentrationen zu beobachten, wenn Nicht-Holzbrennstoffe (Stroh, Ganzpflanze, Heu und Rapspresskuchen) anstelle von Fichtenholz verbrannt wurden (Abb. 47). Besonders ausgeprägt war diese Zunahme bei Weizenstroh und Landschaftspflegeheu. Hier stieg die PCDD/F-Emission im Durchschnitt um das 13fache (Stroh) bzw. das 17fache (Heu) gegenüber dem Fichtenholz an. Die HCl-Emission stieg sogar auf mehr als 50fache höhere Werte an. Weniger ausgeprägt war die Emissionszunahme bezüglich der Organochlorverbindungen PCDD/F und PCPh (PCBz wurde bei dieser Halmgutart nicht bestimmt) bei der Ganzpflanze. Hier lag die PCPh-Emission im Durchschnitt nur rund 2fach höher als beim Fichtenholz; die PCDD/F-Emission lag sogar auf gleichem Niveau. Damit zeigte die Ganzpflanze bei den Organochlorverbindungen Vorteile gegenüber den anderen Nicht-Holzbrennstoffen.

Die zwischen den einzelnen Brennstoffarten, insbesondere zwischen den Holz- und Nicht-Holzbrennstoffen, zu beobachtenden Emissionsunterschiede lassen sich weitge-

hend durch Unterschiede im Chlorgehalt der Brennstoffe erklären (vgl. Tab. 25, S. 94). Wie die Ergebnisse der Korrelations- bzw. Regressionsanalysen zeigen, besteht ein relativ enger linearer Zusammenhang zwischen dem Gehalt von chlorhaltigen Schadstoffen im Abgas und dem Chlorgehalt im Brennstoff (Abb. 46). Ein solcher funktionaler Zusammenhang ist sowohl für die HCl-Emission als auch für die Emissionen von PCDD/F und PCPh festzustellen (eine Korrelationsanalyse wurde für PCBz aufgrund der wenigen Messwerte nicht durchgeführt). Eine Ausnahme bildet die Ganzpflanze. Bei diesem Brennstoff wird ein Zusammenhang zwischen der Emission von chlorhaltigen Schadstoffen und dem Brennstoffchlor nicht sichtbar, wenn die Emissionsgrößen PCDD/F, PCPh und PCBz betrachtet werden. Die Ergebnisse deuten damit auf mögliche Brennstoffvorteile für die Ganzpflanze hin. Die HCl-Emission scheint von diesen bei den Organochlorverbindungen beobachteten Effekten unbeeinflusst zu sein.

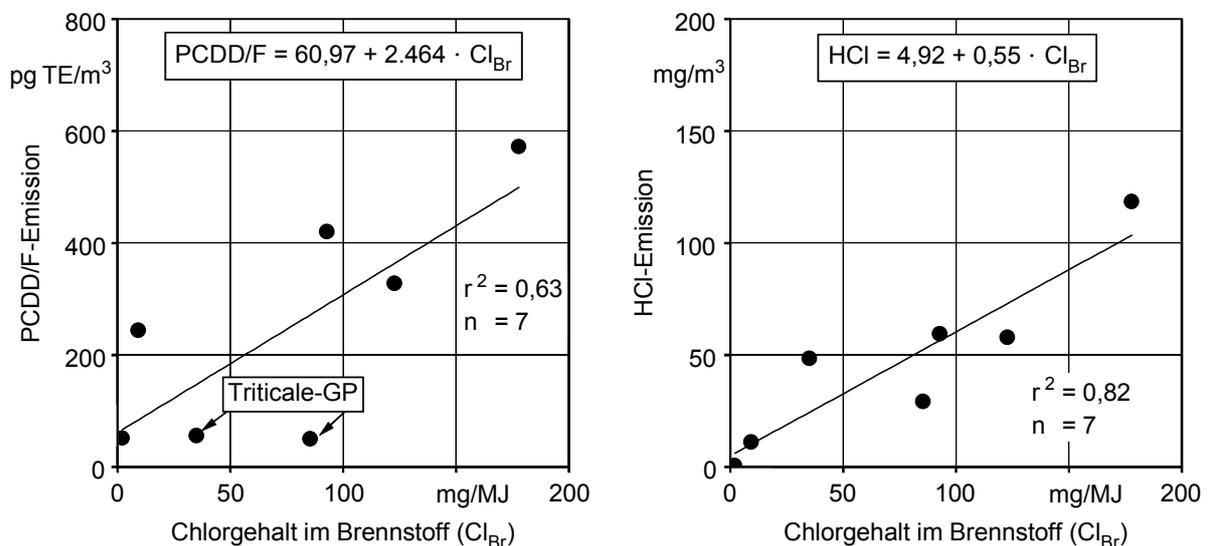


Abb. 46 Zusammenhang zwischen der PCDD/F-Emission und dem Chlorgehalt im Brennstoff (links) und zwischen der HCl-Emission und dem Chlorgehalt im Brennstoff (rechts) - Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$. Brennstoffwerte bezogen auf die Brennstoffenergie (in MJ). Emissionswerte bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂ (ein Ausreißer eliminiert). Bei den Emissionswerten ist je Datenpunkt der Mittelwert aus einer Vielzahl von Einzelmesswerten dargestellt. PCDD/F angegeben als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. Heizlast: 100 %. Brennstoffe: Holz mit Rinde (Hackgut, $w = 7-20\%$), Halmgut (Pellet, $w = 10-13\%$; Häckselgut, $w = 17-21\%$), Ölsaatenpresskuchen (Pellet, $w = 11\%$)

Einfluss der Aufbereitungsform. Auch zwischen den gehäckselten und pelletierten Aufbereitungsformen waren zum Teil deutliche Unterschiede bei den chlorhaltigen Schadstoffemissionen festzustellen (Abb. 48). Generelle Vorteile der einen oder anderen Aufbereitungsform wurden allerdings nicht sichtbar. Die Unterschiede lassen sich im Wesentlichen auf die relativ großen Schwankungen im Chlorgehalt der jeweiligen Brennstoffart zurückführen (vgl. Tab. 25, S. 94). Auffallend ist, dass die festgestellten Unter-

schiede zwischen den Pellets und dem Häckselgut für PCDD/F, PCPh und PCBz ein vergleichbares Bild ergeben, jedoch die HCl-Emission davon merklich abweicht. Dies zeigt bereits, dass die Emissionen von PCDD/F, PCPh und PCBz zueinander wesentlich stärker korrelieren als gegenüber der HCl-Emission.

Einfluss des Wassergehalts. Bei den Verbrennungsversuchen zum Wassergehaltseinfluss - untersucht wurden Brennstoff-Wassergehalte zwischen 7 und 41 % - zeigten die erfassten Emissionsgrößen unterschiedliche Effekte bezüglich ihres Verhaltens in Abhängigkeit vom Wassergehalt im Brennstoff (Abb. 49). Bei der HCl-Emission wurde ein deutlicher Einfluss durch den Brennstoff-Wassergehalt sichtbar. Mit zunehmendem Wassergehalt stiegen die HCl-Emissionswerte logarithmisch an, wobei sie insgesamt auf relativ niedrigem Niveau blieben. Ein Ansteigen der Emissionswerte mit zunehmendem Wassergehalt war auch bei den Emissionen von chlorierten Kohlenwasserstoffen (dargestellt an PCPh; PCBz wurde nicht gemessen) zu beobachten, wenngleich dieser Anstieg bis zu einem Wassergehalt von 20 % einen exponentiellen Verlauf zeigte. Anders als bei der HCl- und PCPh-Emission waren bei der PCDD/F-Emission keine nennenswerten Veränderungen in Abhängigkeit vom Brennstoff-Wassergehalt zu erkennen.

Einfluss der Heizlast. Bei den Verbrennungsversuchen zum Heizlastvergleich - untersucht wurden die Heizlaststufen 100 % (Nennwärmeleistung) und 30 % (kleinste Dauerwärmeleistung) - waren deutliche Heizlasteffekte bei den chlorierten Schadstoffemissionen zu beobachten (Abb. 50). Diese Effekte wirkten sich bei den Organochlorverbindungen (PCDD/F und PCPh, PCBz nicht gemessen) brennstoffspezifisch aus. Beim „chlorarmen“ Fichtenholz waren die Emissionswerte bei 30 %-Heizlast niedriger als bei 100 %-Heizlast. Das umgekehrte Bild zeigte sich beim „chlorreichen“ Weizenstroh. Hier lagen die Organochloremissionen bei einer Heizlast von 30 % höher. Mit einem PCDD/F-Gehalt von 4634 pg/m^3 und einem PCPh-Gehalt von $20 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ war beim Weizenstroh zugleich auch die größte Zunahme zu beobachten. Brennstoffspezifische Unterschiede waren bei der HCl-Emission nicht zu beobachten. Mit abnehmender Heizlast war stets eine Abnahme der HCl-Emissionswerte feststellen.

Korrelationsanalysen. Aus den Darstellungen in Abb. 47 und Abb. 48 leitet sich die Vermutung ab, dass die Höhe der PCDD/F-Emissionen einher geht mit hohen PCBz-, PCPh- und HCl-Emissionen. Eine Auswertung auf mögliche Korrelationen zwischen den gemessenen chlorhaltigen Emissionsgrößen bestätigt diese Vermutung lediglich für die Korrelationen zwischen PCDD/F und den Organochlorverbindungen PCPh (Abb. 51, links oben) und PCBz ($r^2 = 0,71$, bei $n = 6$, nicht dargestellt in Abb. 51). Die Korrelation zwischen der PCDD/F-Emission und der anorganischen HCl-Emission ist dagegen nur schwach ausgeprägt (Abb. 51, rechts oben).

In weiteren Korrelationsanalysen wurden mögliche Zusammenhänge zwischen der PCDD/F-Emission und den Emissionen von CO bzw. Staub untersucht. Die Ergebnisse hierzu lassen keine bzw. eine nur sehr schwache Korrelation erkennen (Abb. 51 unten). Folglich scheinen die hier betrachteten Messgrößen offenbar weitgehend unabhängig voneinander zu sein.

Fazit. Von den betrachteten Einflussgrößen war die Brennstoffart aufgrund der Unterschiede im Chlorgehalt die wichtigste Einflussgröße auf die Emissionen von chlorhaltigen Schadstoffen. Dies zeigte sich sowohl in Bezug auf die Organochloremissionen (PCDD/F, PCBz, PCPh) als auch in Bezug auf die Emissionen von anorganischen Chlorverbindungen (gemessen als HCl). Insbesondere bei den untersuchten Nicht-Holzbrennstoffen (Halmgut und Rapspresskuchen) wurden hier deutliche Nachteile gegenüber dem Holzbrennstoff sichtbar. Diese Nachteile wurden nochmals größer, wenn die Feuerungsanlage bei kleinster Dauerwärmeleistung (30 % Heizlast) betrieben wurde. Einzige Ausnahme bildete die Ganzpflanze, die trotz erhöhtem Chlorgehalt zumindest bei den Organochloremissionen kaum höhere Emissionswerte als das Holz aufwies.

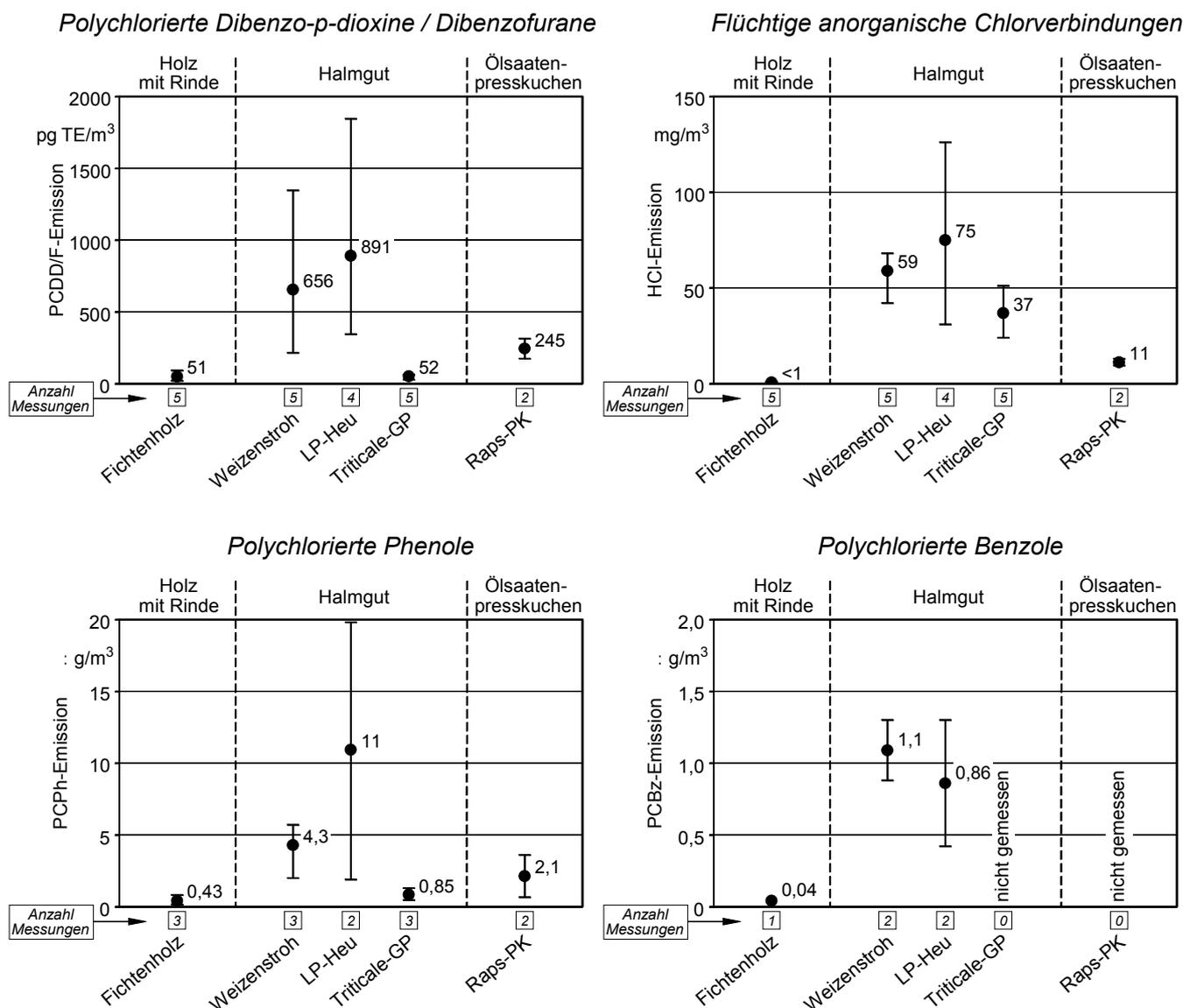


Abb. 47 Emissionen von chlorhaltigen organischen und anorganischen Schadstoffen beim Einsatz verschiedener Brennstoffarten – Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus mehreren Einzelmessungen, angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. PCDD/F angegeben als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. PCPh: Summenwert der mono- bis pentachlorierten Phenole. PCBz: Summenwert der di- bis hexachlorierten Benzole. Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, w = 7-20 % (Holz); Häckselgut, w = 17-21 % und Pellet, w = 10-13 % (Halmgut); Pellet, w = 11 % (Ölsaatenpresskuchen)

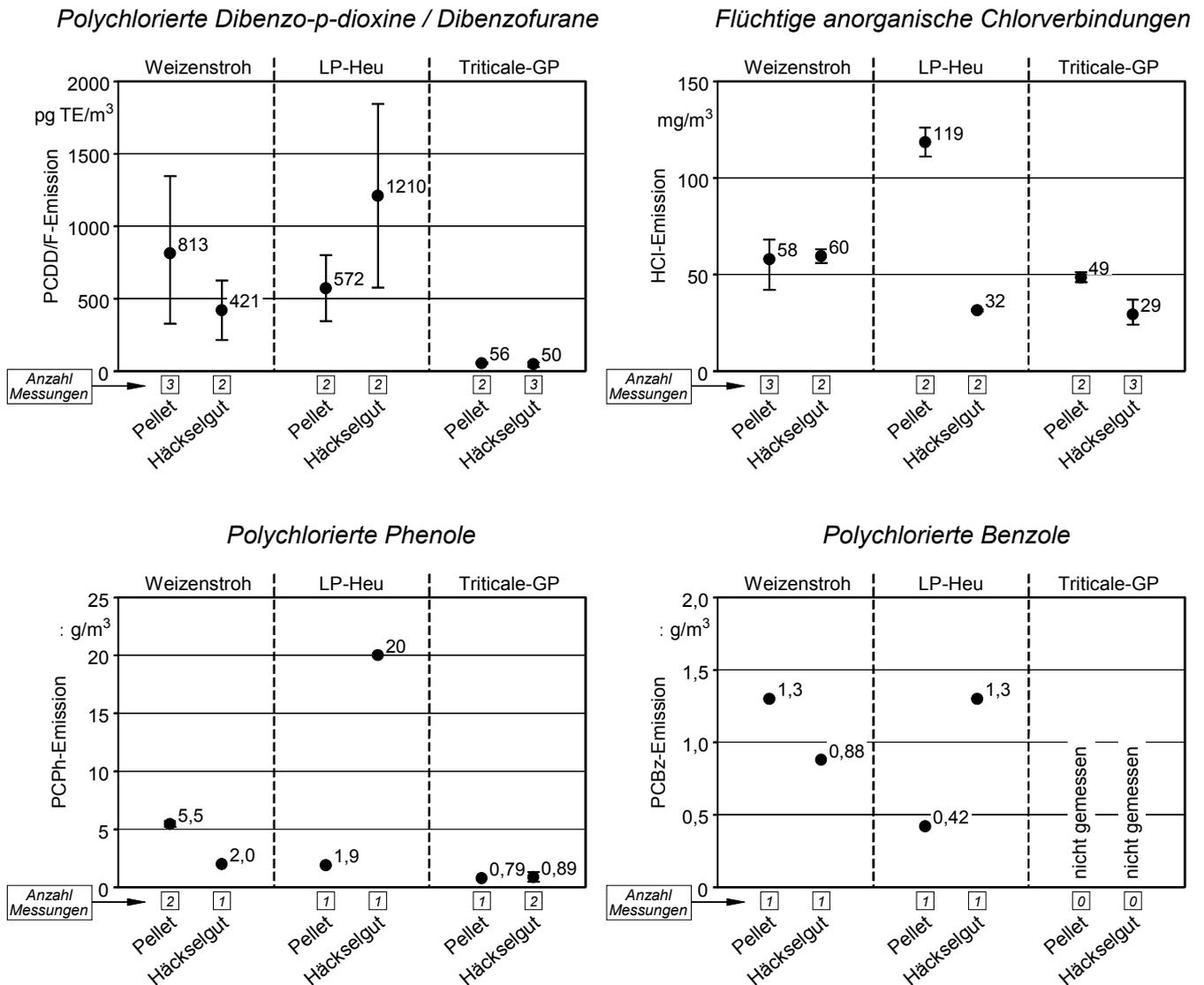


Abb. 48 Emissionen von chlorhaltigen organischen und anorganischen Schadstoffen beim Einsatz unterschiedlicher Brennstoff-Aufbereitungsformen – Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus mehreren Einzelmessungen, angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. PCDD/F angegeben als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. PCPh: Summenwert der mono- bis pentachlorierten Phenole. PCBz: Summenwert der di- bis hexachlorierten Benzole. Heizlast: 100 %; Brennstoff-Wassergehalt: w = 10-13 % (Pellet), w = 17-21 % (Häckselgut)

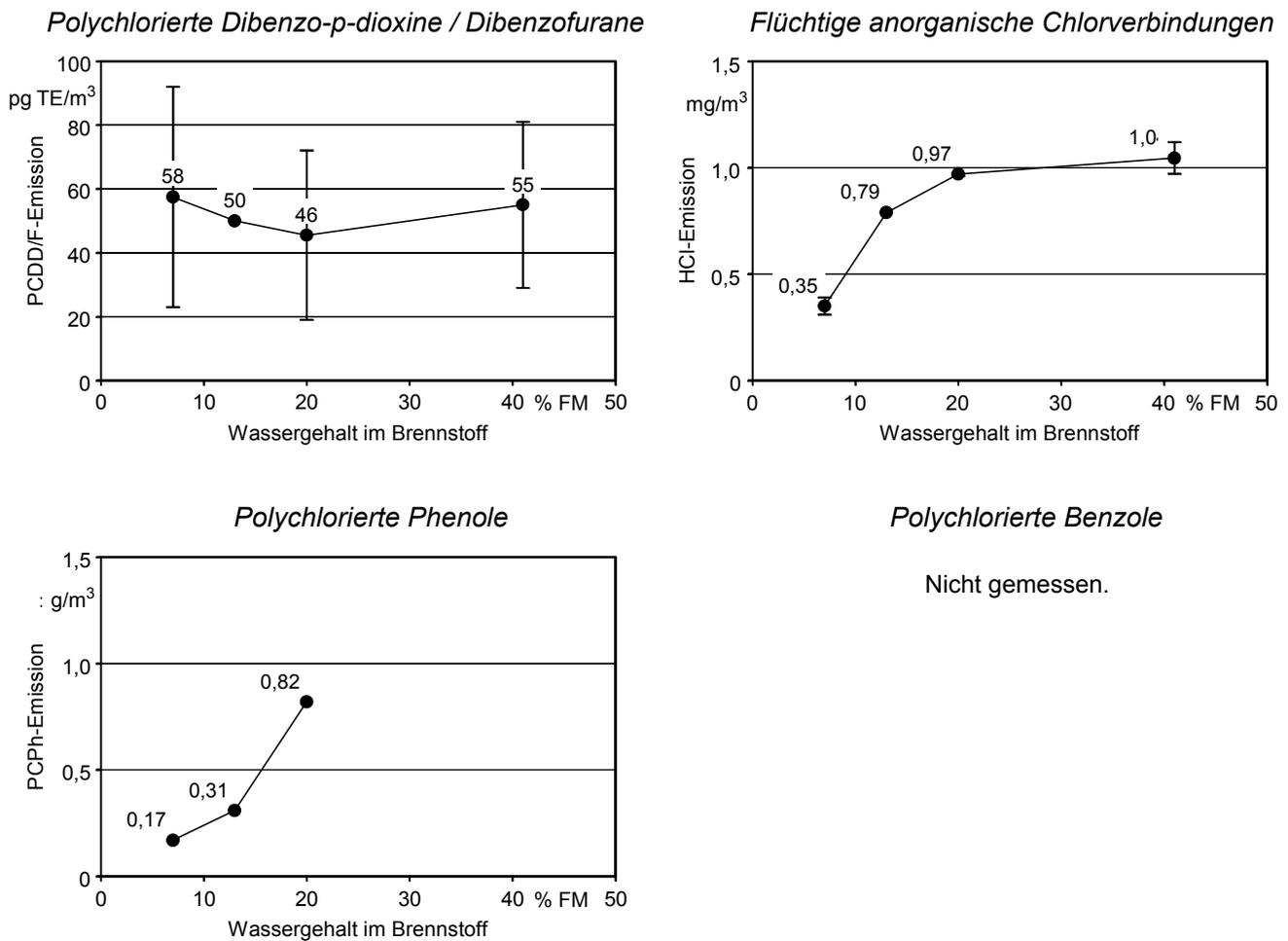


Abb. 49 Emissionen von chlorhaltigen organischen und anorganischen Schadstoffen beim Einsatz von Brennstoffen mit unterschiedlichen Wassergehalten (w) – Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus ein bis zwei Einzelmessungen, angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. PCDD/F angegeben als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. PCPh: Summenwert der mono- bis pentachlorierten Phenole. Heizlast: 100 %; Brennstoff: Fichtenhackgut

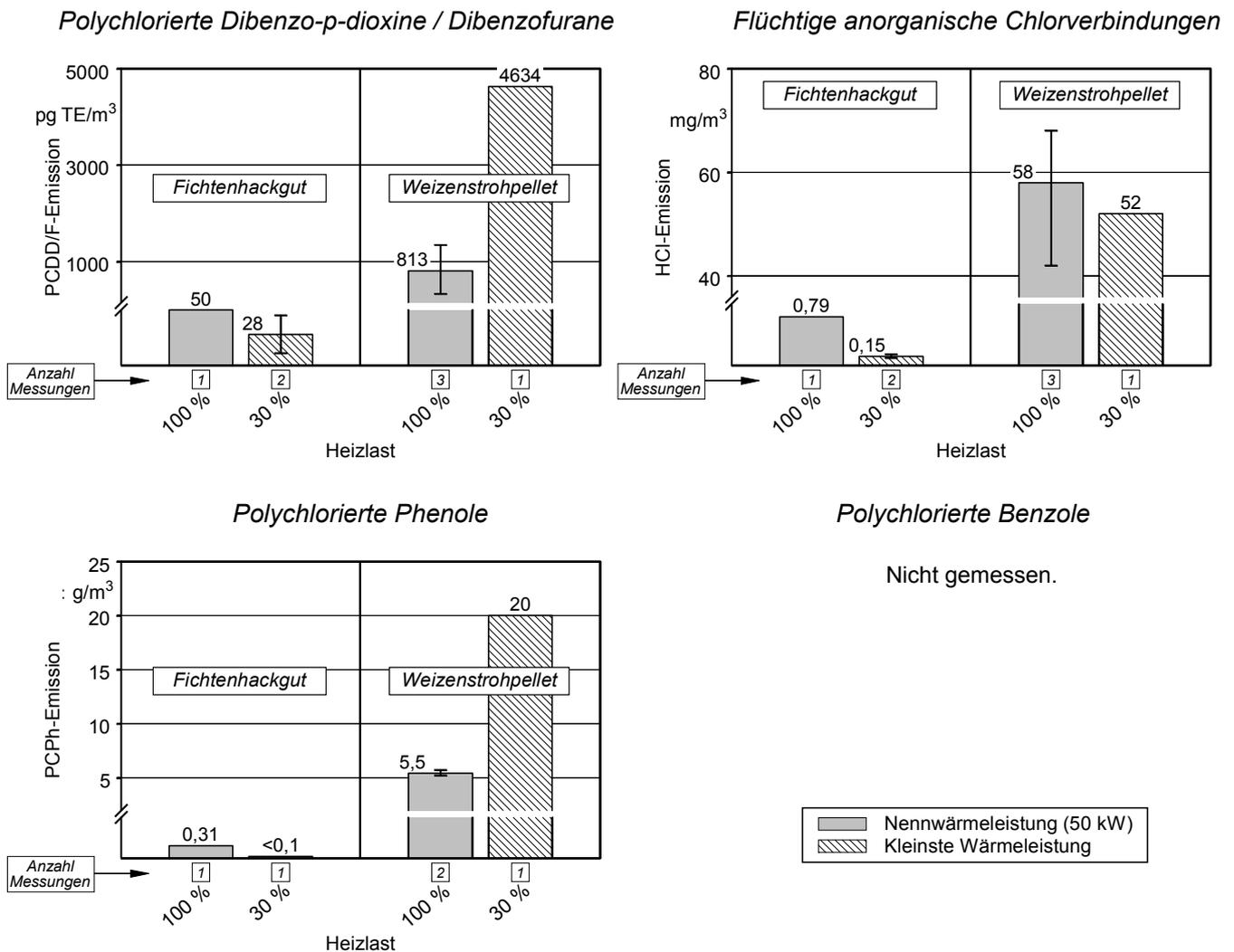


Abb. 50 Emissionen von chlorhaltigen organischen und anorganischen Schadstoffen bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage – Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus mehreren Einzelmessungen. Emissionswerte angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. PCDD/F angegeben als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. PCPh: Summenwert der mono- bis pentachlorierten Phenole. Brennstoffwassergehalte: 13 % (Holz), 11 % (Stroh)

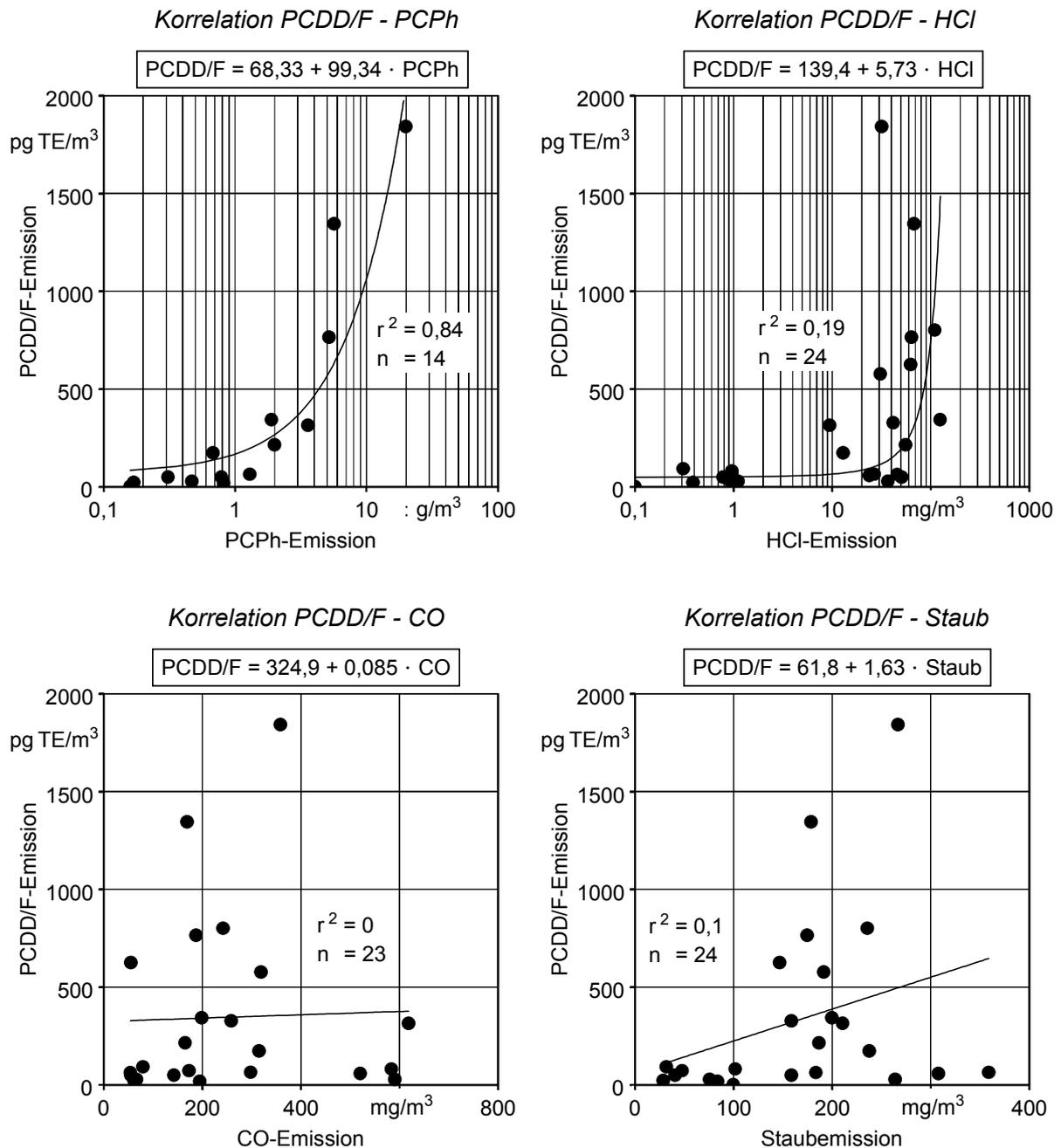


Abb. 51 Korrelation zwischen der PCDD/F-Emission und den Emissionen von PCPh, HCl, CO und Staub (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$) - Alle Werte angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O_2 . PCDD/F angegeben als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. PCPh: Summenwert der mono- bis pentachlorierten Phenole. Heizlast: 100 %; Brennstoffe: Holz mit Rinde (Hackgut, $w = 7-20$ %), Halmgut (Pellet, $w = 10-13$ % und Häckselgut, $w = 17-21$ %), Ölsaatenpresskuchen (Pellet, $w = 11$ %)

6.4.2 Gehalte in der Feuerraumasche

Die Messergebnisse zum PCDD/F-Gehalt der Feuerraumasche sind - jeweils für die untersuchten Einflussgrößen - in Abb. 53 zusammengefasst. Jeder darin angegebene Konzentrationswert gibt die PCDD/F-Beladung der Feuerraumasche eines Versuchstages an (Anlagenbetriebszeit etwa 14 bis 16 Stunden, vgl. Kap. 4.4.2).

Einfluss der Brennstoffart. Die bereits im Abgas beobachteten Brennstoffunterschiede (vgl. Abb. 47, S. 130) wurden in ähnlicher Weise auch in der Feuerraumasche sichtbar (Abb. 53, links oben). Insbesondere bei den Nicht-Holzbrennstoffen (Stroh, Ganzpflanze, Heu und Rapspresskuchen) wurden in der Feuerraumasche stets höhere PCDD/F-Gehalte gefunden als beim Fichtenholz. Die Brennstoffunterschiede in der Feuerraumasche waren allerdings deutlich weniger ausgeprägt als im Abgas. Mit durchschnittlich 5,5 bis 24 ng TE/kg war die Bandbreite der PCDD/F-Gehalte insgesamt relativ gering.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich, wenn der jeweilige PCDD/F-Gehalt auf eine energiemengenbezogene Konzentration umgerechnet wird. Durch den rund 5fach höheren Gesamtaschenanfall bei den untersuchten Nicht-Holzbrennstoffen (vgl. Abb. 39, S. 118) vergrößern sich die Unterschiede im PCDD/F-Gehalt zum Holz. Bezogen auf die jeweils produzierte Energiemenge ergeben sich dadurch bei den Nicht-Holzbrennstoffen gegenüber dem Fichtenholz deutlich größere PCDD/F-Mengen, die über die Feuerraumaschen anfielen. Dies sollte bei einer gesamtheitlichen Bewertung der in Abb. 53 (links oben) dargestellten Ergebnisse beachtet werden.

Einfluss der Aufbereitungsform. Bei den Pellets wurde gegenüber dem Häckselgut ein rund doppelt so hoher PCDD/F-Gehalt in der Feuerraumasche sichtbar (Abb. 53, rechts oben). Dieser Unterschied zeigte sich gleichermaßen bei allen drei für den Vergleich der Aufbereitungsformen herangezogenen Halmgutarten. Angesichts der wenigen vorliegenden Analysenwerte (nur je einer pro Aufbereitungsform und Halmgutart), lassen sich aus diesen Beobachtungen keine generellen Vorteile zugunsten einer Aufbereitungsform ableiten.

Einfluss des Wassergehalts. Bei den Verbrennungsversuchen mit unterschiedlichen Brennstoff-Wassergehalten - durchgeführt mit Fichtenhackgut - blieben die PCDD/F-Gehalte der Feuerraumaschen bei drei der vier analysierten Proben weitgehend unverändert auf niedrigem Niveau (Abb. 53, links unten). Nur bei der 20 %-Wassergehaltsstufe lag der PCDD/F-Gehalt der Feuerraumasche auf höherem Niveau. Da die Feuerraumasche dieser Versuchsvariante auch im PAK-Gehalt den festgestellten Trend durchbrach - dort aber nach unten zu einem niedrigeren PAK-Wert (vgl. Abb. 41, S. 120) -, ist zu vermuten, dass die PCDD/F-Erhöhung bei der 20 %-Wassergehaltsstufe nicht auf

den Brennstoff-Wassergehalt zurückzuführen ist, sondern vielmehr durch andere Effekte hervorgerufen wurde.

Einfluss der Heizlast. Im Betrieb bei der kleinsten Dauerwärmeleistung war eine Abnahme des PCDD/F-Gehalts in der Feuerraumasche gegenüber dem Betrieb bei Nennwärmeleistung zu festzustellen (Abb. 53, rechts unten). Diese Abnahme der PCDD/F-Konzentration wurde sowohl beim „chlorreichen“ Weizenstroh als auch - in geringerem Maße - beim „chlorarmen“ Holz sichtbar. Damit war in der Feuerraumasche ein anderes PCDD/F-Verhalten zu beobachten als im Abgas (vgl. Abb. 50, S. 133). Da die PCDD/F-Bildung bekanntlich in hohem Maße temperaturabhängig ist (Kap. 2.3.3.2), lassen sich die niedrigeren PCDD/F-Werte bei kleinster Dauerwärmeleistung möglicherweise durch die mit der Lastabsenkung einher gegangene Absenkung der Feuerraumtemperatur bzw. der im Feuerraum herrschenden Aschetemperatur erklären. Während im Nennwärmeleistungsbetrieb an den drei im Feuerraum eingerichteten Temperaturmessstellen (vgl. Abb. 21, S. 66) durchschnittliche Temperaturen von 790 °C (Stroh) bzw. 860 °C (Holz) gemessen wurden, lagen sie demgegenüber im Schwachlastbetrieb lediglich bei 530 °C (Stroh) bzw. 460 °C (Holz).

Korrelationsanalysen. In Korrelationsanalysen wurde der Grad des Zusammenhangs zwischen dem PCDD/F-Gehalt und dem Chlorgehalt sowie zwischen dem PCDD/F-Gehalt und dem Glühverlust der Feuerraumasche untersucht. Wie die in Abb. 52 links dargestellten Ergebnisse erkennen lassen, besteht eine relativ enge positive Korrelation

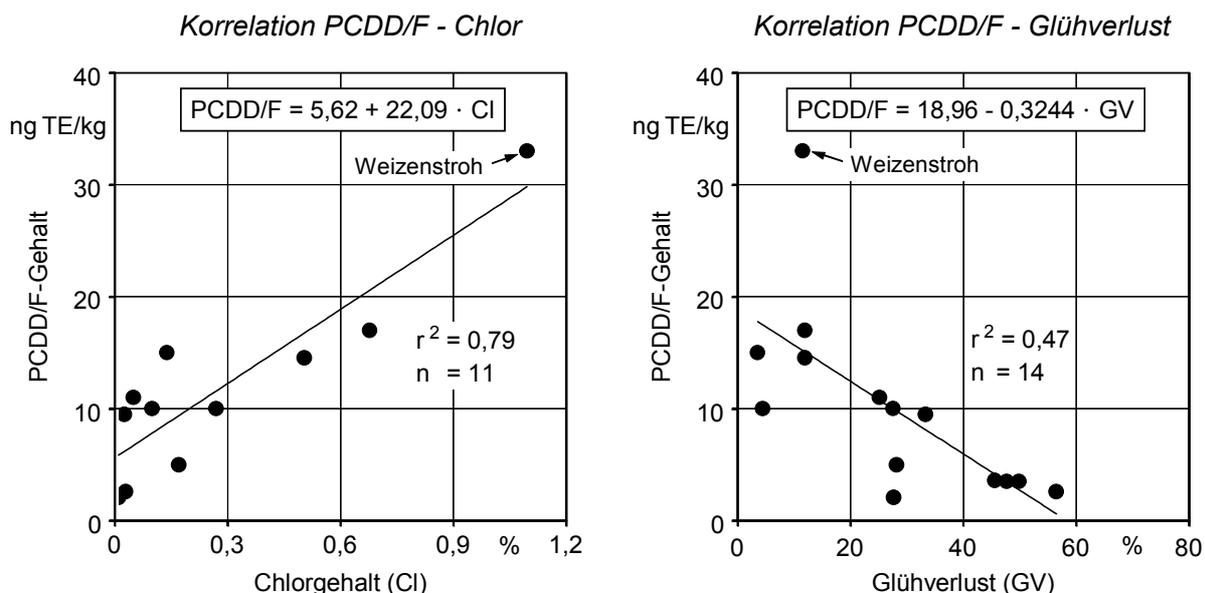


Abb. 52 Korrelation zwischen dem PCDD/F-Gehalt und dem Chlorgehalt (links) bzw. Glühverlust der Feuerraumasche (rechts) - Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$. Alle Werte bezogen auf Trockenmasse. Heizlast: 100 % bzw. 30 %. Brennstoffe: Holz mit Rinde (Hackgut, $w = 7-41$ %), Halmgut (Pellet, $w = 10-13$ %; Häckselgut, $w = 17-21$ %), Ölsaatenpresskuchen (Pellet, $w = 11$ %)

($r^2 = 0,79$) zwischen dem PCDD/F-Gehalt der Feuerraumasche und dem darin vorliegenden Chlorgehalt. Diese Korrelation ist deutlich stärker ausgeprägt als die Korrelation zwischen dem PCDD/F-Gehalt der Feuerraumasche und dem Chlorgehalt im Brennstoff ($r^2 = 0,47$ bei $n = 14$, nicht dargestellt in Abb. 52). Die unterschiedliche Ausprägung der beiden Korrelationen ist ein Indiz dafür, dass die in der Feuerraumasche gefundenen PCDD/F auch dort weitgehend gebildet wurden und stützt die Theorie der PCDD/F-Bildung durch De-novo-Synthese bei der Halmgutverbrennung (vgl. [94]).

Im Gegensatz zum Chlorgehalt zeigt sich beim Glühverlust eine deutlich schwächere Korrelation zum PCDD/F-Gehalt der Feuerraumasche (Abb. 52, rechts). Zudem wird hier - anders als bei der Korrelation zwischen dem PCDD/F-Gehalt und dem Chlorgehalt - ein negativer Zusammenhang sichtbar.

Fazit. In der Feuerraumasche ist die Schwankungsbreite des PCDD/F-Gehaltes deutlich niedriger als im Abgas. Bei vergleichbaren Betriebsbedingungen zeigen sich aber auch hier - wie bereits im Abgas - Brennstoffeffekte, die auf Unterschiede im Chlorgehalt der eingesetzten Brennstoffarten zurückzuführen sind. Dabei wirkt das Chlor im Brennstoff nur indirekt auf die Höhe des PCDD/F-Gehaltes der Feuerraumasche. Die bestimmende Größe ist vielmehr das in der Aschefraktion vorhandene (eingebundene) Chlor, was ein Indiz dafür ist, dass die in der Feuerraumasche gefundenen PCDD/F auch dort weitgehend gebildet werden (De-novo-Synthese). Für die Nicht-Holzbrennstoffe ergeben sich damit aufgrund der durchweg höheren Brennstoff-Chlorgehalte auch bei der Feuerraumasche Nachteile gegenüber dem Fichtenholz, die dort aber deutlich geringer sind als beim Abgas. Eine wirkungsvolle Minderung des PCDD/F-Gehalts in der Feuerraumasche ist durch Maßnahmen, die direkt oder indirekt eine Absenkung der Aschetemperatur zur Folge haben, zu erwarten. Die Forderung nach derartigen Optimierungsmaßnahmen wird insbesondere durch die Tatsache gestützt, dass die Feuerraumasche bei kleinster Dauerwärmeleistung, das heißt bei abgesenkter Feuerraumtemperatur, geringere PCDD/F-Gehalte aufwies als bei Nennwärmeleistung.

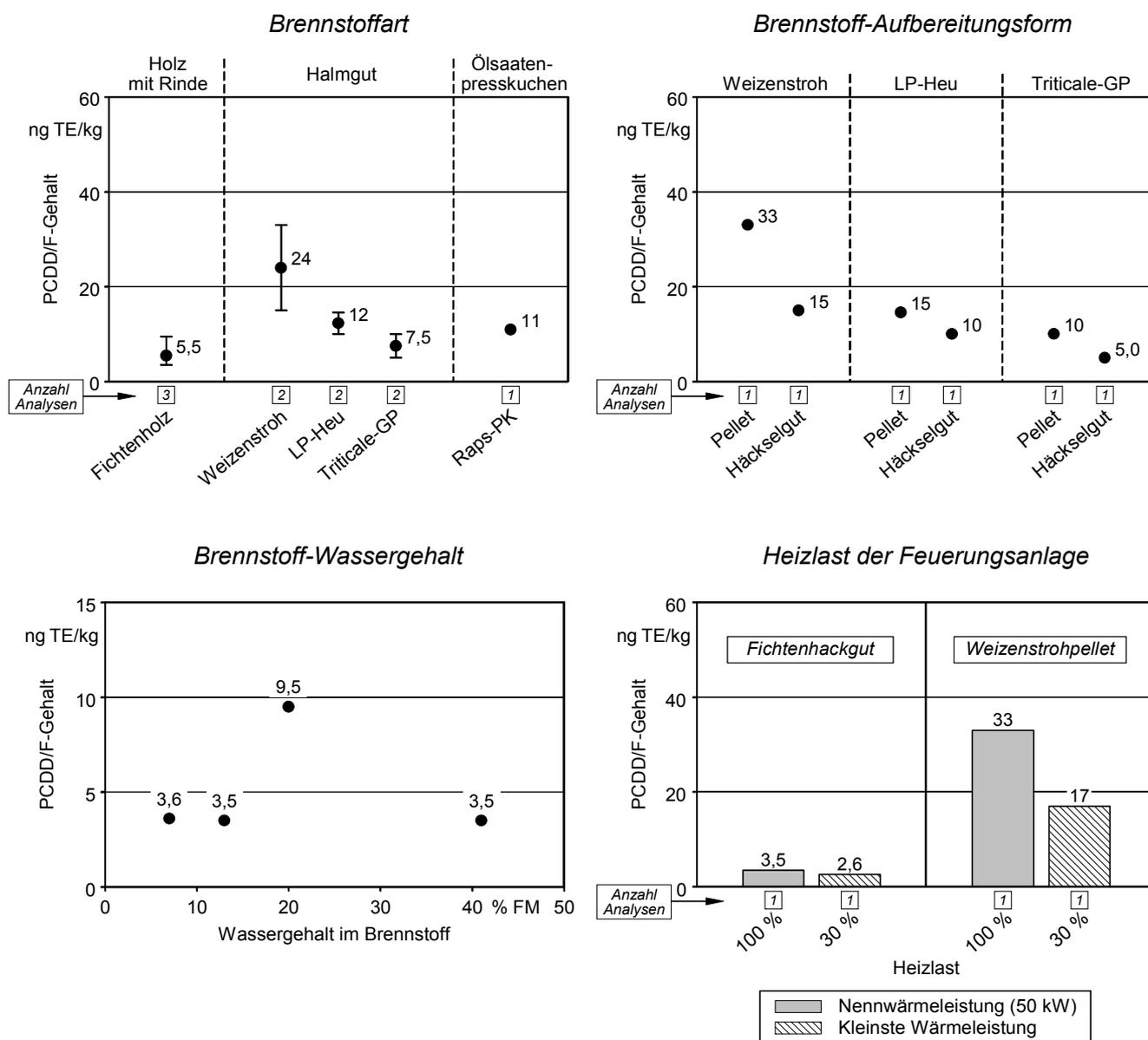


Abb. 53 PCDD/F-Gehalt der Feuerraumasche beim Einsatz verschiedener Biomassebrennstoffe und Brennstoff-Wassergehalte sowie bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage – Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus mehreren Verbrennungsversuchen, bezogen auf Trockenmasse. PCDD/F angegeben als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. Oben links: Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, w = 7-20 % (Holz); Häckselgut, w = 17-21 % und Pellet, w = 10-13 % (Halmgut); Pellet, w = 11 % (Ölsaatenpresskuchen). Oben rechts: Heizlast: 100 %; Brennstoff-Wassergehalt: w = 10-13 % (Pellet), w = 17-21 % (Häckselgut). Unten links: Ergebnisse von jeweils einem Verbrennungsversuch pro Wassergehaltsstufe, Heizlast: 100 %. Brennstoff: Fichtenhackgut. Unten rechts: Brennstoff-Wassergehalt: w = 13 % (Holz), w = 11 % (Stroh)

6.4.3 Gehalte in der Wärmeübertrager- und Kaminasche

Einfluss der Brennstoffart. Die Messergebnisse zum PCDD/F-Gehalt der Aschen aus dem Wärmeübertrager und Kamin sind - getrennt nach den untersuchten Brennstoffarten - in Abb. 54 zusammengefasst, worin zum Vergleich auch der PCDD/F-Gehalt der jeweiligen Feuerraumasche dargestellt ist. Jeder Konzentrationswert gibt die PCDD/F-Beladung eines Versuchstages an.

Die bereits im Abgas (vgl. Abb. 47, links oben) und in der Feuerraumasche (Abb. 53, links oben) beobachteten Brennstoffunterschiede im PCDD/F-Gehalt zeigten sich auch in der Wärmetauscher- und Kaminasche. Jedoch waren sie hier deutlich stärker ausgeprägt als im Abgas oder in der Feuerraumasche; die in der Wärmetauscher- und Kaminasche gemessenen PCDD/F-Gehalte lagen um ein Vielfaches höher als die PCDD/F-Werte der Feuerraumasche. Wie anhand der Analyseergebnisse darüber hinaus erkennbar ist, nahm der PCDD/F-Gehalt der Wärmetauscher- und Kaminasche gegenüber dem der Feuerraumasche bei den einzelnen Brennstoffarten nicht in gleicher Weise zu. Vielmehr zeigte sich bei den Nicht-Holzbrennstoffen eine deutlich größere Zunahme im PCDD/F-Gehalt der Wärmetauscher- und Kaminasche gegenüber der Feuerraumasche als beim Fichtenholz. Die in der Wärmetauscher- und Kaminasche gemessenen PCDD/F-Konzentrationen waren bei den Nicht-Holzbrennstoffen durchschnittlich um das 65fache bis 284fache höher, während sie beim Fichtenholz lediglich um das 2,4fache bzw. 6,4fache höher lagen. Bei den in der Wärmetauscherasche und Kaminasche gemessenen PCDD/F-Konzentrationen wurde kein einheitlicher Trend festgestellt, der eine von beiden Aschen als kritischer identifizierte. Beim Fichtenholz lag der in den Aschen gemessene PCDD/F-Gehalt mit durchschnittlich 42 ng TE/kg (WT- und Kaminasche) bzw. 9,5 ng TE/kg (Feuerraumasche) auf dem Niveau, das in ähnlicher Größenordnung auch in den Aschen eines modernen Stückholzkessels festgestellt wurde (vgl. LAUNHARDT et al. [71]).

Die beobachteten Unterschiede zwischen den Nicht-Holzbrennstoffen und dem Fichtenholz erscheinen bei den Wärmeübertrager- und Kaminaschen noch größer, wenn - durch Umrechnung auf energiemengenbezogene Konzentrationen - die Unterschiede im Massenanteil der Aschen (rund 5fach höherer Aschenanteil bei den Nicht-Holzbrennstoffen, vgl. hierzu Abb. 39) berücksichtigt werden. Jedoch fällt diese relative Zunahme bei den Nicht-Holzbrennstoffen gegenüber dem Holz bei der Wärmeübertrager- und Kaminasche (aufgrund ihres jeweils kleineren Anteils am Gesamtaschenanteil) geringer aus als bei der Feuerraumasche, so dass sich zwischen der Feuerraumasche und der Wärmeübertrager- und Kaminasche durch die Umrechnung auf energiemengenbezogene Konzentrationen zueinander gegenläufige Gehaltsänderungen ergeben.

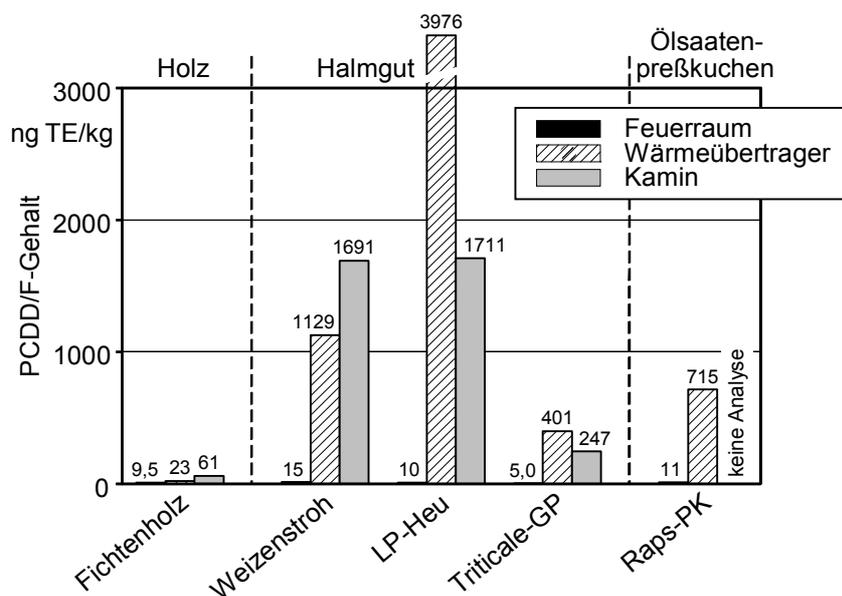


Abb. 54 PCDD/F-Gehalt der Asche aus verschiedenen Abscheidungsbereichen beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe – Dargestellt sind Ergebnisse von jeweils einem Verbrennungsversuch; alle Werte bezogen auf Trockenmasse. PCDD/F angegeben als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, w = 20 % (Holz); Häckselgut, w = 17-21 % (Halmgut); Pellet, w = 11 % (Rapspresskuchen)

Einfluss der Heizlast. Wie im Abgas und in der Feuerraumasche waren auch in der Wärmeübertragerasche - Kaminaschen wurden hier nicht analysiert - deutliche Heizlasteffekte beim PCDD/F-Gehalt festzustellen (Abb. 55). Bei beiden der im Rahmen der Heizlastversuche betrachteten Brennstoffe (Fichtenhackgut/Weizenstrohpellets) nahm der PCDD/F-Gehalt mit abnehmender Heizlast zu, d.h. die PCDD/F-Bildung wurde aufgrund der niedrigeren Temperaturen im Wärmeübertragerbereich begünstigt. Die Zunahme war dann besonders ausgeprägt, wenn das (Ausgangs-)PCDD/F-Niveau bereits auf hohem Niveau lag (vgl. Weizenstrohpellets in Abb. 55). Damit wirkte sich das Absenken der Heizlast in der Wärmeübertragerasche in entgegengesetzter Weise aus wie in der Feuerraumasche (vgl. Abb. 53, S. 138). Die enormen PCDD/F-Gehaltsunterschiede zwischen der Feuerraumasche und der Wärmeübertragerasche wurden durch diese gegenläufigen PCDD/F-Gehaltsänderungen jedoch nicht kompensiert.

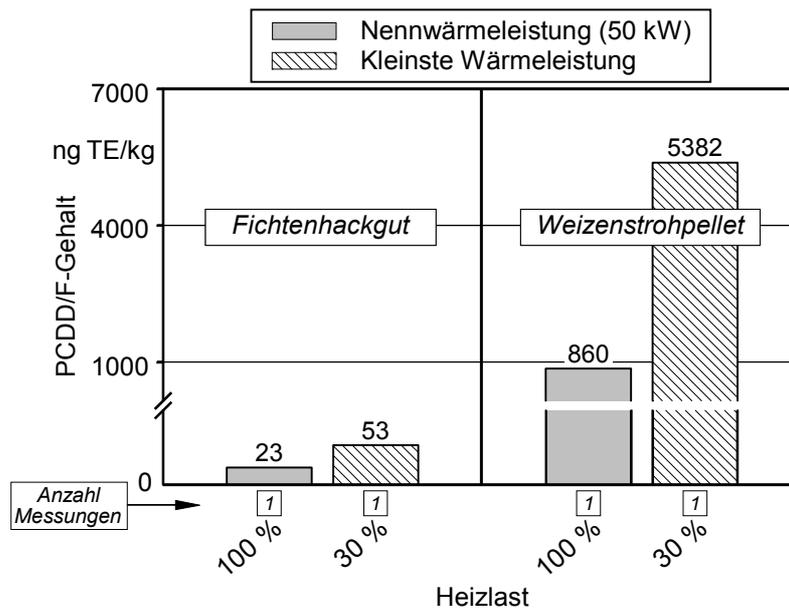


Abb. 55 PCDD/F-Gehalt der Wärmeübertragerasche bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage – Dargestellt sind Ergebnisse von jeweils einem Verbrennungsversuch; alle Werte bezogen auf Trockenmasse. PCDD/F angegeben als Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. Brennstoff-Wassergehalt: $w = 13$ bzw. 20% (Holz), $w = 11\%$ (Stroh)

Korrelationsanalysen. Wie bei der Feuerraumasche zeigte sich auch bei der Wärmeübertragerasche ein enger Zusammenhang zwischen dem PCDD/F-Gehalt und dem Chlorgehalt (Kaminaschen wurden hier nicht auf Chlor untersucht) (Abb. 56 links). Dies ist hier ein Indiz dafür, dass die in der Asche des Wärmeübertragers gefundenen PCDD/F auch dort - im Wärmeübertrager - im Wesentlichen gebildet wurden (De-novo-Synthese). Im Gegensatz zum proportionalen Verhalten von PCDD/F-Gehalt und Chlorgehalt bei der Feuerraumasche (vgl. Abb. 52 links) war bei der Wärmeübertragerasche ein überproportionales Ansteigen des PCDD/F-Gehalts mit zunehmendem Chlorgehalt zu beobachten. Auch beim Glühverlust der Wärmeübertragerasche wurden Ähnlichkeiten zur Feuerraumasche sichtbar; Glühverlust und PCDD/F-Gehalt zeigten in der Wärmeübertragerasche ebenfalls - wie in der Feuerraumasche - eine negative Korrelation.

Die bevorzugte Anreicherung von PCDD/F in der Wärmeübertrager- und Kaminasche, d.h. in den Aschen mit höheren Anteilen an feineren Partikeln (Flugasche, Feinflugasche), untermauert den Ansatz eines heterogenen Reaktionsablaufs bei der PCDD/F-Bildung. Die verstärkte PCDD/F-Bildung an den Flugasche- bzw. Feinflugaschepartikeln lässt sich durch ihre große spezifische Oberfläche und das dadurch bedingte höhere Adsorptionsvermögen sowie durch den (im Vergleich zur Feuerraumasche) höheren Chlorgehalt bei gleichzeitig hohem vorhandenem Kohlenstoffgehalt erklären (vgl. auch [10] [94]).

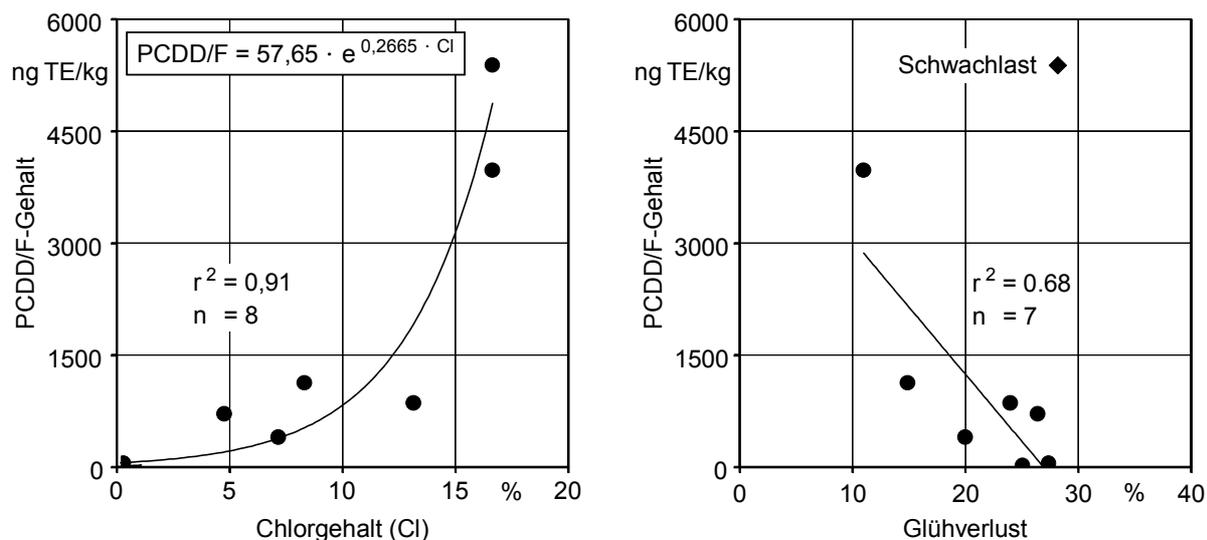


Abb. 56 Korrelation zwischen dem PCDD/F-Gehalt und dem Chlorgehalt (links) bzw. zwischen dem PCDD/F-Gehalt und dem Glühverlust der Wärmeübertragerasche (rechts) - Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$. Alle Werte bezogen auf Trockenmasse. Heizlast: 100 % bzw. 30 %. Brennstoffe: Holz mit Rinde (Hackgut, $w = 13$ bzw. 20 %), Halmgut (Pellet, $w = 10-13$ %; Häckselgut, $w = 17-21$ %), Ölsaatenpresskuchen (Pellet, $w = 11$ %)

Fazit. Die bereits im Abgas und in der Feuerraumasche beobachteten Brennstoffunterschiede im PCDD/F-Gehalt wurden in gleicher Weise auch in der Wärmeübertrager- und Kaminasche sichtbar, sie waren bei diesen beiden Aschen sogar deutlich stärker ausgeprägt. Das zeigte sich insbesondere im Vergleich zwischen dem Fichtenholz und den Nicht-Holzbrennstoffen; letztere unterschieden sich aber auch untereinander sehr stark. Es zeigte sich, dass der PCDD/F-Gehalt der jeweiligen Asche enger mit dem Chlorgehalt der Asche als mit dem des Brennstoffs zusammenhängt. Dies wurde auch bei der Wärmeübertrager- und Kaminasche - wie bereits bei der Feuerraumasche - als Indiz dafür angesehen, dass die in den Aschen gefundenen PCDD/F weitgehend am Ort ihres Anfalls (Wärmeübertrager bzw. Kamin) durch De-novo-Synthese gebildet wurden.

6.5 Einflüsse auf den Wirkungsgrad

Beim Kesselwirkungsgrad zeigten sich Unterschiede in den Messergebnissen, die weder reproduzierbar noch im Hinblick auf die Einflussgrößen plausibel waren. Diese Unterschiede kamen aufgrund der vorgenommenen baulichen Änderungen an der Feuerungsanlage zustande, die zu einer erhöhten Verlustwärmeabgabe über die Kesseloberfläche führten (vgl. Kap. 4.4.1). Zur Bewertung möglicher Einflüsse auf den Wirkungsgrad wird daher nachfolgend - anstelle des Kesselwirkungsgrades - der feuerungstechnische Wirkungsgrad herangezogen. Er unterscheidet sich vom Kesselwirkungsgrad lediglich durch die Verlustwärmeabgabe über die Kesseloberfläche, die bei ihm nicht berücksichtigt ist

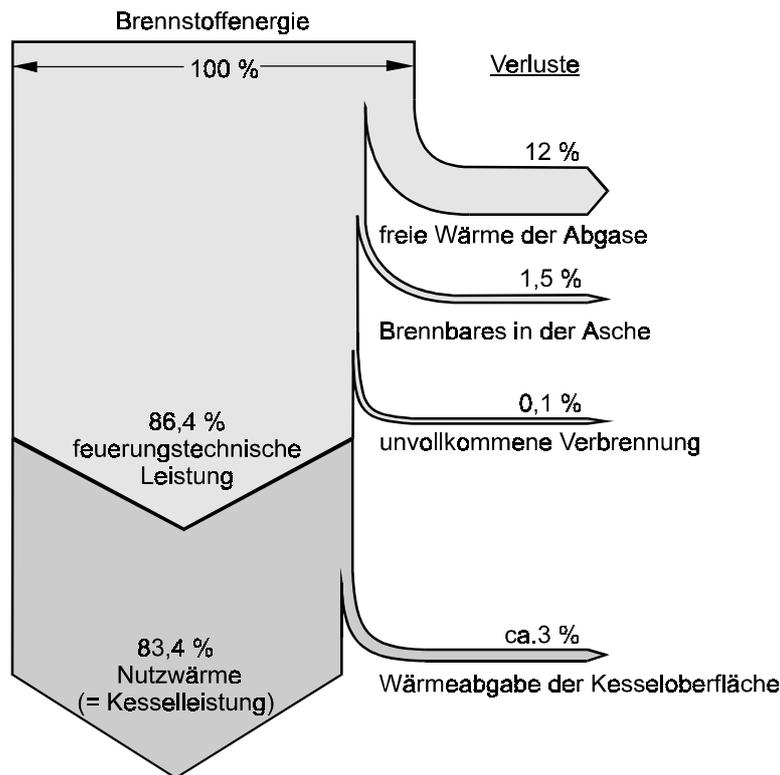


Abb. 57 Wärmefluss bei Nennwärmeleistungsbetrieb der Feuerungsanlage - Brennstoff: Fichtenhackgut ($w = 13 \%$)

(vgl. Kap. 2.5.1). Einen Überblick über die Größenordnung dieses nicht berücksichtigten Einzel-Wärmeverlustes im Vergleich zu den anderen berücksichtigten Einzel-Wärmeverlusten gibt Abb. 57.

In Abb. 58 sind die Messergebnisse zum feuerungstechnischen Wirkungsgrad für die jeweilige Einflussgröße zusammengefasst. Dargestellt werden Mittelwerte und Spannweiten aus zwei bis fünf Einzelmessungen und - in drei Fällen - Einzelwerte aus einer Einzelmessung. Jede Einzelmessung bzw. der aus dieser gewonnene Messwert stellt einen Vierstundenmittelwert dar.

Einfluss der Brennstoffart. Bei den Brennstoffarten ergaben sich keine auffälligen Unterschiede im feuerungstechnischen Wirkungsgrad (Abb. 58, links oben). Die gemessenen Werte lagen in einem relativ engen Bereich zwischen 84,4 % und 86,6 %. Sie spiegeln im Wesentlichen die bei den jeweiligen Brennstoffarten in geringem Maße aufgetretenen Unterschiede im Betriebsverhalten der Feuerungsanlage wider (vgl. Kap. 6.1.1), das vor allem auf die Abgastemperatur bzw. den Abgasverlust wirkte. Dementsprechend lassen die Ergebnisse einen um ca. 1 bis 1,5 Prozentpunkte höheren Wirkungsgrad beim Fichtenholz erkennen.

Einfluss der Aufbereitungsform. Auch bei den beiden Aufbereitungsformen ergaben sich keine auffälligen Unterschiede im feuerungstechnischen Wirkungsgrad (Abb. 58, links oben). Dennoch war bei den Ergebnissen ein einheitlicher - wenn auch schwacher - Trend zugunsten der Pellets festzustellen. Die gemessenen Wirkungsgradwerte lagen bei dieser Aufbereitungsform stets höher als beim Häckselgut, wobei die Zunahme mit rund 1,0 bis 2,3 Prozentpunkten relativ klein ausfiel. Die beobachteten Wirkungsgradvorteile der Pellets gegenüber dem Häckselgut sind im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass es beim Häckselgut zu einem Ansteigen der Abgastemperatur um bis zu 16 K (Durchschnittswert einer Vierstundenmessung) über den vorgegebenen Abgastemperatur-Sollwert der Verbrennungsregelung kam. Das Ansteigen der Abgastemperatur ist möglicherweise durch eine raschere Wärmefreisetzung im Zuge einer fast explosionsartigen Verbrennung zu erklären, die beim Häckselgut aufgrund seiner geringen Dichte und insgesamt kleinen Teilchengröße (größere spezifische Oberfläche) zu beobachten war.

Einfluss des Wassergehalts. Mit zunehmendem Brennstoff-Wassergehalt sank der feuerungstechnische Wirkungsgrad (Abb. 58, links unten). Bei Wassergehalten unterhalb der für die Feuerungsanlage vorgegebenen Obergrenze (ca. 35 %) war diese Abnahme allerdings nur gering. Erst bei Überschreitung der Wassergehaltsgrenze zeigte sich eine deutliche Wirkungsgradabnahme (minus 6,8 Prozentpunkte bei einer Wassergehaltszunahme von 20 auf 41 %). Wie die Auswertung der einzelnen Wärmeverluste ergab, wurde diese Wirkungsgradabnahme in erster Linie durch ein Ansteigen des Abgasverlustes hervorgerufen, während die Erhöhung der Verluste durch unvollkommene Verbrennung mit einem Anstieg von ca. 0,4 %punkten sehr gering blieb.

Einfluss der Heizlast. Im Betrieb mit kleinster Dauerwärmeleistung (30 % Heizlast) wurde gegenüber dem Nennwärmeleistungsbetrieb (100 % Heizlast) beim Holz eine deutliche Abnahme des feuerungstechnischen Wirkungsgrades sichtbar, während beim Stroh die Wirkungsgradwerte annähernd gleich blieben. Wie die Auswertung der einzelnen Wärmeverluste zeigte, wurde die Wirkungsgradabnahme beim Holz durch eine Zunahme des Abgasverlustes bzw. durch eine Zunahme des den Abgasverlust wesentlich bestimmenden Luftüberschusses hervorgerufen. Ein derartiges Wirkungsgradverhalten in Abhängigkeit von der Heizlast ist nicht als typisch für Kleinanlagen - auch nicht für den gewählten Anlagentyp - anzusehen und auch nicht zu erwarten. Im Gegenteil, ein Absenken der Heizlast bewirkt normalerweise eine Reduzierung des Abgasverlustes und damit ein Ansteigen des feuerungstechnischen Wirkungsgrades, ohne dass sich der Luftüberschuss im Abgas merklich ändert (vgl. hierzu [8]). Generell gilt, dass ein hoher Luftüberschuss im Abgas im Regelfall eine suboptimale Anlageneinstellung hinsichtlich des Wirkungsgrades darstellt, wenngleich er Vorteile hinsichtlich des Schadstoffausstoßes bietet.

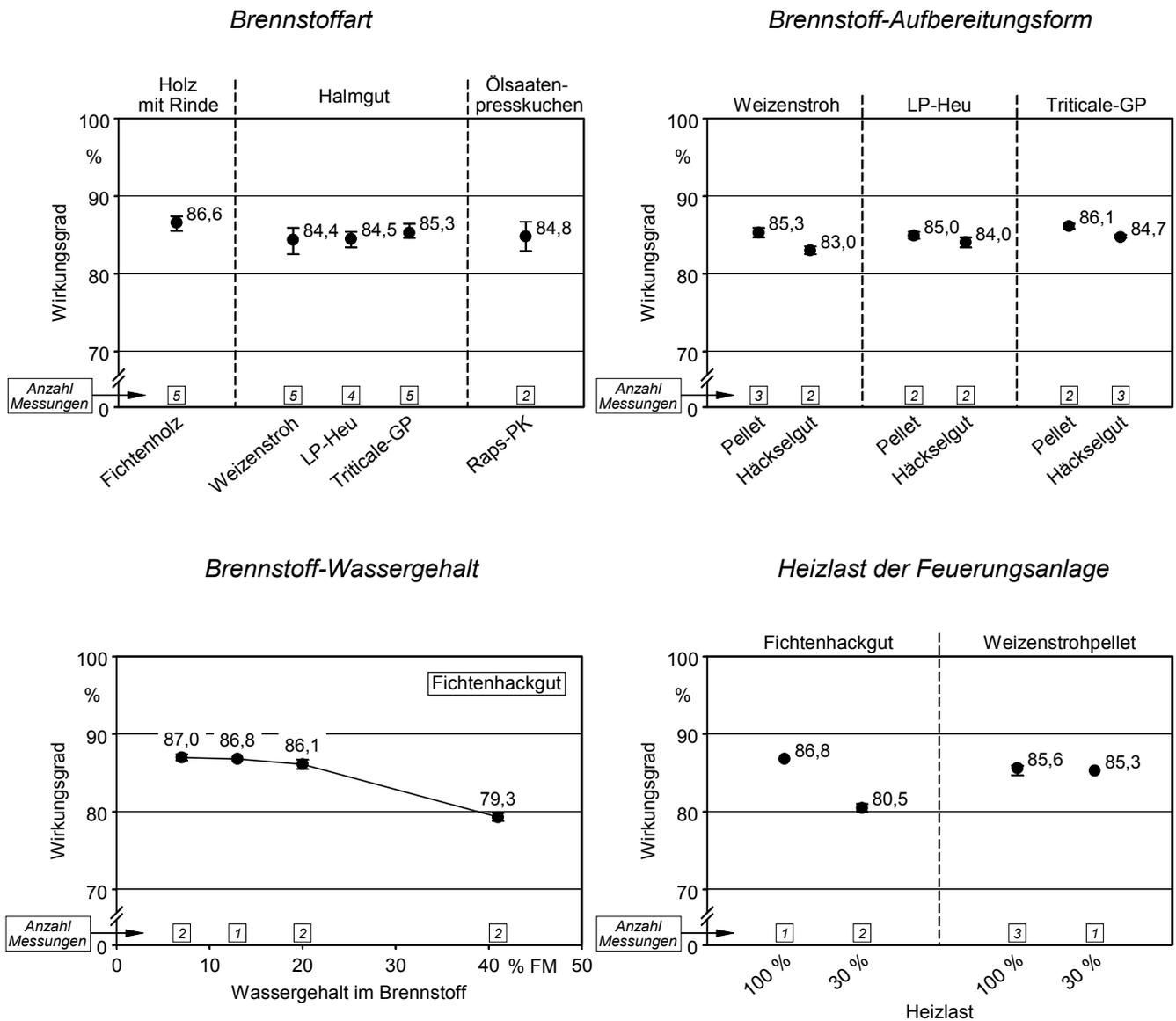


Abb. 58 Feuerungstechnischer Wirkungsgrad beim Einsatz verschiedener Arten, Aufbereitungsformen und Wassergehalte des Biomassebrennstoffs sowie bei unterschiedlichen Lastzuständen der Feuerungsanlage – Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus mehreren Einzelmessungen, angegeben als Vierstundenmittelwerte. Links oben: Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, w = 7-20 % (Holz); Häckselgut, w = 17-21 % und Pellet, w = 10-13 % (Halmgut); Pellet, w = 11 % (Ölsaatenpresskuchen). Rechts oben: Heizlast: 100 %; Brennstoff-Wassergehalt: w = 10-13 % (Pellet), w = 17-21 % (Häckselgut). Links unten: Heizlast: 100 %; Brennstoff: Fichtenhackgut. Rechts unten: Brennstoff-Wassergehalt: w = 13 % (Holz), w = 11 % (Stroh)

6.6 Schwermetalle in Abgas und Aschen

6.6.1 Gehalte

Abgas. In Abb. 59 sind die Ergebnisse der Schwermetallmessungen in Abhängigkeit von der Brennstoffart (ausgenommen Rapspresskuchen) zusammengefasst. Dargestellt werden darin die Gehalte der Elemente As, Cd, Cr, Cu, Pb und Zn jeweils als Stundenmittelwert aus einer Einzelmessung.

Bei As, Cd, Cr und Cu waren die Elementgehalte in den meisten Fällen so niedrig, dass die Bestimmungsgränze des jeweils angewandten Messverfahrens unterschritten wurden. Auf niedrigem Niveau lagen auch die Gehalte der Elemente Hg (0,41 bzw. 0,55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Mo ($<8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und Ni (8 bzw. 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), die lediglich bei zwei Brennstoffarten bestimmt wurden und nicht in Abb. 59 dargestellt sind. Höhere Massenkonzentrationen wurden bei Pb und Zn sichtbar. Insgesamt lagen die Elemente in Bezug auf ihre Gehalte im Abgas weitgehend in derjenigen Rangfolge vor, in der sie bereits im Brennstoff vorhanden waren (vgl. Tab. 26, S. 95).

Bei As, Cr, Cu und insbesondere bei Pb war ein Trend zu höheren Elementgehalten bei Halmgut gegenüber Holz zu beobachten, während sich bei Zn tendenziell niedrigere Elementgehalte zeigten. Damit wurden die im Brennstoff bezüglich dieser Elemente festgestellten Unterschiede zwischen Fichtenholz und Halmgut in gleicher Weise auch im Abgas sichtbar (vgl. Tab. 26, S. 95).

Aschen. In Abb. 60-A und Abb. 60-B sind die Messergebnisse zum Schwermetallgehalt der Feuerraum-, Wärmeübertrager- und Kaminasche zusammengefasst. Dargestellt werden darin die Gehalte der Elemente As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb und Zn jeweils in Abhängigkeit von der Brennstoffart. Jeder Konzentrationswert gibt die Elementbelastung der Asche eines Versuchstages an (Anlagenbetriebszeit etwa 14 bis 16 Stunden, vgl. Kap. 4.4.2).

In der Asche waren deutliche Gehaltsunterschiede zwischen den einzelnen Elementen festzustellen. Auffallend groß war beispielsweise der Unterschied zwischen den Elementen Hg und Zn. So lagen die gemessenen Zn-Gehalte mit durchschnittlich 1150 mg/kg um mehr als das 1000fache höher als die Hg-Gehalte (im Durchschnitt 0,8 mg/kg). Dazwischen reihten sich die Gehalte von As, Cd, Co, Mo mit jeweiligen Durchschnittswerten von 10 bis 14 mg/kg, die Gehalte von Cr, Ni, Pb mit durchschnittlich 35 bis 51 mg/kg und die Gehalte von Cu mit durchschnittlich 92 mg/kg. Auch in der Asche lagen - wie im Abgas - die Elemente in Bezug auf ihre Gehalte damit weitgehend in derjenigen Rangfolge vor, in der sie die bereits im Brennstoff vorhanden waren (vgl. Tab. 26, S. 95).

Bei verschiedenen Elementen waren ferner deutliche Gehaltsunterschiede zwischen den Brennstoffarten zu beobachten, wobei ein klarer Trend zu Gunsten einer Brennstoffart nicht festzustellen war. Beispielsweise lagen die Gehalte von Co und Ni beim Fichtenholz um durchschnittlich das 1,8fache (Ni) bzw. 4fache (Co) höher als bei den Nicht-Holzbrennstoffen. In ähnlicher Größenordnung differierten die Gehalte von Pb und Mo, die jedoch - anders als die Ni- und Co-Gehalte - beim Fichtenholz niedriger lagen als bei den Nicht-Holzbrennstoffen. Beim Rapspresskuchen zeigten sich zudem Unterschiede zu den übrigen Brennstoffarten dahingehend, dass in der Feuerraumasche (Wärmeübertrager- und Kaminasche wurde nicht gemessen) die Gehalte von Co, Cr und Pb beim Rapspresskuchen mit Abstand am niedrigsten waren.

Deutliche Unterschiede im Schwermetallgehalt waren zwischen den drei Aschearten (Feuerraum-, Wärmeübertrager- und Kaminasche) festzustellen. Bei einigen Elementen, insbesondere bei Pb, Zn und zum Teil bei Cd, war eine auffällige Gehaltszunahme von der Feuerraumasche über die Wärmeübertragerasche zur Kaminasche zu beobachten. So lagen beispielsweise die gemessenen Zn-Gehalte in der Kaminasche um rund das 2fache höher als in der Wärmeübertragerasche und um das 9fache höher als in der Feuerraumasche. Die beobachtete Gehaltszunahme lässt sich im Wesentlichen durch Verflüchtigungs- und Kondensationseffekte sowie durch Anreicherungseffekte der Schwermetalle an Flugaschepartikel erklären (vgl. Kap. 2.3.7). Diese Effekte bewirkten, dass die Schwermetalle bzw. deren Verbindungen im Feuerraum - aufgrund der dort herrschenden hohen Temperaturen - verstärkt in die Gasphase übergegangen sind und in diesem Zustand den Feuerraum mit dem Verbrennungsgas verlassen haben. In dem Feuerraum nachgeschalteten Baugruppen (Wärmeübertrager und Kaminsystem) kam es aufgrund der dort erfolgenden Abkühlung des Verbrennungsgases bzw. Abgases zur Kondensation der Schwermetalldämpfe. In den Aschen aus diesen Baugruppen fand dadurch eine Schwermetallanreicherung statt. Die höheren Elementgehalte in der Kaminasche (gegenüber denen in der Wärmeübertragerasche) können durch die im Kamin weiter fortgeschrittene Abkühlung des Abgases und durch die geringere durchschnittliche Teilchengröße (größeres Oberflächen-Volumen-Verhältnis) der als Kondensationskeime wirkenden Feinflugaschen des Kaminsystems erklärt werden (vgl. Kap. 2.3.7).

Das vorstehend beschriebene Verhalten der Gehaltszunahme von der Feuerraumasche bis zur Kaminasche war bei den betrachteten Elementen sehr unterschiedlich ausgeprägt. Bei einzelnen Elementen war eine Gehaltszunahme gar nicht oder nur teilweise zu erkennen. Bei den Elementen As, Cr, Hg, Mo, Ni zeigte sich sogar - anstelle der Konzentrationszunahme - eine Konzentrationsabnahme von der Wärmeübertragerasche zur Kaminasche. Eine mögliche Erklärung hierfür bieten die unterschiedlichen Siedepunkte der jeweiligen Schwermetalle.

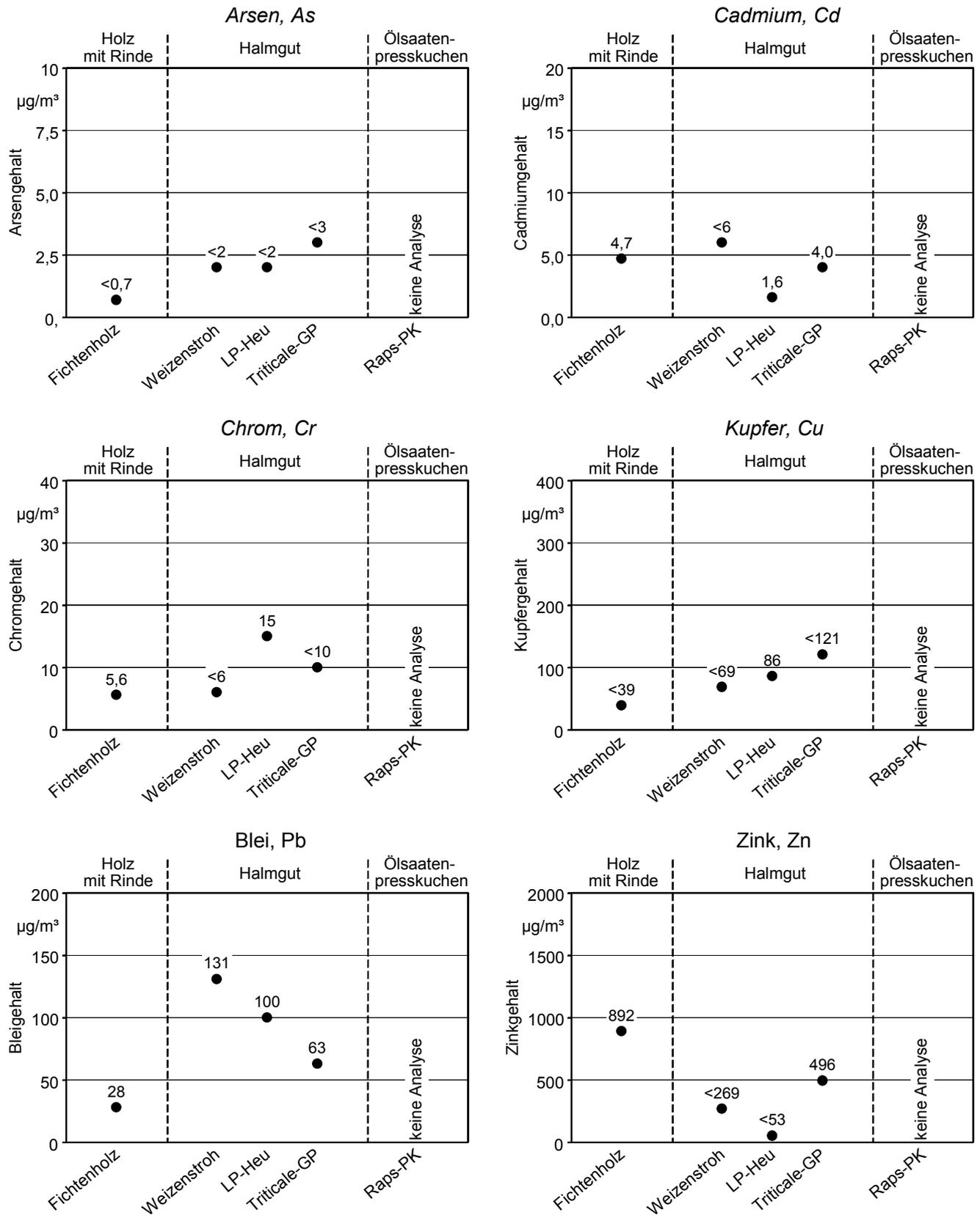


Abb. 59 Schwermetallemissionen beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe (Ergebnisse eines einzelnen Verbrennungsversuches) - Emissionswerte angegeben als Stundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Holz als Hackgut (w = 20 %), Halmgut als Häckselgut (w = 17-21 %), Ölsaatenpresskuchen als Pellet (w = 11 %)

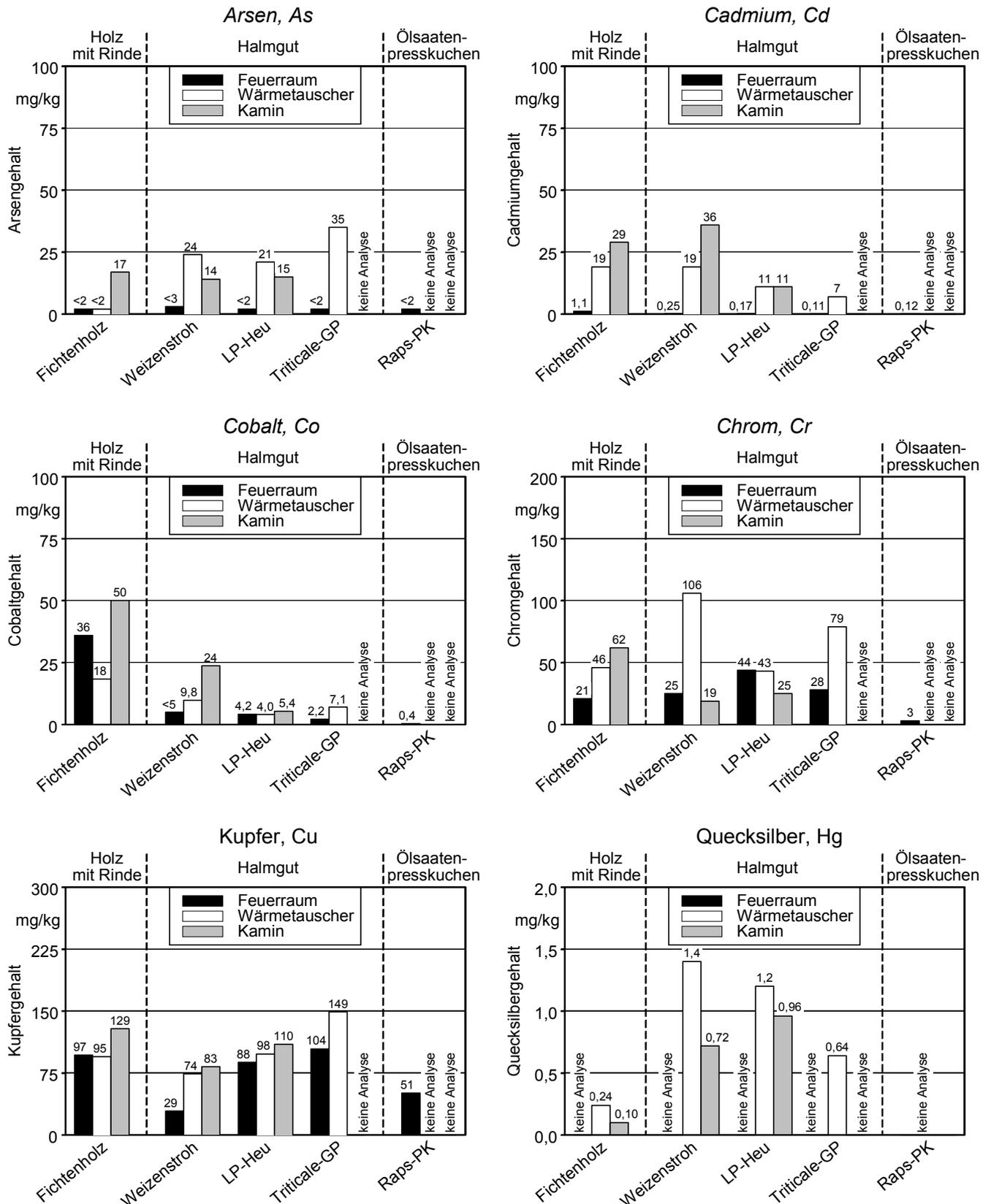


Abb. 60-A Schwermetallgehalte der Aschen aus verschiedenen Abscheidebereichen beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe (Ergebnisse eines einzelnen Verbrennungsversuches) - Werte bezogen auf Trockenmasse. Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Hackgut, w = 20 % (bei Holz); Häckselgut, w = 17-21 %; Pellet, w = 11 % (bei Ölsaatenpresskuchen)

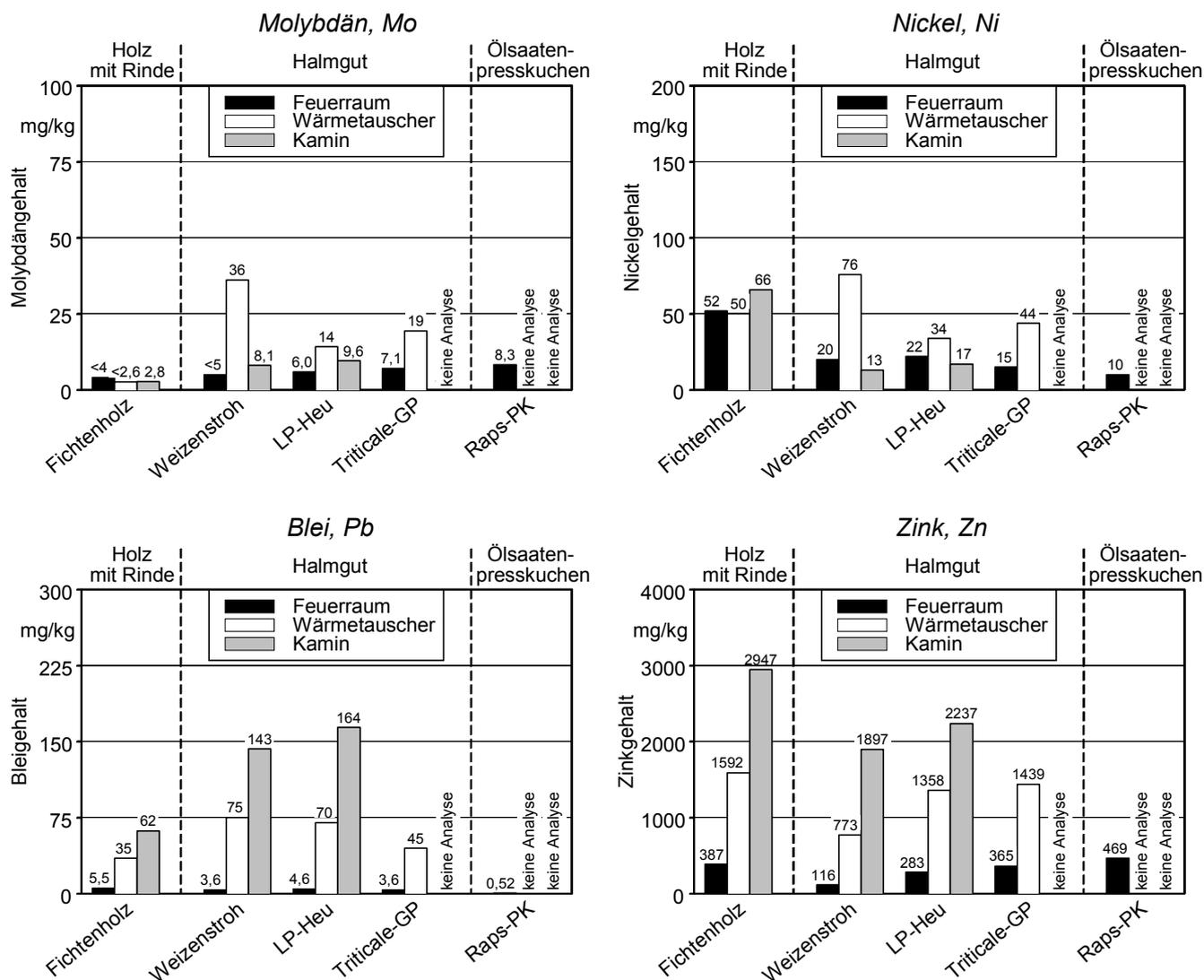


Abb. 60-B Schwermetallgehalte der Aschen aus verschiedenen Abscheidebereichen beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe (Ergebnisse eines einzelnen Verbrennungsversuches) - Werte bezogen auf Trockenmasse. Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Holz als Hackgut (w = 20 %), Halmgut als Häckselgut (w = 17-21 %), Ölsaatenpresskuchen als Pellet (w = 11 %)

6.6.2 Einbindungsgrade in Aschen

Einen Überblick über den Grad der Einbindung der Schwermetalle in die Feuerraum- und Wärmeübertragerasche geben Tab. 27 und Tab. 28. Angegeben sind die Einbindungsgrade in Abhängigkeit von der Brennstoffart und als Gesamtmittelwert $\bar{\varnothing}$. Der Einbindungsgrad bezeichnet das Verhältnis zwischen der Elementmenge in der heizwertfreien (anorganischen) Asche und der Elementmenge im heizwertfreien Brennstoff, wobei der Berechnung diejenige Aschemenge zugrunde gelegt ist, die bei der Verbrennung einer bestimmten Brennstoffmenge (hier: Brennstoffmenge eines Versuchstages) anfällt. Be-

stimmungsgrößen des Einbindungsgrads sind damit nicht nur der Elementgehalt des Brennstoffs und der Asche, sondern auch der Aschegehalt des Brennstoffs und der Asche sowie die verfeuerte bzw. angefallene Brennstoff- und Aschemenge.

Die Ergebnisse der Einbindungsgradberechnungen zeigen, dass die Elemente sehr unterschiedlich in die Asche eingebunden wurden. Die Elementeinbindung variierte mit Einbindungsgraden zwischen 11 % und 88 % (Feuerraumasche) und zwischen 2 % und 41 % (Wärmeübertragerasche) über einen weiten Bereich. Die erheblichen Unterschiede der Elemente bezüglich ihrer Einbindung in die Asche wurden auch sichtbar, wenn der Einbindungsgrad in die Feuerraumasche und der Einbindungsgrad in die Wärmeübertragerasche summiert wurden. Während beispielsweise die Elemente Zn, Pb, Mo, Cu, Co zu mehr als 70 % in beide Aschen zusammen eingebunden wurden, ergab sich für Cr lediglich ein Einbindungsgrad von 23 %. Diese Ergebnisse erscheinen insbesondere vor dem Hintergrund auffallend, dass alle Elemente jeweils der gleichen Gruppe von Schwermetallen zuzuordnen sind [104], so dass eine geringere Variation in den Einbindungsgraden hätte erwartet werden können. Die hier erfassten Schwermetalle waren Elemente, die zur Verflüchtigung neigen und sich an der Oberfläche des Staubes anreichern. Schwerflüchtige Elemente (z.B. Mn) oder leichtflüchtige Elemente (z.B. Hg) wurden nicht erfasst.

Die berechneten Einbindungsgrade lassen ferner erkennen, dass die Einbindungswirkung bei der Feuerraumasche deutlich stärker ausgeprägt war als bei der Wärmeübertragerasche. Unterschiede in der Elementeinbindung zwischen Feuerraum- und Wärmeübertragerasche zeigten sich diesbezüglich besonders bei Cu und Co. Während der Einbindungsgrad in die Feuerraumasche bei Cu im Durchschnitt bei 88 % und bei Co bei 87 % lag, ergab sich für die Wärmeübertragerasche lediglich ein Einbindungsgrad von 3 % (Cu) bzw. von 10 % (Co); der Einbindungsgrad lag somit in der Wärmeübertragerasche um 85 % (Cu) bzw. 77 % (Co) niedriger. Da der Mengenanfall an Feuerraumasche wesentlich größer war als der Mengenanfall an Wärmeübertragerasche (vgl. Abb. 39, S. 118), wurde über die Feuerraumasche eine größere Elementmenge eingebunden, obwohl ihr Elementgehalt deutlich geringer war als derjenige der Wärmeübertragerasche (vgl. Kap. 6.6.1). Anhand des Einbindungsgrades wird somit deutlich, dass nicht nur der Elementgehalt der Asche, sondern auch die insgesamt angefallene Aschemenge bei einer Bewertung der Aschen zu berücksichtigen ist.

Unterschiede im Einbindungsgrad werden auch zwischen den jeweiligen Brennstoffen sichtbar. Ein einheitlicher Trend zugunsten einer Brennstoffart ist allerdings nicht zu erkennen.

In Bezug auf die vorgestellten Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass sich die Einbindungsgrade nur auf wenige Analysenwerte stützen. Die zugrunde gelegten Analysenwerte sind zudem aufgrund der geringen im Brennstoff und teilweise in der Asche vorlie-

genden Gehalte mit einer relativ hohen Ungenauigkeit behaftet sind, was vermutlich auch die Ursache für die Einbindungsgrade über 100 % ist. Zur Absicherung der Ergebnisse sind daher umfangreichere Untersuchungen erforderlich.

Tab. 27 Schwermetalleinbindung in die Feuerraumasche bei unterschiedlichen Biomassebrennstoffen - Angegeben sind Einzelwerte bzw. Mittelwerte und Spannweiten aus zwei Messungen

Element	Einbindungsgrad in die Feuerraumasche in %					
	Fichtenholz	Weizenstroh	LP-Heu	Triticale-GP	Raps-PK	Ø
As	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	---
Cd	9 ± 0,5	18 ± 4	6 ± 3	u.N.	u.N.	11
Co	90 ± 24	98 ± 3	95 ± 40	90 ± 0,5	60	87
Cr	15 ± 3	11 ± 1	40 ± 23	20 ± 8	17	21
Cu	38 ± 0,5	105 ± 35	93 ± 11	122 ± 17	84	88
Hg	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	---
Mo	u.N.	52 ± 1	72 ± 17	107 ± 13	56	72
Ni	54 ± 11	20 ± 6	50 ± 25	36 ± 13	106	53
Pb	41 ± 6	57 ± 6	32 ± 2	50	u.N.	45
Zn	23 ± 8	69 ± 8	49 ± 2	61 ± 1	68	54

n.g. (Element) nicht gemessen; *u.N.* (Elementkonzentration) im Brennstoff und/oder in der Asche als unter der Nachweisgrenze liegend ausgewiesen

Tab. 28 Schwermetalleinbindung in die Wärmeübertragerasche bei unterschiedlichen Biomassebrennstoffen - Angegeben sind Einzelwerte bzw. Mittelwerte und Spannweiten aus zwei Messungen

Element	Einbindungsgrad in die Wärmeübertragerasche in %					
	Fichtenholz	Weizenstroh	LP-Heu	Triticale-GP	Raps-PK	Ø
As	u.N.	43 ± 22	40	153	n.g.	79
Cd	27	63 ± 5	27	43	n.g.	40
Co	6	10 ± 2	3	20	n.g.	10
Cr	5	1 ± 0,8	1	2	n.g.	2
Cu	7	8 ± 0,5	5	10	n.g.	8
Hg	1	75 ± 30	36	39	n.g.	38
Mo	u.N.	27	7	22	n.g.	19
Ni	12	4 ± 0,5	2	5	n.g.	6
Pb	41	55 ± 10	27	42	n.g.	41
Zn	12	26 ± 5	13	16	n.g.	17

n.g. (Element) nicht gemessen; *u.N.* (Elementkonzentration) im Brennstoff und/oder in der Asche als unter der Nachweisgrenze liegend ausgewiesen

6.7 Pflanzennährstoffe in Aschen

6.7.1 Gehalte

Einen Überblick über den Gehalt an Pflanzennährstoffen in der Feuerraumasche gibt Abb. 61. Dargestellt werden darin die Gehalte der Pflanzennährelemente N, S, Ca, K, Mg und P in Abhängigkeit von der Brennstoffart. In Abb. 62 sind darüber hinaus für N und S die jeweiligen Elementgehalte der Feuerraumasche denjenigen der Wärmeübertragerasche gegenübergestellt (Kaminasche wurde nicht untersucht). Die angegebenen Konzentrationswerte sind Ergebnisse einer Einzelmessung und geben die Nährstofffracht der Asche eines Versuchstages an (Anlagenbetriebszeit etwa 14 bis 16 Stunden, vgl. Kap. 4.4.2).

In der Feuerraumasche wurden bei verschiedenen Pflanzennährstoffen deutliche Gehaltsunterschiede zwischen dem Fichtenholz und den Nicht-Holzbrennstoffen sichtbar. So lagen beispielsweise bei den Nicht-Holzbrennstoffen die Gehalte von Ca um durchschnittlich das 2,5fache niedriger und die Gehalte von K um durchschnittlich das 2,3fache höher als beim Fichtenholz. Auch bei P konnten deutliche Gehaltsunterschiede zwischen dem Fichtenholz und den Nicht-Holzbrennstoffen festgestellt werden. Besonders auffallend war hier der Unterschied zwischen dem Fichtenholz und dem Rapspresskuchen. In der Feuerraumasche des Rapspresskuchens lag der Phosphorgehalt rund 14fach höher als in der Fichtenasche. Bei Betrachtung des Phosphorgehaltes im Brennstoff wird deutlich, dass dieser Gehaltsunterschied im Wesentlichen die bereits in den beiden Brennstoffen vorhandenen Gehaltsunterschiede widerspiegelt (vgl. Kap. 5.2). Bei N waren insbesondere bei der Ganzpflanze und beim Rapspresskuchen deutlich höhere Gehalte als bei den übrigen Brennstoffarten festzustellen, was offenbar auf den höheren Proteingehalt dieser Biomassen zurückzuführen ist [50]. Bei Mg und S waren die Unterschiede zwischen den Brennstoffarten, insbesondere zwischen dem Fichtenholz und den Nicht-Holzbrennstoffen, gering.

Die Nährstoffe N und S wurden zusätzlich auch in den Wärmeübertrageraschen untersucht. Wie Abb. 62 zeigt, wies die Wärmeübertragerasche durchweg höhere N- und S-Gehalte auf als die Feuerraumasche. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass beide Elemente bei der Verbrennung größtenteils in die Gasphase übergegangen waren und die Stickstoff- bzw. Schwefeldämpfe dann im Wärmeübertrager kondensiert wurden, wodurch es zur N- bzw. S-Anreicherung in der dort anfallenden Asche kam. Dadurch fand eine verstärkte Einbindung der Nährstoffe in die Wärmeübertragerasche statt, während es in der Feuerraumasche gleichermaßen zur Nährstoffentbindung kam.

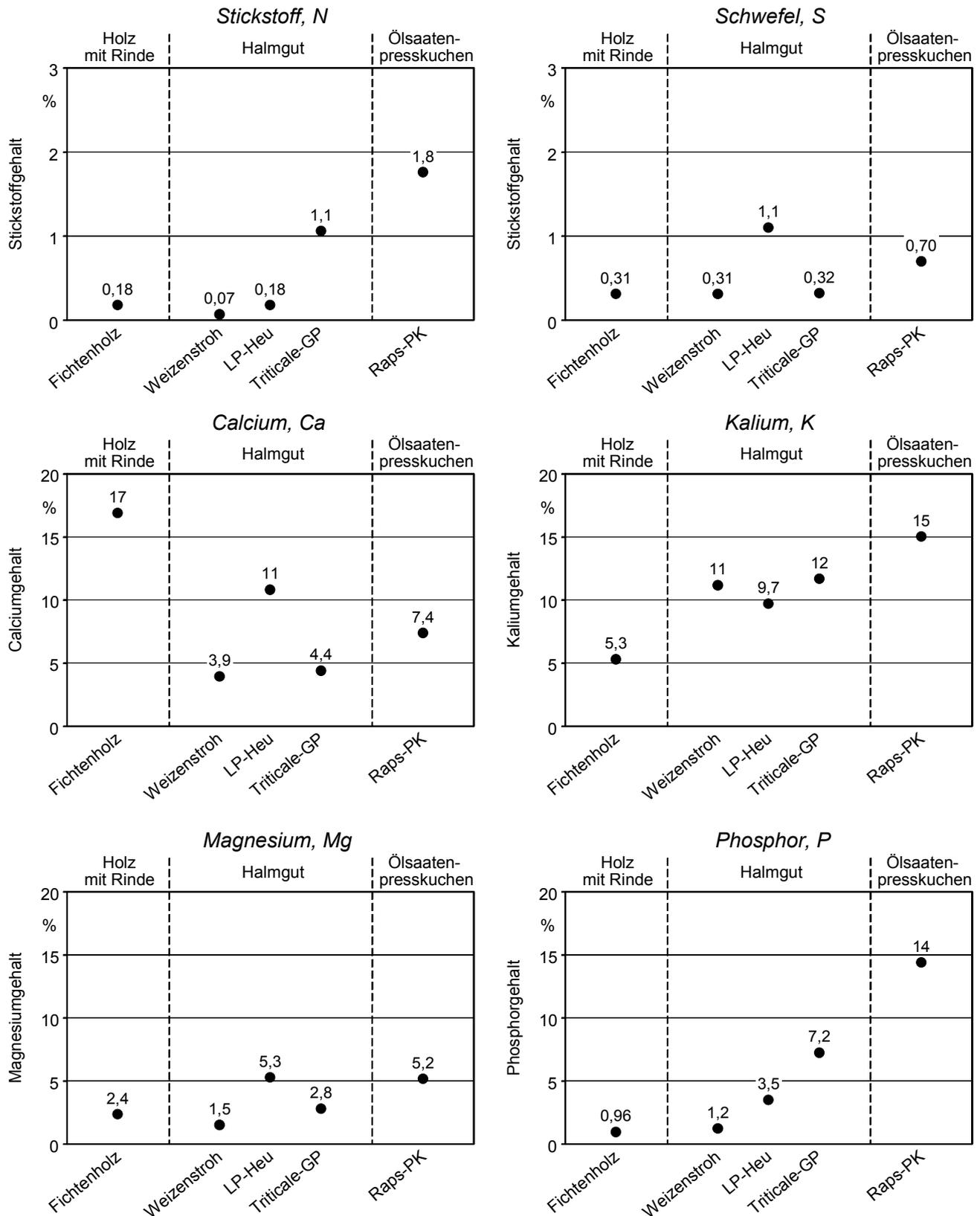


Abb. 61 Nährstoffgehalte der Feuerraumasche beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe (Ergebnisse eines einzelnen Verbrennungsversuches) - Werte bezogen auf die Trockenmasse. Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Holz als Hackgut (w = 20 %), Halmgut als Häckselgut (w = 17-21 %), Ölsaatenpresskuchen als Pellet (w = 11 %)

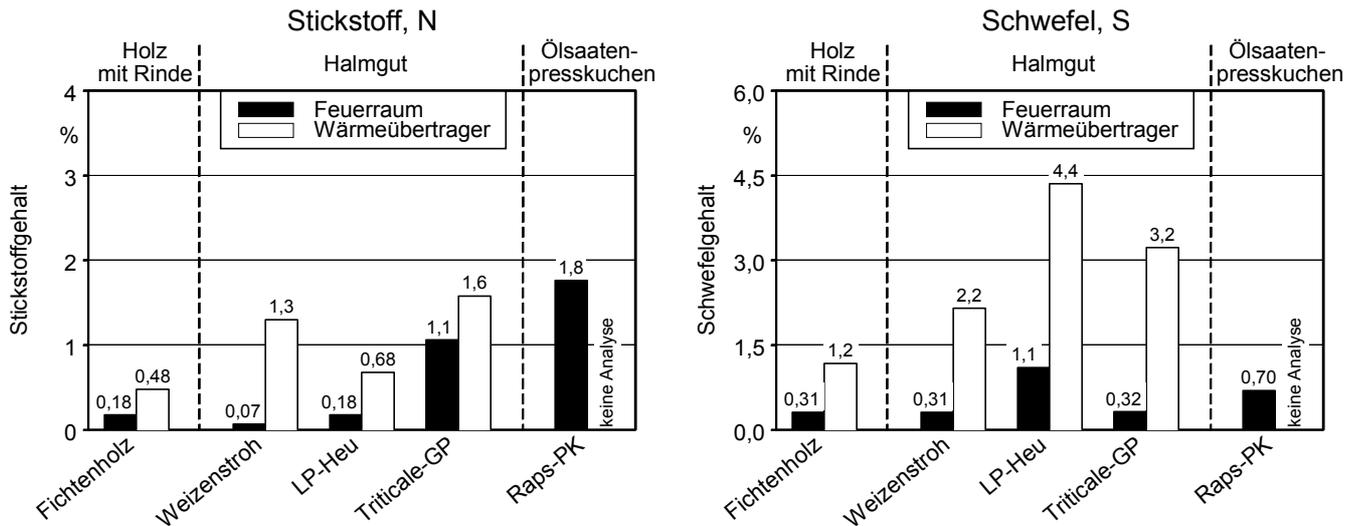


Abb. 62 Nährelementgehalte der Feuerraum- und Wärmeübertragerasche beim Einsatz unterschiedlicher Biomassebrennstoffe (Ergebnisse eines einzelnen Verbrennungsversuches) - Werte bezogen auf Trockenmasse. Heizlast: 100 %; Aufbereitungsform und Wassergehalt (w) der Brennstoffe: Holz als Hackgut (w = 20 %), Halmgut als Häckselgut (w = 17-21 %), Ölsaatenpresskuchen als Pellet (w = 11 %)

Zusammenfassend ist festzustellen, dass in der anfallenden Feuerraumasche durchaus bedeutende Mengen an Nährstoffen enthalten sind, die eine Ausbringung als Dünger rechtfertigen (Abb. 61 und Abb. 62). Das gilt sowohl für Calcium, Kalium, Magnesium und Phosphor als auch für Schwefel, der in den geringen in den Aschen vorkommenden Konzentrationen auch als Pflanzennährelement zu werten ist. Der einzige in den Aschen „fehlende“ Nährstoff ist Stickstoff. Er geht bei der Verbrennung fast vollständig in die Gasphase über und entweicht mit dem Abgas (vgl. [17]).

6.7.2 Einbindungsgrade

Einen Überblick über den Einbindungsgrad der Pflanzennährstoffe in die Feuerraumasche gibt Tab. 29. Der hier angegebene Einbindungsgrad entspricht dem in Kap. 6.6.2 definierten Einbindungsgrad der Schwermetalle.

In der Feuerraumasche lag eine relativ hohe Einbindung der Nährstoffe Ca, K, Mg und P vor (durchschnittlicher Einbindungsgrad zwischen 79 % und 102 %). Bei S und N war die Einbindung erheblich kleiner. Vor allem bei N kann festgestellt werden, dass der größte Teil von N in die Gasphase übergegangen ist und mit dem Abgas emittiert wurde. Der Einbindungsgrad lag bei diesem Element nur bei 2 %.

Die Einbindungsgrade lassen ferner Unterschiede bezüglich der jeweiligen Brennstoffart erkennen. Ein einheitlicher Trend zu Gunsten einer Brennstoffart wird allerdings bei den

hier betrachteten Nährelementen - wie bereits bei den Schwermetallen (Kap. 6.6.2) - nicht sichtbar.

Tab. 29 Nährstoffeinbindung in die Feuerraumasche bei unterschiedlichen Biomassebrennstoffen - Angegeben sind Einzelwerte bzw. Mittelwerte und Spannweiten aus zwei Messungen

Element	Einbindungsgrad in die Feuerraumasche in %					
	Fichtenholz	Weizenstroh	LP-Heu	Triticale-GP	Raps-PK	Ø
N	3 ± 1	2 ± 0	1 ± 0,5	3 ± 0,2	3	2
S	39 ± 8	35 ± 2	33 ± 0	12 ± 2	10	26
Ca	83 ± 3	85 ± 4	61 ± 3	82 ± 18	86	79
K	68 ± 4	86 ± 5	97 ± 22	75 ± 17	70	79
Mg	65 ± 1	106 ± 3	86 ± 9	101 ± 16	82	88
P	73 ± 14	119 ± 4	104 ± 9	115 ± 9	97	102

7 Gesamtbewertung

Ausgehend von den in Kapitel 6 einzeln betrachteten Einfluss- und Zielgrößen wird im folgenden Kapitel 7 eine übergreifende Gesamtschau der Wirkungen auf die Schadstoffemissionen, die Aschequalität und den Wirkungsgrad gegeben. Darüber hinaus werden die in der vorliegenden Arbeit zusammengetragenen Ergebnisse mit derzeit gültigen Grenz- und Orientierungswerten sowie mit Messergebnissen von Biomassefeuerungen größerer Leistung (>100 kW) verglichen.

7.1 Schadstoffemissionen

Vergleich der Brennstoffarten. In der allgemeinen Diskussion um eine verstärkte thermische Biomassenutzung wird, wenn es um die Verwendung von biogenen Nicht-Holzbrennstoffen wie beispielsweise Halmgut geht, häufig auf das Risiko einer erhöhten Schadstofffreisetzung hingewiesen. Das gilt insbesondere für den Einsatz der Biomassebrennstoffe in Feuerungsanlagen des unteren Leistungsspektrums, da bei ihnen teure Emissionsminderungsmaßnahmen aus Kostengründen meist unterbleiben.

Die vorliegende Arbeit bestätigt die vorstehende These durch eine Vielzahl von Ergebnissen. Bei den erfassten Emissionsgrößen ist - wie Tab. 30 zeigt - fast durchweg eine deutliche Zunahme der Massenkonzentrationen zu beobachten, wenn biogene Nicht-Holzbrennstoffe (Stroh, Ganzpflanze, Heu und Rapspresskuchen) anstelle von Fichtenholz unter vergleichbaren Verbrennungsbedingungen eingesetzt werden. Da bei den Nicht-Holzbrennstoffen die Gehalte an emissionsrelevanten Inhaltsstoffen deutlich höher liegen als beim Holz (hier im wesentlichen N, S, Cl und Asche; vgl. Kap. 5.2), zeigt sich dieser Emissionsanstieg vor allem bei jenen Schadstoffen, die aus eben diesen Brennstoffinhaltsstoffen gebildet werden. Beispielsweise steigen die Stickstoffoxid-Emissionen bei den Nicht-Holzbrennstoffen im Durchschnitt um etwa das 2- bis 4-fache gegenüber Holz an. Noch höher fällt die Zunahme bei der Staubemission aus. Die Staubemissionswerte steigen durchschnittlich um das 4,7fache an, wobei es im Bereich der Submikronpartikel (aerodynamischer Partikeldurchmesser < 1 : m) zu einer überproportionalen Emissionszunahme kommt.

Weitaus drastischer als bei NO_x und Staub ist die Zunahme bei den chlorhaltigen Schadstoffemissionen (Tab. 30). Das liegt im Wesentlichen daran, dass die Unterschiede zwischen den Nicht-Holzbrennstoffen und dem Fichtenholz im Chlorgehalt der Brennstoffe stärker ausgeprägt sind als beispielsweise im Stickstoff- oder Aschegehalt (vgl.

Kap. 5.2). Unter den erfassten chlorhaltigen Emissionen werden diese Unterschiede besonders bei den anorganischen Chlorverbindungen (gemessen wurde HCl) sichtbar. Hier ergibt sich bei den Nicht-Holzbrennstoffen gegenüber dem Fichtenholz eine 16- bis 107-fache Konzentrationszunahme, wobei der Rapspresskuchen aufgrund seines vergleichsweise niedrigeren Chlorgehaltes das untere Ende dieser Bandbreite markiert.

Wie die Messergebnisse zeigen, besteht beim Einsatz der Nicht-Holzbrennstoffe nicht nur ein erhöhtes Risiko zur HCl-Bildung, sondern auch ein beträchtliches Potenzial zur Bildung und Emission von hochtoxischen organischen Chlorverbindungen. Das wird sowohl bei der Emission von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) als auch bei der Emission von chlorierten Kohlenwasserstoffen (gemessen wurden die polychlorierten Benzole und Phenole) sichtbar, deren Emissionswerte zudem auch eng miteinander korrelieren. Gegenüber dem Fichtenholz kann - wie am Beispiel von Weizenstroh und Landschaftspflegeheu deutlich wird - bei der PCDD/F-Emission eine Konzentrationszunahme um durchschnittlich das 13- bis 17-fache auftreten. Eine

Tab. 30 Veränderung der Emissionswerte bei der Verbrennung von Halmgut und Ölsaatenpresskuchen gegenüber Holz - Alle Werte gemessen bei Nennwärmeleistung

Parameter	Verhältnis der Emissionswerte (dimensionsloser Faktor, Holz = 1)			
	Weizenstroh	LP-Heu	Triticale-GP	Raps-PK
	Fichtenholz	Fichtenholz	Fichtenholz	Fichtenholz
CO	1,3	2,1	1,5	3,6
Gesamt-C	2,5	2,3	2,4	4,7
PAK ¹⁾	6,5	11	6,8	13
B(a)P ¹⁾	4,7	6,3	16	34
Gesamtstaub	3,6	4,8	5,4	4,8
Feinststaub (< PM1) ²⁾	9,6	15	15	14
Feinststaub (< PM10) ³⁾	1,5	1,5	1,4	1,5
NO _x	2,1	2,6	3,0	4,2
HCl ⁴⁾	84	107	53	16
PCDD/F	13	17	1,0	4,8
2,3,7,8-Cl ₄ DD	14	15	0,9	1,0
PCPh	10	26	2,0	4,9
PCBz	28	22	k.A.	k.A.

k.A. keine Analyse

¹⁾ Verhältniszahlen sind aufgrund des insgesamt extrem niedrigen Emissionsniveaus vorsichtig zu interpretieren.

²⁾ < PM1: Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner 1 µm

³⁾ < PM10: Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner 10 µm

⁴⁾ bezogen auf einen mittleren HCl-Emissionswert von 0,7 mg/Nm³ (13 % O₂) bei Fichtenholz

Erläuterung: Gesamt-C: Summe der flüchtigen organischen Verbindungen; PAK: Summenwert von 16 Einzelverbindungen nach U.S. EPA; B(a)P: Benzo[a]pyren; PCDD/F-Angabe bezogen auf das Toxizitätsäquivalent nach NATO-CCMS. PCPh: Summenwert der mono- bis pentachlorierten Phenole. PCBz: Summenwert der di- bis hexachlorierten Benzole

Ausnahme bildet lediglich die Triticale-Ganzpflanze; trotz erhöhtem Brennstoff-Chlorgehalt liegen die PCDD/F-Emissionen bei diesem Brennstoff nur auf dem Niveau von Fichtenholz. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die Ganzpflanze eine Hemmwirkung (z.B. aufgrund ihres Körneranteils) auf die Bildung von Organochlorverbindungen wie PCDD/F, PCPh und PCBz ausübt. Anders als bei der Ganzpflanze sind die niedrigen Emissionen von Organochlorverbindungen beim Rapspresskuchen auf den insgesamt geringen Chlorgehalt des Rapspresskuchens (im Vergleich zu dem des Halmguts) zurückzuführen.

Die Nicht-Holzbrennstoffe zeigen auch Nachteile bei den Emissionen von CO, Gesamt-C und PAK (Produkte unvollständiger Verbrennung). Sowohl beim Halmgut als auch beim Rapspresskuchen nehmen die Emissionen gegenüber dem Fichtenholz zu (Tab. 30). Diese Zunahme ist jedoch weniger darauf zurückzuführen, dass die Verbrennung bei Nicht-Holzbrennstoffen grundsätzlich weniger vollständig als bei Holz abläuft. Im Gegenteil, bei den Verbrennungsversuchen mit Halmgut werden phasenweise häufig niedrigere Emissionswerte beobachtet, wenn die Verbrennungsreaktionen ungestört ablaufen können. Allerdings führten die intermittierenden Bewegungen des Ascheschiebers, der für die Halmguttauglichkeit der Anlage eine wichtige Voraussetzung darstellt, zu zyklisch wiederkehrenden Emissionsspitzen, die sich in einem Ansteigen der Vierstundenmittelwerte bemerkbar machten (vgl. Kap. 6.1.1). Aufgrund des niedrigeren Ascheschmelzpunktes der Nicht-Holzbrennstoffe [50] musste der Schieber für einen Dauerbetrieb mit diesen Brennstoffen auf eine deutlich höhere Taktfrequenz als bei Holz eingestellt werden, um mögliche Anbackungen und Verschlackungen im Feuerraum zu vermeiden. Somit geht die Emissionszunahme bei CO, Gesamt-C und PAK bei den Nicht-Holzbrennstoffen zum großen Teil auf deren ungünstigeres Ascheschmelzverhalten zurück. Auffallend ist, dass sich die Ascheschieberbewegungen bei der PAK-Emission deutlich stärker als bei der CO- und Gesamt-C-Emission bemerkbar machen. Das zeigt, dass bei den Versuchen relativ einheitliche und grundsätzlich vergleichbare Abbrandbedingungen vorlagen. Die Emissionsunterschiede zwischen den einzelnen Nicht-Holzbrennstoffarten (vor allem CO, Gesamt-C und PAK) lassen erkennen, dass für deren Praxiseinsatz in Kleinf Feuerungen weitergehende Optimierungsmaßnahmen (insbesondere bei der Brennstoffzuführung und bei den Regelungseinstellungen) wünschenswert sind, um einen stabilen Dauerbetrieb mit konstant hoher Verbrennungsqualität aufrecht halten zu können.

Vergleich mit Richtwerten und anderen Feuerungen. Trotz der Fülle der zum Teil erheblichen Emissionsnachteile relativiert sich das negative Gesamtbild bei den Nicht-Holzbrennstoffen, wenn die gesetzlichen Emissionsbegrenzungen oder die Emissionsobergrenzen von aktuellen Förderprogrammen (limitiert sind jeweils CO und Staub) anstelle der Emissionswerte von Fichtenholz als Bewertungsmaßstab herangezogen werden. Wie Tab. 31 am Beispiel von Halmgut zeigt, sind in diesem Fall den Nicht-Holzbrennstoffen Vorteile in der CO-Emission zuzuschreiben. Die gemessenen CO-

Emissionen sind auf einem so niedrigem Niveau, dass selbst die hohen Anforderungen des Bundesförderprogramms zur Nutzung erneuerbarer Energien (250 mg/m^3 , vgl. [19]) eingehalten werden können. Dagegen sind die Staubemissionen eher als kritisch zu bewerten. Sie liegen nicht nur deutlich über der Förderanforderung, sondern überschreiten stets auch die gesetzliche Emissionsbegrenzung von 150 mg/m^3 (um bis zu 70 %). Ohne zusätzliche Maßnahmen zur Staubabscheidung, insbesondere zur Feinstaubabscheidung, ist daher der Einsatz von Nicht-Holzbrennstoffen aufgrund ihres Überschreitens der gesetzlichen Staubbegrenzung nicht zulässig.

Grundsätzlich ist das Risiko einer erhöhten Schadstofffreisetzung bei einer modernen Kleinanlage nicht größer als bei einer Großanlage zu bewerten. Das zeigt der Vergleich mit Messergebnissen anderer halmgutbefeuerten Anlagen im größeren Leistungsbereich (hier 0,2 MW bis 3,2 MW) in Tab. 31. Nur für Staub und insbesondere PCDD/F ergeben sich Nachteile gegenüber den Großanlagen; eine Staubbminderung ließe sich durch Staubabscheidungsmaßnahmen beseitigen. Solche Maßnahme würden auch zu einer Absenkung der im Abgas enthaltenen PCDD/F-Emissionen beitragen, da diese zum Großteil an Partikel angelagert vorliegen [71] [94].

Tab. 31 Einordnung der gemessenen Emissionen am Beispiel der Halmgutversuche (hier: Stroh und Ganzpflanze) im Vergleich zu Großanlagen (ebenfalls Stroh und Ganzpflanze) sowie gesetzlichen und sonstigen Begrenzungen - Alle Werte bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O_2

Parameter		Kleinanlage (50 kW) eigene Messungen		Großanlagen zum Vergleich (hier: 0,2 bis 3,2 MW)		
		Messwert (bei NWL)	Obergrenze gesetzlich ^{1)/} Förderung ²⁾	Literatur- wert ³⁾	Quelle	Obergrenze gesetzlich ⁴⁾
CO	mg/m^3	168-200	4000 / 250	16-534	[17] [54] [93] [142]	200
Gesamt-C	mg/m^3	3,8-4,0	---	0,7-20	[17] [54] [93] [142]	40
Staub	mg/m^3	169-255	150 / 50	3 ⁵⁾ -292 ⁶⁾	[17] [54] [93] [142]	120
NO_x (als NO_2)	mg/m^3	332-478	---	193-438	[17] [54] [93] [142]	400
SO_x (als SO_2)	mg/m^3	k.A.	---	64-227	[17] [54] [142]	400 ⁷⁾
HCl	mg/m^3	37-59	---	27-62	[54] [142]	24 ⁸⁾
PCDD/F	pg TE/m^3	52-656	---	32-88	[17] [54] [142]	---

k.A. keine Analyse; NWL Nennwärmeleistung

¹⁾ relevante Vorschrift: 1. BImSchV [35]

²⁾ gemäß Markteinführungsprogramm vom 1. September 1999 [19]

³⁾ gemessen im Reingas bei 70 % bis 100 % der Nennwärmeleistung ([17] [54] [93]) bzw. bei ca. 50 % ([142])

⁴⁾ relevante Vorschrift: TA-Luft [35]; Werte auf 13 % O_2 umgerechnet.

⁵⁾ vorhandene Abgasreinigung: (Multi-)Zyklon in Kombination mit Gewebefilter oder Elektrofilter

⁶⁾ vorhandene Abgasreinigung: einfacher Zyklon

⁷⁾ gültig für Massenströme $\geq 5 \text{ kg SO}_x/\text{h}$

⁸⁾ gültig für Massenströme $\geq 0,3 \text{ kg HCl/h}$

Vergleich der Aufbereitungsformen bei Halmgut. Pelletierte Halmgutbrennstoffe weisen aufgrund ihrer hohen Rohdichte (vgl. Kap. 5.1, S. 92) vielfältige logistische Vorteile auf. Weitere Vorteile werden den Halmgutpellets aufgrund ihrer günstigen physikalischen Eigenschaften im Hinblick auf die Schadstoffemissionen, insbesondere hinsichtlich des Staubausstoßes, nachgesagt.

Aufgrund der Ergebnisse aus der vorliegenden Untersuchung kann von einem solchen generellen Trend jedoch nicht ausgegangen werden. Der in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Vergleich zwischen Pellets und Häckselgut, für den insgesamt drei Halmgutarten (Stroh, Heu und Ganzpflanze) verwendet wurden, ergibt ein uneinheitliches Bild für alle betrachteten Emissionsgrößen (CO, Gesamt-C, PAK, NO_x, Staub, Partikelgrößenverteilung, HCl, PCDD/F, PCPh, PCBz).

Allgemein lässt sich feststellen, dass bei der Verbrennung von Pellets ein über einen längeren Zeitraum stabiler Betriebszustand auf niedrigerem Emissionsniveau möglich ist. In der Mehrzahl der mit Pellets durchgeführten Versuche ließ sich der CO-Ausstoß auf ein niedrigeres Niveau einregeln als mit Häckselgut; auch waren die Schwankungen zwischen den Wiederholungen geringer. Dieses mit Pellets festgestellte Betriebsverhalten der Feuerungsanlage bestätigt Beobachtungen, die in einer früheren Untersuchung der Landtechnik Weihenstephan an einer 210 kW-Versuchsanlage gemacht wurden [93].

Entgegen den Erwartungen sind beim Staubausstoß solche Vorteile wie beim CO-Ausstoß nicht erkennbar. Ungleichmäßige Betriebsbedingungen, die bei Häckselgut häufiger auftreten, können zwar auch beim Staub zu Emissionsspitzen führen (s. Ganzpflanze in Abb. 30, S. 100), ihre Wirkung auf die Höhe des Staubausstoßes ist aber insgesamt weniger ausgeprägt als beim CO. Die Tatsache, dass den Pellets hinsichtlich dieses Parameters keine generellen Vorteile zuzusprechen sind, wird auch durch die oben genannte frühere Untersuchung der Landtechnik Weihenstephan bestätigt [93]. Darin hatten die Versuche mit pelletierter Ganzpflanze sogar fast durchweg zu einem Emissionsanstieg gegenüber Häckselgut geführt.

Wie beim Staub lassen sich auch bei Gesamt-C und NO_x vorteilhafte Wirkungen durch eine Pelletierung des Halmgutbrennstoffs nicht eindeutig nachweisen. Hierin besteht ebenfalls Übereinstimmung mit der vorgenannten Untersuchung [93]. Ähnliches gilt für die Emissionen von PAK und chlorhaltigen Schadstoffen.

Wirkung des Wassergehaltes im Brennstoff. Der Wassergehalt ist eines der wichtigsten Qualitätsmerkmale bei Festbrennstoffen. Neben der Vielzahl von Nachteilen, die ein zu hoher Wassergehalt schon bei der Bereitstellung des Brennstoffes bewirkt (Lagerverluste, Pilzsporenbildung, Selbstentzündungsrisiko, Heizwertminderung usw.) ist er in der Praxis eine der Hauptursachen für Schadstoffemissionen aus unvollständiger Verbrennung. Für CO, Gesamt-C und zum Teil auch für Staub wurde dieser Zusammenhang in der Vergangenheit vielfach belegt und auch in der vorliegenden Untersuchung

deutlich bestätigt. Hochtoxische Kohlenwasserstoffe (z.B. PAK) gehen ebenfalls auf eine unvollständige Verbrennung zurück, so dass auch hier die obengenannte Gesetzmäßigkeit prinzipiell Gültigkeit hat. Das wird in Abb. 38 sowie - speziell für die Wassergehaltseinflüsse - in einer früheren Untersuchung der Landtechnik Weihenstephan bestätigt [71]. Allerdings zeigt sich der wassergehaltsbedingte PAK-Anstieg nicht, wenn eine insgesamt hohe Feuerungsqualität erreicht wird. Veränderungen der PAK-Konzentrationen auf den Wassergehalt setzen offenbar erst ein, wenn die Verbrennungsqualität erheblich herabgesetzt ist („Schwellenwert-Theorie“).

Durch die hohe Verbrennungsqualität konnte sich auch bei den PCDD/F-Emissionen kein wassergehaltsbedingter Anstieg ausprägen. Die Fähigkeit der Anlage, gleichbleibende Verbrennungstemperaturen trotz breit abgestufter Wassergehalte (7 bis 41 %) aufrecht erhalten zu können, erweist sich hier als stabilisierendes Element.

Wirkung der Heizlast. Der Betrieb bei kleinster Dauerwärmeleistung (hier 30 % Heizlast) hat sich im Hinblick auf den Schadstoffausstoß als besonders problematisch herausgestellt. Eine „ehrgeizige“ Angabe des Herstellers bezüglich der erreichbaren kleinsten Dauerwärmeleistung ist nicht immer von Vorteil, da eine zu große Ausweitung des Wärmeleistungsbereichs zu einem überproportionalen Emissionsanstieg führt. Die vorliegenden Verbrennungsversuche weisen aus diesem Grund besonders hohe Emissionen bei CO, Gesamt-C und PAK aus. Sie wären bei einer vorsichtigeren Lastbereichsfestlegung wahrscheinlich erheblich günstiger ausgefallen. Die Vermeidung solcher emissionsintensiver Betriebszustände ist zwar durch die Verwendung eines ausreichend dimensionierten Wärmespeichers technisch problemlos möglich, aber mit erheblichen Mehrkosten verbunden.

Im Gegensatz zu den vorgenannten Schadstoffen, deren Emissionen im Betrieb bei kleinster Dauerwärmeleistung stets höher lagen als bei Nennwärmeleistungsbetrieb, ist eine Zunahme der Emissionswerte bei PCDD/F nicht zwingend. Die durch Lastreduzierung verursachte Temperaturabsenkung wirkt sich nur dann nachteilig aus und führt zu einer Zunahme der PCDD/F-Emissionen, wenn sie am typischen PCDD/F-Bildungsort der Anlage auftritt (z.B. Wärmeübertrager), weil dadurch der Temperaturabstand zu den kritischen Bildungstemperaturen kleiner wird.

Die bei den fossilen Brennstoffen Öl und Gas geltenden Zusammenhänge, wonach eine hohe Verbrennungstemperatur zu erhöhten NO_x-Werten führt, sind bei Biomasse offenbar von sekundärer Bedeutung. Die weitaus wichtigere Bestimmungsgröße stellt bei den Biomassebrennstoffen der Brennstoffstickstoffgehalt dar (vgl. Abb. 31, S. 101). Da die Bildungsbedingungen für NO_x aus Luftstickstoff mit Biomassebrennstoffen nicht einmal bei Nennwärmeleistung erreicht werden, kann auch die teillastbedingte Temperaturab-

senkung nicht zu Vorteilen beim NO_x führen. Dies wird auch in einer früheren Untersuchung der Landtechnik Weihenstephan bestätigt [93].

Beim Staub wäre eine teillastbedingte Emissionsminderung eher zu erwarten gewesen (vgl. hierzu [93]), da die Gebläseleistung bei Teillastbetrieb zurückgeht, so dass weniger Aschepartikel im Gasstrom mitgerissen werden. Im vorliegenden Fall kann der fehlende Rückgang beim Staubaustoß auch durch verstärkte Rußbildung kompensiert worden sein.

7.2 Aschequalität

Anders als bei Heizöl- oder Erdgasfeuerungen fällt bei der Biomassenutzung ein fester Verbrennungsrückstand (Asche) an, der entsorgt bzw. verwertet werden muss und der dementsprechend zu Umwelt- und Kosteneffekten führt. Eine Bewertung des Verbrennungsrückstands ist daher unumgänglich und unabhängig von der Größe der Feuerungsanlage durchzuführen. In der vorliegenden Arbeit wurden umweltrelevante Schwermetalle und organische Schadstoffe (PAK, PCDD/F) untersucht, wobei mehrere Abscheideorte mit jeweils stark unterschiedlichem Mengenanfall betrachtet wurden.

Vergleich der Brennstoffarten. Die bei den Abgasemissionen beobachteten Brennstoffwirkungen lassen sich nicht ohne weiteres auf die Aschen übertragen. Das wird besonders im Vergleich zwischen dem Fichtenholz und den Nicht-Holzbrennstoffen sichtbar. Während die Nicht-Holzbrennstoffe bei den Abgasemissionen vorwiegend Nachteile gegenüber dem Fichtenholz erkennen lassen, liegen sie beim Schadstoffgehalt der Aschen günstiger. Zumindest trifft dies auf die Feuerraumasche zu, die ca. 85 bis 95 % der Gesamtasche ausmacht (vgl. Abb. 39, S. 118). Bei den Nicht-Holzbrennstoffen lag beispielsweise der PAK-Gehalt in der Asche um rund das 8fache niedriger als beim Fichtenholz.

In den Aschen wiederholen sich die schon im Abgas beobachteten Brennstoffunterschiede hinsichtlich des PCDD/F-Ausstoßes. Wie im Abgas zeigen die chlorreichen Brennstoffe Weizenstroh und Landschaftspflegeheu auch in den Aschen die höchsten PCDD/F-Gehalte. Allerdings ist die Größenordnung dieser nachteiligen Wirkungen in der Asche um ein Vielfaches geringer als im Abgas. Hohe PCDD/F-Gehalte im Abgas lassen somit nicht zwangsläufig auf ebenso auffällige Gehalte in der Feuerraumasche schließen; zumindest gilt dies für die Feuerraumasche.

Bei den mengenmäßig kaum bedeutenden Aschen aus dem Wärmeübertrager und Kamin (vgl. Abb. 39, S. 118) ist bei Halmgutbrennstoffen wieder auf deutliche Nachteile zu schließen, die sowohl bei den PCDD/F als auch bei den PAK sichtbar werden. So macht sich beispielsweise die höhere Ascheschieber-Taktfrequenz bei den Nicht-Holzbrenn-

stoffen (vgl. Kap. 6.3.1) auch bei den entstehenden Wärmeübertrager- und Kaminaschen in einem wesentlich höheren PAK-Gehalt (gegenüber der Fichtenholzasche) bemerkbar. Durch den höheren Chlorgehalt der Nicht-Holzaschen ergeben sich hier im Vergleich zu den Fichtenholzaschen auch deutlich höhere PCDD/F-Gehalte (vgl. Abb. 54, S. 140).

Bei den untersuchten Schwermetallen werden kaum brennstoffbedingte Unterschiede in den Aschefraktionen sichtbar. Ursache dafür sind die insgesamt geringen Unterschiede in den Schwermetallgehalten der hier eingesetzten Brennstoffe (vgl. Kap. 6.5). Die Beobachtung ist allerdings eher als Ausnahme zu werten, da naturbelassene Brennstoffe aus Einjahrespflanzen (Nicht-Holz-brennstoffen) tendenziell niedrigere Schwermetallgehalte aufweisen als Waldholz [50]. Das liegt zum einen in der langen Umtriebszeit, in der der Wald die Schwermetalleinträge aus der Atmosphäre akkumulieren kann, und zum anderen in den niedrigen pH-Werten der Waldböden, wodurch sich die Schwermetalllöslichkeit und damit auch die Pflanzenaufnahme erhöht. In der Praxis ist daher tendenziell eher von Verbesserungen beim Schwermetallgehalt auszugehen, wenn Brennstoffe aus Einjahreskulturen eingesetzt werden (vgl. [37] [94]).

Vergleich der Aufbereitungsformen bei Halmgut. Pelletiertes Material zeigt beim PCDD/F-Gehalt der Feuerraumasche stets Nachteile. Erklärungsansätze können jedoch aus den bisherigen Arbeiten noch nicht abgeleitet werden. Beim PAK-Gehalt sind derartige Nachteile von Pellets nicht festzustellen.

Wirkung des Wassergehaltes im Brennstoff. Die Wirkung dieses Brennstoffparameters ist allenfalls beim PAK-Gehalt der Feuerraumasche zu beobachten. Der PCDD/F-Gehalt bleibt offenbar unbeeinflusst.

Wirkung der Heizlast. Die bei den meisten Abgasschadstoffen beobachteten Nachteile eines Teillastbetriebes kehren sich bei den PAK- und vor allem bei den PCDD/F-Konzentrationen der Feuerraumasche eher in Vorteile um.

Bewertung der Aschen als Dünger. Die Ascheverwertung/-entsorgung ist nicht ausschließlich nach Schadstoffgesichtspunkten zu gestalten, sondern sie hängt wesentlich auch von den wertbestimmenden Inhaltsstoffen ab. Aschen aus Kleinanlagen können prinzipiell ebenfalls für Dünge Zwecke in Betracht kommen. Hierbei haben die Aschen aus Nicht-Holz-brennstoffen eine eindeutig höhere Qualität als die Fichtenholzasche. Das liegt zunächst an dem meist höheren Gehalt an Nährelementen (vor allem K, P), aber auch an dem meist niedrigeren Schwermetallgehalt, wenngleich das in dieser Deutlichkeit aus der vorliegenden Untersuchung nicht hervorgeht. Hierfür sind die ungewöhnlich hohen Schwermetallgehalte der Halmgutbrennstoffe verantwortlich.

Gegenüber den Aschen von Großanlagen weist die Aschequalität der Kleinanlage keine gravierenden Nachteile auf. Eine nach Anfallort getrennte Ascheabscheidung erscheint bei den Kleinanlagen geboten, da die Aschen aus den Wärmeübertragern und dem Kaminsystem auch bei Kleinanlagen kritische Schadstoffkonzentrationen aufweisen, wie Tab. 32 zeigt. Außerdem überschreiten sie die Richtwerte des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz [37]. Die zu deponierenden Wärmeübertrager- und Kaminaschen sind mengenmäßig unbedeutend (vgl. Abb. 39, S. 118).

Tab. 32 Einordnung der gemessenen Ascheinhaltsstoffe am Beispiel der Halmgutversuche (hier: Stroh und Ganzpflanze) im Vergleich zu Aschen von Großanlagen (ebenfalls Stroh und Ganzpflanze) sowie Richtwerten für eine land- oder forstwirtschaftliche Verwertung - Alle Angaben bezogen auf die Trockenmasse. Grau hinterlegt sind Konzentrationen, die den Verwertungsrichtwert überschreiten.

Parameter		Kleinanlage (50 kW) eigene Messungen		Großanlagen zum Vergleich (hier: 0,6 bis 8,4 MW) ¹⁾		Richtwert ³⁾
		Spannweite		90 %-Perzentilwert ²⁾		
		Feuerraum	WT / Kamin	Feuerraum	Zyklon / Filter	
Glühverlust	%	2,8-28	11-28			
TOC	%	2,5-22	6,8-11	2,7		
PAK	mg/kg	8,1-14	61-270	0,05	26	20
PCDD/F	ng TE/kg	7,5-24	247-3976	11	335	100
As	mg/kg	<3	14-35	2,9	19	20
Cd	mg/kg	0,11-0,25	7-36	2,8	25	8/5/3
Co	mg/kg	<5	4,0-24	4,2	11	
Cr	mg/kg	25-44	19-106	62	76	250
Cu	mg/kg	29-104	74-149	103	296	250
Hg	mg/kg	k.A.	0,64-1,4	<0,03	2,3	
Mo	mg/kg	<5-7,1	8,1-36	4,7	18	
Ni	mg/kg	15-22	13-76	30	31	100
Pb	mg/kg	3,6-4,6	45-164	31	560	100
Zn	mg/kg	116-365	773-2237	313	9300	1500
Ca	%	4,4-11	k.A.	19	6,7	
K	%	9,7-12	k.A.	21	42	
Mg	%	1,5-5,3	k.A.	2,5	2,7	
N	%	0,07-1,1	0,68-1,6 ⁴⁾	0,2	0,7	
P	%	1,2-7,2	k.A.	5,6	4,1	
S	%	0,3-1,1	2,1-4,4 ⁴⁾			

k.A. keine Analyse; WT Wärmeübertrager

¹⁾ Quelle: FRIEB et al. [37]

²⁾ 90 %-Perzentilwert: Konzentrationswert, von dem 90 % aller gemessenen Werte unterschritten werden

³⁾ gemäß Aschemerkblatt des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz [37]

⁴⁾ nur Analysen von Wärmeübertrageraschen

⁵⁾ Aufgrund der wenigen vorliegenden Analysewerte wurde hier nur der Medianwert ausgewiesen.

7.3 Wirkungsgrad

Beim Wirkungsgrad sind die Unterschiede, die sich zwischen den einzelnen Varianten ergeben, relativ gering und weitgehend plausibel. Die verwendete Anlage, die offenbar vor allem für die Verbrennung von Holz optimiert wurde, weist bei diesem Brennstoff stets einen leicht (um ca. 1 bis 1,5 Prozentpunkte) höheren Wirkungsgrad auf. Pelletiertes Material erhöht den Wirkungsgrad ebenfalls nur leicht; wodurch die bei der Pelletierung aufgewendete Primärenergie (ca. 4 % der im Brennstoff gebundenen Energie, vgl. [45]) zumindest teilweise kompensiert wird. Wirkungsgradunterschiede bis ca. 2 Prozentpunkte liegen jedoch im Rahmen der üblichen Messwertschwankungen und sollten daher nicht überinterpretiert werden, zumal Veränderungen im Luftüberschuss - wie am Beispiel des Schwachlastbetriebes mit Fichtenhackgut beobachtet - den eigentlichen Wirkungsgradeffekt überlagern können.

Kaum überraschend ist die Beobachtung, dass mit dem Anstieg des Wassergehaltes eine Minderung des feuerungstechnischen Wirkungsgrads einhergeht. Allerdings fällt diese Wirkungsgradeinbuße relativ gering aus, obwohl der Wassergehalt auf bis zu 40 % ansteigt.

8 Schlussfolgerungen

Der Einsatz von biogenen Brennstoffen in Kleinanlagen (bis 100 kW), insbesondere von biogenen Nicht-Holzbrennstoffen wie Halmgut, kann aus Klima- und Ressourcenschutzgründen sinnvoll sein. Voraussetzung ist die Bereitstellung einer modernen Feuerungstechnik mit Verbrennungsregelung und einer wirkungsvollen Feinstaubseparierung, welche zusätzlich auch den Vorteil einer gleichzeitigen PCDD/F- und HCl-Abscheidung besitzt. Durch diese Maßnahmen können mit den meisten Halmgutbrennstoffen auch jene Staubemissionsbegrenzungen eingehalten werden, die formell erst ab Anlagenleistungen von mehr als 100 kW erfüllt werden müssen. Die Vermutung, dass nur in Anlagen des oberen Leistungssegments (>1000 kW) akzeptable Emissionswerte mit Halmgutbrennstoffen erreichbar sind, ist somit nicht generell zutreffend; das Erreichen akzeptabler Emissionswerte erfordert aber weitergehende Investitionen sowie Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen.

Im Vergleich zum naturbelassenen Holz sind Halmgutbrennstoffe nicht ganz unproblematisch, da sie meist höhere Chlorgehalte aufweisen. Die Chlorgehalte können zu erhöhten PCDD/F- und HCl-Konzentrationen im Abgas und in den Aschen führen; allerdings geht mit diesen Emissionsgrößen nicht notwendigerweise ein Anstieg der CO- und Gesamt-C-Emissionen einher, so dass spezifische Minderungsstrategien angestrebt werden sollten. Zum einen können derartige Strategien bereits bei der Brennstoffproduktion ansetzen. In dieser Phase ist eine Reduzierung der Cl-Konzentration in der Biomasse durch spezielle düngungs- und erntetechnische Maßnahmen erreichbar (vgl. HARTMANN et al. [50]). Zum anderen liegen weitere Minderungspotenziale in der technischen Optimierung der Feuerungssysteme. Hier können beispielsweise Maßnahmen zur Vermeidung von Rußablagerungen im Kesselbereich sinnvoll sein. Außerdem sollte die Verbrennungsgasführung im Brennraum darauf abzielen, das Mitreißen von Aschepartikeln aus der heißen Verbrennungszone zu mindern. Diese Maßnahme führt nicht nur zu einer Minderung der Staubemission, sondern auch zu einer Verbesserung des Ascheausbrands. Eventuell liegen auch weitere Optimierungsmöglichkeiten in einer Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit während des Wärmetauschvorganges; dadurch wird das für die PCDD/F-Bildung kritische Temperaturfenster rascher durchlaufen. Die wirkungsvollste Maßnahme wäre aber eine effektive Feinstaubabscheidung, die jedoch im Leistungssegment von Kleinanlagen selten wirtschaftlich angewendet werden kann.

Neben den Nachteilen einer erhöhten PCDD/F-Bildung neigen biogene Nicht-Holzbrennstoffe auch zu steigenden Staub- und NO_x-Emissionen, die zusätzliche Optimierungs-

maßnahmen erforderlich machen. Beim Staub-, aber auch beim CO- und NO_x-Ausstoß ist ein Ende der technischen Verbesserungsmöglichkeiten noch nicht abzusehen. Hier ist vor allem an Primärmaßnahmen zu denken, das heißt an Maßnahmen, die auf eine weitergehende technische Optimierung der Feuerungstechnik selbst abzielen. Beim Staub und zum Teil auch bei NO_x kommt auch die Entwicklung bzw. Weiterentwicklung von Sekundärmaßnahmen im Hinblick auf Abgasreinigungstechniken in Frage. Hierin besteht zukünftig ein verstärkter Entwicklungsbedarf.

Weitere Verbesserungen lassen sich dadurch erreichen, dass der Brennstoff zu Pellets aufbereitet wird. Bei Halmgut liegen die Vorteile einer Pelletierung vornehmlich im Bereich der dem energetischen Umwandlungsprozess vorgelagerten Verfahrenskette; sie sind hinsichtlich der Wirkungen bei der Verbrennung meist überschätzt worden. Die Pelletierung führt aber auch hier zu vereinfachten technischen Abläufen (Beschickungssystem, Brennraumgestaltung usw.). Günstige Emissionseffekte sind somit vor allem auf das konstantere Betriebsverhalten und die erhöhte Betriebssicherheit zurückzuführen. Beide Wirkungen führen tendenziell zu Verbesserungen bei jenen Schadstoffen, die auf eine unvollständige Verbrennung zurückzuführen sind (hier beispielsweise CO). Bei den übrigen Emissionsparametern muss dagegen von weitgehend gleichbleibenden Effekten ausgegangen werden. Inwieweit die Pelletierung auch zu einer geringeren Verschlackungsneigung der Asche im Feuerraum führen kann, ist aufgrund der vorliegenden Untersuchung nicht feststellbar.

Der Sorgfalt bei der Auswahl der einzusetzenden Brennstoffe kommt eine besondere Bedeutung zu. Für die Auswahl haben sich vor allem die Parameter Wassergehalt, Stickstoff- und Chlorgehalt als besonders wichtig erwiesen. Der Chlorgehalt stellt bei Halmgut die wesentliche Bestimmungsgröße für den PCDD/F-Ausstoß dar. Ansatzpunkte für Verbesserungen ergeben sich durch Optimierung der Lagerungs- und Trocknungsbedingungen sowie bei Brennstoffen aus Einjahrespflanzen durch Düngung oder verlängerte Feldverweilzeiten mit Auswaschung durch Niederschläge und ähnliche Maßnahmen (vgl. [50]).

Generell führen Maßnahmen zur Emissionsminderung nicht immer zu Verbesserungen der Aschequalität. Eine Neubewertung der Verwendungsmöglichkeiten als Dünger ist dadurch aber generell nicht zu befürchten, sofern die Wärmeübertrager- und Kaminaschen von den mengenmäßig bedeutenderen Feuerraumaschen getrennt und auch separat entsorgt werden. Aschen aus Kleinanlagen sind somit prinzipiell nicht anders zu beurteilen als Aschen aus Großanlagen, sofern die gleichen Brennstoffe zugrunde liegen. Zumindest bei den Feuerraumaschen erscheint eine Gleichbehandlung gerechtfertigt.

9 Zusammenfassung

Biogene Festbrennstoffe, die in der Landwirtschaft aus Einjahrespflanzen gewonnen werden (Stroh, Heu, Getreideganzpflanze usw.), sind unter technischen und umweltspezifischen Aspekten im Allgemeinen kritischer zu beurteilen als naturbelassenes Holz. Möglichkeiten zur Verbesserung der Brennstoffqualität (z.B. Pelletierung) sind begrenzt; das gilt auch für Maßnahmen zur Optimierung der Verbrennung und zur Minderung von Schadstoffemissionen, insbesondere bei Feuerungsanlagen mit einer Nennwärmeleistung unter 100 kW. Gerade in diesem Leistungsbereich bestehen darüber hinaus erhebliche Kenntnislücken über Ursachen und Wirkungen der Bildung hochtoxischer organischer Verbindungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Brennstoffarten und Aufbereitungsformen unter praxisnahen Bedingungen in Prüfstandsmessungen an einer modernen mehrbrennstoff-tauglichen Kleinf Feuerungsanlage (50 kW) untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei der Wirkung auf die Bildung von Abgasemissionen beigemessen. Es wurden „landwirtschaftliche“ Brennstoffe wie Weizenstroh, Triticaleganzpflanze, Landschaftspflegeheu und Rapspresskuchen in gehäckselter und/oder pelletierter Form untereinander und mit Fichtenholz als Referenzbrennstoff verglichen. Zur Identifikation und zur quantitativen Beurteilung weiterer Einflussgrößen auf den Emissionsbildungsprozess wurden auch die Extremwerte des Wärmeleistungsbereiches (30 bzw. 100 % der Nennwärmeleistung) sowie verschiedene Brennstoffwassergehalte (hier nur bei Fichtenholz) betrachtet. Zielgrößen für die Beurteilung waren die Emissionen von CO, Staub, Gesamt-C und NO_x, die Partikelgrößenverteilung des Staubes, die Emissionen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), chlorhaltigen Schadstoffen (PCDD/F und andere) und Schwermetallen sowie der Wirkungsgrad der Feuerungsanlage. Zusätzlich wurden eine Reihe von Qualitätsmerkmalen im Brennstoff und in den Aschen (Nähr- und Schadstoffgehalte, einschließlich Schwermetalle, Chlor, PCDD/F, PAK), wie auch die Einbindungsgrade von Pflanzennährstoffen und Schwermetallen in die Aschen betrachtet.

Die Unterschiede zwischen den in der Landwirtschaft aus Einjahrespflanzen gewonnenen Festbrennstoffen und Holz lagen vor allem bei den Emissionen von Stickstoffoxiden und Staub. Die Stickstoffoxidemissionen waren mit ca. 330 bis 480 mg/m³ (bezogen auf Normzustand des Abgases und 13 % O₂) beim Halmgut um den Faktor 2 bis 3 höher als beim Holz. Staub lag mit ca. 170 bis 250 mg/m³ beim Halmgut sogar um etwa das 3- bis 5-fache höher. Die höheren Stickstoffoxid- und Staubemissionen sind im Wesentlichen

auf den höheren Asche- und Stickstoffgehalt im Brennstoff zurückzuführen. Diese Abhängigkeit zwischen der Konzentration im Brennstoff (Asche oder Stickstoff) und der emittierten Schadstoffmenge wurde mit mathematischen Funktionen beschrieben.

Bei sämtlichen Verbrennungsversuchen hatte der Feinstaub ($d_{ae} < 10 \mu\text{m}$) mit ca. 65 bis 95 % den höchsten Anteil an der gesamten Staubemission. Bei Halmgut setzte sich die Feinstaubfraktion sogar größtenteils aus Korngrößen des Submikronbereiches zusammen (ca. 80 % der Gesamtstaubemission waren im Bereich $d_{ae} < 1 \mu\text{m}$). Dagegen betrug die Submikronfraktion beim Holz gewöhnlich nur ca. 35 % der Gesamtstaubmasse.

Bei der Kohlenstoffmonoxidemission waren die Brennstoffunterschiede weniger ausgeprägt; hier war der Abstand zwischen den verschiedenen Halmgutbrennstoffen (ca. 200 mg/m^3) und dem Fichtenholz (ca. 130 mg/m^3) deutlich geringer. Der dennoch vorhandene Unterschied bei der CO-Emission wurde im Wesentlichen von dem im Glutbett der Feuerung angeordneten Ascheschieber verursacht, der bei Halmgut notwendigerweise häufiger bewegt werden musste.

Die Emissionen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen waren eng mit den CO- und Gesamt-C-Emissionen korreliert. Hier zeigten sich deutliche Nachteile der Brennstoffe aus Einjahrespflanzen gegenüber dem Holz. Die Verbrennungsqualität scheint jedoch keine wesentliche Auswirkung auf das Niveau des Ausstoßes von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) zu haben. Dafür ist vor allem der Chlorgehalt im Brennstoff entscheidend. Er führte dazu, dass das PCDD/F-Emissionsniveau, das bei der Holzverbrennung bei ca. 51 pg TE/m^3 lag, bei den Halmgutbrennstoffen um bis zu 17fach höher war. Ähnliches gilt für die Emissionen von Chlorphenolen (PCPh), Chlorbenzolen (PCBz) und Chlorwasserstoff (HCl).

Die Pelletierung halmgutartiger Brennstoffe führte nicht zu durchgehend günstigeren Schadstoffemissionen. Die Emissionen von Stickstoffoxiden und Staub blieben relativ unbeeinflusst von der Aufbereitungsform (Ausnahme: Halbierung der Staubemission bei Triticaleganzpflanze). Das gilt auch für die Partikelgrößenverteilung in diesen Stäuben. Allerdings zeigte der gleichmäßigere und stabilere Betriebszustand bei Pellets in der Mehrzahl der Fälle leichte Vorteile beim Ausstoß von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen, einschließlich PAK (Ausnahme: Landschaftspflegeheu). Bei den chlorhaltigen Schadstoffemissionen ergab sich kein einheitlicher Trend zugunsten von Pellets.

Wie in mehreren anderen Untersuchungen bereits aufgezeigt, kann auch in der vorliegenden Untersuchung ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt im (Holz-)Brennstoff und den Emissionen aus einer unvollständigen Verbrennung (vor allem bei CO und Gesamt-C, zum Teil auch bei Staub und PAK) festgestellt werden. Beispielsweise erhöhte sich die CO-Emission zwischen 7 und 41 % Wassergehalt um das

8fache, beim Staub um das 3fache. Die PCDD/F-Emissionen blieben davon dagegen weitgehend unbeeinflusst.

Erwartungsgemäß nahm das Emissionsniveau bei CO, Gesamt-C, PAK zu, wenn die Feuerungsanlage bei kleinster Dauerwärmeleistung (30 %) anstelle von Nennwärmeleistung (100 %) betrieben wurde. Bei den übrigen Schadstoffen blieb das Emissionsniveau dagegen entweder weitestgehend konstant (NO_x, Staub) oder verhielt sich uneinheitlich (PCDD/F) in Bezug auf die beiden im Heizlastversuch verwendeten Brennstoffe Stroh und Holz. Allerdings verschoben sich die Anteile der Partikelgrößen bei der Staubemission stärker zum Feinststaubbereich hin ($d_{ae} < 1 \mu\text{m}$), wenn die Wärmeleistung vermindert wurde.

Beim Wirkungsgrad waren die Unterschiede, die sich zwischen den hier betrachteten Varianten und Brennstoffen ergaben, relativ gering. Größere Unterschiede zeigten sich lediglich bei erhöhten Wassergehalten (ca. 7 % höhere Wärmeverluste bei 40 % Wassergehalt gegenüber lufttrockenem Holz).

Die Brennstoffwirkungen, die in Bezug auf die PAK- und PCDD/F-Emission beobachtet wurden, lassen sich nicht ohne weiteres auf die Qualität der anfallenden Aschen übertragen. Mit Einjahrespflanzen war ein Ansteigen der PCDD/F-Gehalte in der Feuerraumasche zu beobachten; diese Aschefraktion machte ca. 85 bis 95 % der Gesamtasche aus. Allerdings erfolgte der Anstieg auf insgesamt niedrigem Gesamtniveau. Darüber hinaus lag der PAK-Gehalt der Feuerraumasche bei Holz etwa 8fach höher als bei Einjahrespflanzen. Im Vergleich dazu waren die Aschen aus dem Wärmeübertrager oder dem Kamin deutlich höher mit PAK und PCDD/F belastet.

Pelletiertes Material zeigte beim PCDD/F-Gehalt der Feuerraumasche durchweg Nachteile, blieb aber hinsichtlich des PAK-Gehaltes ohne Wirkung. Wassergehaltsveränderungen im Brennstoff zeigten bei beiden organischen Schadstoffklassen kaum Wirkung. Dagegen wirkte sich der Teillastbetrieb (30 %) gegenüber dem Betrieb bei Nennwärmeleistung (100 %) durchweg vorteilhaft auf die Qualität der Feuerraumasche aus.

Ähnlich wie bei Großfeuerungsanlagen, bei denen der Feinstaub durch spezielle Abscheider abgetrennt werden kann, erwiesen sich die Flugaschen der hier untersuchten Kleinanlage (entnommen aus dem Wärmeübertrager und Kaminsystem) als deutlich höher belastet als die Aschen aus dem Feuerraum. Bei einigen Parametern (PAK, PCDD/F, Cd, Pb, Zn) wurden 30- bis 60-fach höhere Konzentrationen gemessen. Eine land- und forstwirtschaftliche Verwertung einer solchen Asche als Dünger muss daher vermieden werden.

Die Einbindung von Schwermetallen in die Brennstoffaschen war sehr unterschiedlich. Sie variierte jeweils zwischen 11 % und 88 % (Feuerraumasche) und 2 % und 41 %

(Wärmeübertragerasche). Bei den Pflanzennährstoffen (Ca, K, Mg, P) war die Nährstoffeinbindung in die Feuerraumasche relativ hoch (im Durchschnitt zwischen 80 % und 100 %). Bei Schwefel und Stickstoff war die Einbindung jedoch sehr gering; beide Elemente können daher nur schwer durch die Nutzung von Biomasseasche als Dünger zurückgebracht werden.

10 Summary

Under technical and environmental considerations solid biofuels, which are produced from annual agricultural crops (straw, hay, whole plant cereals etc.), are generally more critical compared to natural untreated wood. Possibilities for the improvement of fuel quality (e.g. pelleting) are restricted; this also applies for measures to optimise combustion and to reduce pollutant emissions, especially from small scale heating systems of a nominal power output below 100 kW. In this particular power range there is also only little knowledge about causes and influences on the formation of highly toxic organic compositions.

In the present investigation various fuel types and shapes were investigated under practical conditions by test stand measurements using a modern small scale multi-fuel furnace (50 kW). Particular focus was set on to the effect on the formation of flue gas emissions. "Agricultural" fuels such as wheat straw, triticale whole crop, hay from set aside land, rape seed expeller in chopped and/or pelleted form were compared one with another and with spruce wood. Impacts on the formation of emissions were additionally assessed by considering power range effects (30 to 100 % of the nominal power output) and the effects of fuel moisture content (here only for spruce wood). Target values of the research were the emissions of CO, dust, TOC and NO_x, the size distribution of dust particles, the emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), harmful substances containing chlorine (PCDD/F and others) and heavy metals, as well as the efficiency of the furnace. Additionally, a number of quality characteristics in fuels and ashes were considered (plant nutrient concentrations and harmful substances such as heavy metals, chlorine, PCDD/F and PAH).

The differences between biofuels from annual agricultural crops on the one hand and woody fuels on the other hand were particularly obvious when nitrogen oxides (NO_x) or dust emissions were regarded. For herbaceous fuels the NO_x-emissions were between 330 and 480 mg/m³ (at standard gas conditions and 13 % O₂), which is around 2 to 3 times higher than for wood. Dust emissions were approximately 170 to 250 mg/m³ for herbaceous fuels, which is even 3 to 5 times higher than for wood. The higher NO_x- and dust emissions are mainly caused by the higher ash and nitrogen content in the fuel. This correlation between concentration in fuels (ashes or nitrogen) and pollutant emission was also described by mathematical functions.

In all combustion tests the fine dust ($d_{ae} < 10 \mu\text{m}$) had the highest share of the total dust in the flue gas (65 to 95 %). With herbaceous fuels, these fine dust emissions were even

mainly below the submicron fraction (approx. 80 % were below $d_{ae} < 1 \mu\text{m}$). For wood fuels, however, the submicron fraction was usually only around 35 % of the total mass.

In view of the carbon monoxide(CO) emissions fuel differences were less distinctive. Here the distance between the group of the herbaceous fuels (approx. 200 mg/m^3) and spruce wood (approx. 130 mg/m^3) was clearly less. It can presumably be traced back to a necessarily more frequent oscillation of the ash pusher within the combustion bed of the furnace when herbaceous fuels were applied.

The emission of polycyclic aromatic hydrocarbons were closely correlated to CO and TOC emissions. Here the disadvantages of fuels from annual crops compared to wood fuel clearly show. The quality of combustion however, does not seem to have an effect on the output level of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans (PCDD/F). This proves that the content of chlorine in the fuel is crucial. The results for the PCDD/F emission of herbaceous fuels are approximately 17 times higher than for wood fuel, which ranged around 51 pg TE/m^3 . Similar observations apply to the emission of polychlorinated phenols (PCPh), polychlorinated benzene (PCBz) and hydrogen chloride (HCl).

The pelleting of herbaceous fuels did not lead to general improvements for pollutant emission. The NO_x and dust emission remained relatively unaffected by this upgrading treatment (with only one exception: dust emission were reduced by 50 % by pelleting of triticale whole grain). However, in the majority of cases the more regular physical fuel characteristics of pellets compared to chopped herbaceous fuel showed advantages in the CO and hydrocarbon emissions (including PAH). Nevertheless, improvements for the emission of noxious chlorine containing gases could not be found when using pelleted material.

As proven by several investigations from other researchers, an obvious interaction can be seen between the fuel moisture content and the emissions of an incomplete combustion (especially for CO and TOC, sometimes also for dust and PAH). For example an 8-fold increase of CO emissions was observed when fuel moisture increased from 7 to 41 %; for dust this increase was still 3-fold. The PCDD/F emissions, in contrast, remained largely unaffected.

As expected, the level of CO, TOC and PAH emission increased, when the furnace was operated at the lowest possible power output (30 %) instead of the nominal heat power output (100 %). The emission level of all other measured pollutants either remained constant (NO_x , dust) or behaved differentiatedly (PCDD/F) in regard to the fuels wood and straw used for the power range tests. The size of the emitted dust particles shifted more to the submicron range ($d_{ae} < 1 \mu\text{m}$), when heat power output was reduced.

Differences in combustion efficiency were relatively small between the here regarded fuels and variants. Noticeable changes were only observed when the water content was increased (approx. 7 % higher heat losses at 40 % moisture content compared to air dry wood).

The fuel effect, which was observed for the emission of PAH and PCDD/F, can not easily be transferred to the quality of the accumulated ashes. With annual crop fuels the PCDD/F concentrations were increased in the combustion chamber ashes; this ash fraction comprises approximately 85 to 95 % of the total ash. Nevertheless this increase takes place on a relatively low total concentration level. For wood the PAH content was 8 times higher in the combustion chamber ashes than for annual plants. In contrast to this, the ashes from the heat exchanger or the chimney were much higher polluted.

Pelleted fuel material was consistently less favourable when PCDD/F concentrations in the combustion chamber ashes were regarded, but there was no effect on the PAH-content. Changes in fuel moisture content were also not effective for both organic contaminants. A part-load operation (30 %) even caused improvements for the combustion chamber ashes compared to nominal heat power output operations (100 %).

Similar to big scale furnaces, where even fine dust fractions can be separated by sophisticated secondary flue gas treatments, the fly ashes from the here tested domestic boiler (collected from the heat exchanger and the chimney) were polluted much higher than ashes from the combustion chamber. For most parameters (PAH, PCDD/F, Cd, Pb, Zn) 30 to 60 times higher concentrations were detected. An agricultural or commercial utilization of such ash as fertiliser must therefore be excluded.

The embedding of heavy metals into fuel ashes was largely differentiated. It ranged between 11 % and 88 % (ashes of the combustion chamber) and 2 % and 41 % (heat exchanger ash), respectively. For plant nutritional elements (Ca, K, Mg, P) the embedding into the ashes from the combustion chamber was relatively high (in average between 80 % and 100 %). However, for sulphur and nitrogen the embedding was very little; therefore both elements can hardly be reclaimed by the use of any biomass ashes as fertilizer.

11 Quellenverzeichnis

- [1] Amberger, A. (1988): Pflanzenernährung. 3. Auflage. Stuttgart: Verlag Eugen Ulmer, 264 S., 108 Abbildungen, 74 Tabellen. (Schriftenreihe „Uni-Taschenbücher“, 846)
- [2] Anonymous (1988): Pilot Study of International Exchange on Dioxins and Related Compounds - International Toxicity Equivalent Factor (ITEF) - Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. Vol. 176. Ed.: North Atlantic Treaty Organisation and Committee on the Challenges of Modern Society (NATO/CCMS)
- [3] Anonymous (1979): Gebrauchsanleitung für Kaskadenimpaktor Anderson 2000 Inc. Mark III. Hrsg.: Klaus Schäfer, Gesellschaft für Verfahrenstechnik. Lange: Selbstverlag, 50 S.
- [4] Anonymous (1984): Gebrauchsanleitung für Präzisions-Kaskadenimpaktor Typ PI 1. Hrsg.: Retsch. Haan: Selbstverlag, 16 S.
- [5] Anonymous (1996): Betriebsanleitung zur Biomasseheizanlage Compact C0-C1. Hrsg.: Ökotherm-Fellner GmbH. Hirschau: Selbstverlag, 40 S.
- [6] Anonymous (1996): MAK- und BAT-Werte-Liste 1996 - Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 188 S. (Schriftenreihe „Mitteilung der Deutschen Forschungsgemeinschaft“, 32)
- [7] Anonymous (1998): C.A.R.M.E.N.-Liste der förderfähigen Holzfeuerungsanlagen. Hrsg.: Centrales Agrar-Rohstoff-Marketing- und Entwicklungs-Netzwerk (C.A.R.M.E.N.). Rimpfing: Selbstverlag, 8 S.
- [8] Anonymous (1998): Untersuchungsbericht zur Weihenstephaner Feuerungsprüfung am Stückholzkessel Hoval PuroLyt 25. Hrsg.: Landtechnischer Verein in Bayern e.V. Freising: Selbstverlag, 12 S. (Schriftenreihe „Landtechnik Feuerungsprüfungen“, Heft 1)
- [9] ASAE Standard S269.4 (1991): Cubes, Pellets and Crumbles - Definitions and Methods for Determining Density, Durability and Moisture Content. Ed.: American Society of Agricultural Engineers (ASAE). St. Joseph, MI/USA, 4 p.
- [10] Ballschmiter, K.H.; R. Bacher (1996): Dioxine - Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 507 S.
- [11] Baumbach, G. (1994): Luftreinhaltung. Berlin: Springer Verlag
- [12] Baxter, L.L. (1992): Char Fragmentation and Fly Ash Formation during Pulverized-Coal Combustion.-In: Combustion and Flame 90, 2, pp. 174-184
- [13] Baxter, L.L.; B.M. Jenkins; T.R. Miles et al. (1994): Alkalis in Alternative Biofuels.-In: FACT, Vol. 18, Combustion Modeling, Scaling and Air Toxins, ASME
- [14] Baxter, L.L.; T. Miles; T.(Jr.) Miles; B. Jenkins; D. Dayton; T. Milne; R. Bryers; L. Oden (1996): Alkali Deposits found in Biomass Boilers, Sandia National Laboratory, Livermore (CA, USA)
- [15] Bilitewski, B.; G. Härdtle; K. Marek (1985): Grundlagen der Pyrolyse von Reststoffen.-In: Pyrolyse von Abfällen. Hrsg.: K.-J. Thomé-Kozmiensky. Berlin: E. Freitag, Verlag für Umwelttechnik, S. 1-77
- [16] Björseth, A.; T. Ramdahl (1985): Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Band 2. New York: Dekker Verlag, 416 S.
- [17] Bludau, D.; P. Turowski (1992): Verfahrensrelevante Untersuchungen zur Bereitstellung und Nutzung jährlich erntbarer Biomasse als Festbrennstoff unter besonderer Berücksichtigung technischer, wirtschaftlicher und umweltbezogener Aspekte. Hrsg.: Bayerisches Staatsministeri-

- um für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten. München: Selbstverlag, 160 S. (Schriftenreihe „Gelbes Heft“, 44)
- [18] Brauer, H. (Hrsg.) (1996): Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik. Band 1, Emissionen und ihre Wirkungen. Berlin: Springer Verlag, 842 S. (167 Bilder, 152 Tafeln)
- [19] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (1999): Richtlinien zur Förderung von Maßnahmen zur Nutzung erneuerbarer Energien vom 1. September 1999. Bundesanzeiger Nr. 162, S. 15137
- [20] Burmester, A. (1980): Holzfeuchtigkeit in Nadelhölzern - Jahreszeitliche Einflüsse auf die Eigenschaften des Splint- und Kernholzes von Nadelbäumen.-In: Holz-Zentralblatt, 106 (91), S. 1303-1304.
- [21] Clarke, L.B.; L.L. Sloss (1992): Trace Elements - Emissions from Coal Combustion and Gasification. IEA Coal Research, IEACR/49, London
- [22] Cole, J; J. Bittner; J. Longwell; J. Howard (1984): Formation Mechanisms of Aromatic Compounds in Aliphatic Flames.-In: Combustion and Flame 56, pp. 51-70
- [23] Crittenden, B.; R. Long (1973): Formation of Polycyclic Aromatics in Rich Premixed Acetylene and Ethylene Flames.-In: Combustion and Flame 20, p 359-368
- [24] DIN 4702, Teil 1 Entwurf (01/1993): Heizkessel - Begriffe, Anforderungen, Prüfung, Kennzeichnung. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [25] DIN 4702, Teil 2 (03/1990): Heizkessel - Regeln für die heiztechnische Prüfung. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [26] DIN 51 705 (08/1979): Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung der Schüttdichte. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [27] DIN 51 718 (01/1978): Feste Brennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [28] DIN 51 719 (06/1978): Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [29] DIN 51 720 (06/1978): Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [30] DIN 51 730 (05/1984): Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [31] DIN 51 731 (10/1996): Prüfung fester Brennstoffe - Preßlinge aus naturbelassenem Holz - Anforderungen und Prüfung. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [32] DIN 51 900, Teil 3 (08/1977): Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Verfahren mit adiabatischem Mantel. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [33] DIN 66 141 (02/1974): Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen - Grundlagen. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [34] Fahlke, J. (1994): Spurenelementbilanzierungen bei Steinkohlefeuerungen am Beispiel einer Trocken- und einer Schmelzfeuerungen unter Berücksichtigung der Rauchgasreinigungsanlagen. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Düsseldorf: VDI-Verlag (Schriftenreihe „VDI-Fortschrittsberichte“, Reihe „Umwelttechnik“, 120)
- [35] Feldhaus, G.; H.D. Hansel (1997): Bundes-Immissionsschutzgesetz. 11. Auflage. Heidelberg: C.F. Müller Verlag, 646 S.
- [36] Fiedler, H.; M. Hub; S. Willner; O. Hutzinger (1995): Stoffbericht Hexachlorbenzol (HCB). Hrsg.: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Stuttgart: Selbstverlag, 180 S. (Schriftenreihe „Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung“, 18/95)
- [37] Frieß et al. (1998): Entsorgung von Aschen nachwachsender Rohstoffe - Verwertung in Land- und Forstwirtschaft (Merkblatt). Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz. Augsburg: Selbstverlag, 20 S.

- [38] Good, J. (1992): Verbrennungsregelung bei automatischen Holzschnitzelfeuerungen. Dissertation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Institut für Energietechnik. Zürich: Juris Druck + Verlag, 202 S.
- [39] Griffin, R.D. (1986): A New Theory of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion.-In: Chemosphere, 9-12, pp. 1987-1990
- [40] Gullett, B.K.; K.R. Bruce; L.O. Beach (1990): Formation of Chlorinated Organics during Solid Waste Combustion.-In: Waste Management & Research, 3, pp. 203-214
- [41] Gumz, W. (1962): Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik. 3. Auflage. Berlin: Springer Verlag, 749 S.
- [42] Hagenmaier, H. et al. (1987): Stand der Dioxin-Analytik.-In: Dioxin - Eine technische, analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung. Tagungsband zum Kolloquium, Mannheim, 5.-9. Mai 1987. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 61-90 (Schriftenreihe „VDI-Berichte“, 634)
- [43] Hartmann, H. (1996): Analyse und Bewertung der Systeme zur Hochdruckverdichtung von Halmgut. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten. München: Selbstverlag, 63 S. (Schriftenreihe „Gelbes Heft“, 60)
- [44] Hartmann, H. (2001): Grundlagen der Festbrennstoffnutzung - Brennstoffzusammensetzung und -eigenschaften.-In: Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. Hrsg.: Kaltschmitt, M. und H. Hartmann. Berlin: Springer Verlag, S. 248-271
- [45] Hartmann, H.; A. Strehler (1995): Die Stellung der Biomasse im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energieträgern aus ökologischer, ökonomischer und technischer Sicht. Hrsg.: Bundesfachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. Münster: Landwirtschaftsverlag, 396 S. (Nachwachsende Rohstoffe 3)
- [46] Hartmann, H.; K. Thuneke (1997): Ernteverfahren für Kurzumtriebsplantagen - Maschinen-erprobung und Modellbetrachtungen. Hrsg.: Landtechnischer Verein in Bayern e.V. Freising: Selbstverlag, 98 S. (Schriftenreihe „Landtechnik-Berichte“, 29)
- [47] Hartmann, H.; H. Schön; A. Strehler (1999): Chancen und Grenzen biogener Energieträger.-In: Agrarwirtschaft, Heft 12, S. 476-478
- [48] Hartmann, H.; T. Launhardt; H. Schmid (1997): Technische Möglichkeiten und umweltrelevante Auswirkungen der Kombination von Holz- und Gasfeuerungen kleinerer Leistung. Hrsg.: Landtechnischer Verein in Bayern e.V. Freising: Selbstverlag, 75 S. (Schriftenreihe „Landtechnik Forschungsberichte“, 1)
- [49] Hartmann, H.; U. Madeker; T. Launhardt (1995): Untersuchungen zu Struktur und Umfang des Absatzes von Biomassefeuerungsanlagen in Deutschland. Hrsg.: Centrales Agrar-Rohstoff-Marketing- und Entwicklungs-Netzwerk (C.A.R.M.E.N.). Rimpfing: Selbstverlag, 24 S.
- [50] Hartmann, H.; T. Böhm; L. Maier (2000): Naturbelassene biogene Festbrennstoffe - umweltrelevante Eigenschaften und Einflussmöglichkeiten. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. München: Selbstverlag, 155 S. (Schriftenreihe „StMLU-Materialien“, 154)
- [51] Hasler, P.; T. Nussbaumer (1997): Partikelgrößenverteilung bei der Verbrennung und Vergasung von Biomasse. Hrsg.: Bundesamt für Energiewirtschaft. Bern/Schweiz: Selbstverlag, 54 S.
- [52] Hellwig, M. (1988): Zum Abbrand von Holzbrennstoffen unter Berücksichtigung der zeitlichen Abläufe. Dissertation an der Technischen Universität München, Institut für Landtechnik. Freising: Selbstverlag des Instituts für Landtechnik, 140 S. (Schriftenreihe „Forschungsberichte Agrartechnik der MEG“, 145)
- [53] Hofstetter, E.M. (1978): Feuerungstechnische Kenngrößen von Getreidestroh. Dissertation an der Technischen Universität München, Institut für Landtechnik. Freising: Selbstverlag des Instituts für Landtechnik, 113 S. (Schriftenreihe „Forschungsberichte Agrartechnik der MEG“, 26)
- [54] Huber, S.; H. Frieß (1997): Emissionen bayerischer Biomassefeuerungen - Ergebnisse einer Grundsatzuntersuchung.-In: Tagungsband „Feuerungsanlagen für Biomasse“, Wackersdorf, 13. Nov. 1997. Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz. München: Selbstverlag, S. 91-112

-
- [55] Jokoniemi, J.; J. Mäkynen; E. Kauppinen (1990): Aerosol Behaviour in Coal Combustion Processes. *J. Aerosol Sci.* 21, Suppl. 1, pp. 741-744
- [56] Kaltschmitt, M.; G. Reinhard (Hrsg.) (1997): *Nachwachsende Energieträger - Grundlagen, Verfahren, ökologische Bilanzierung*. Braunschweig: Vieweg Verlag, 527 S.
- [57] Kamens, R.M.; G.D. Rives; J.M. Perry; D.A. Bell; R.F.(Jr) Paylor; R.G. Goodman; L.D. Claxton (1984): Mutagenic Changes in Dilute Wood Smoke as it Ages and Reacts with Ozone and Nitrogenic Dioxide: An Outdoor Chamber Study.-In: *Environmental Science & Technology* 18, 7, pp. 523-530
- [58] Kauppinen, E.I.; T.A Pakkanen (1990): Coal Combustion Aerosols; A Field Study.-In: *Environmental Science & Technology*
- [59] Kicherer, A. (1996): Biomasseverbrennung in Staubfeuerungen - Technische Möglichkeiten und Schadstoffemissionen. Band 6. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Düsseldorf: VDI-Verlag, 174 S. (Schriftenreihe „VDI Fortschrittberichte“, 344)
- [60] Knigge, W.; H. Schulz (1966): *Grundriss der Forstbenutzung - Entstehung, Eigenschaften, Verwertung und Verwendung des Holzes und anderer Forstprodukte*. Hamburg: Verlag Paul Parey, 551 S.
- [61] Koch, R. (1989): *Umweltchemikalien*. Weinheim: VCH-Verlag, 423 S.
- [62] Krebs, R. (1978): *Staubbelastungsmessungen in strömenden Gasen*. Hrsg.: Lurgi Umwelt- und Chemietechnik GmbH. Frankfurt am Main: Selbstverlag, 86 S.
- [63] Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.) (1991): *Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung*. Band 7
- [64] Lasselsberger, L.; H. Baumgartner; M. Wörgetter (1998): Biomass Furnaces for Central Heating Systems.-In: *Biomass for Energy and Industry, 10th European Conference and Technology Exhibition, Würzburg (Germany), 8-11 June 1998*. Ed.: H. Kopetz et al. Würzburg-Rimpar: published by Centrales Agrar-Rohstoff-Marketing- und Entwicklungs-Netzwerk e.V. (C.A.R.M.E.N.), pp. 220-223
- [65] Launhardt, T. (1993): *Regelungskonzepte*.-In: *Moderne Holzfeuerungsanlagen*. Hrsg.: Centrale Marketinggesellschaft der Deutschen Agrarwirtschaft (CMA). Bonn: Selbstverlag, 58 S.
- [66] Launhardt, T. (1995): *Dioxinmissionen von Biomassefeuerungen*.-In: *Dioxine bei Holz und anderen Festbrennstoffen, Tagungsband zum WKI-Workshop, Braunschweig, 2. November 1994*. Hrsg.: R. Marutzky. Braunschweig: Selbstverlag des WKI, S. 101-112
- [67] Launhardt, T. (1998): *Erfahrungen mit Klein-Holzfeuerungen in Prüfstandsmessungen und Ansätze zur Optimierung von Feuerungstechnik und Betrieb*.-In: *Tagungsband zum 3. Kolloquium Klein-Holzfeuerungen, Klus/Schweiz, 20. November 1998*. Hrsg.: T. Nussbaumer et al. Bern: ENET, S. 17-35
- [68] Launhardt, T. (1998): *Formation of Dioxins and PAH in Domestic Wood Furnaces: Contamination of Flue Gas, Ashes and Chimney Soot*.-In: *Proceedings of the 10th European Conference and Technology Exhibition, Würzburg (Germany), 8-11 June 1998*. Ed.: H. Kopetz et al. Würzburg-Rimpar: published by Centrales Agrar-Rohstoff-Marketing- und Entwicklungs-Netzwerk e.V. (C.A.R.M.E.N.), pp. 249-252
- [69] Launhardt, T.; R. Hurm (1994): *Prüfung des Emissionsverhaltens von Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe*.-In: *Emissionsverhalten von Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe*. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. München: Selbstverlag, 198 S. (Schriftenreihe „StMLU-Materialien“, 109)
- [70] Launhardt, T.; P. Pontius; A. Strehler (1994): *Thermische Nutzung von biogenen Festbrennstoffen*.-In: *Emissionsverhalten von Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe*. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. München: Selbstverlag, 94 S. (Schriftenreihe „StMLU-Materialien“, 109)
- [71] Launhardt, T.; R. Hurm; V. Schmid; H. Link (1998): *Dioxin- und PAK-Konzentrationen in Abgas und Aschen von Stückholzfeuerungen*. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. München: Selbstverlag, 149 S. (Schriftenreihe „StMLU-Materialien“, 142)

- [72] Launhardt, T.; A. Strehler; R. Dumler-Gradl, H. Thoma; O. Vierle (1998): PCDD/F- and PAH-Emissions from House Heating Systems.-In: *Chemosphere*, 37, pp. 2013-2020
- [73] Leichsenring, S.; D. Lenoir (1996): Konzepte und Methoden des Umweltschutzes: Das Beispiel Dioxine. - In: *Chemie in unserer Zeit*, Nr. 4, S. 182-191
- [74] Lenoir, D.; A. Kaune; O. Hutzinger; G. Mützenich; K. Horch (1991): Influence of Operating Parameters and Fuel Type on PCDD/F Emissions from a Fluidized Bed Incinerator. *Chemosphere*, 8-10, pp. 1491-1500
- [75] Leukel, W.; R. Römer (1979): Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen.-In: *VDI-Berichte Nr. 346*, S. 323-347
- [76] Lewis, C.W.; R.E. Baumgardner; R.K. Stevens; L.D. Claxton; J. Lewtas (1988): Contribution of Woodsmoke and Motor Vehicle Emissions to Ambient Aerosol Mutagenicity.-In: *Environmental Science & Technology* 22, 8, pp. 968-971
- [77] Lohmann, U. (1995): *Holz Handbuch*. 4. Auflage (2. Nachdruck). Stuttgart: DRW-Verlag, 313 S.
- [78] Marquart, H.; S.G. Schäfer (1994): *Lehrbuch der Toxikologie*. Wissenschaftsverlag, 1004 S.
- [79] Martin, K. (1985): *Feuerungstechnische Probleme beim Einsatz von Holz- und Strohriketts*. Dissertation an der Technischen Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe. Wien: Selbstverlag, 192 S.
- [80] Marutzky, R. (1991): *Erkenntnisse zur Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz und Spanplatten*. Habilitationsschrift. Hrsg.: Wilhelm-Klauditz-Institut, Fraunhofer-Arbeitsgruppe für Holzforschung. Braunschweig: Selbstverlag, 225 S. (Schriftenreihe „WKI-Berichte“, 30)
- [81] Marutzky, R.; K. Seeger (1999): *Energie aus Holz und anderer Biomasse - Grundlagen, Technik, Emissionen, Wirtschaftlichkeit, Entsorgung, Recht*. Leinfelden-Echterdingen: DRW-Verlag Weinbrenner, 352 S.
- [82] Masteron T.; H. Barnet-Wiemer (1987): *Evaluation of Mass Balance Investigations in Coal-fired Power Plants*. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Nr. 2160
- [83] McCrillis, R.C.; R.W. Randall; S.H. Warren (1992): Effects of Operating Variables on PAH Emissions and Mutagenicity of Emissions from Woodstoves.-In: *Journal of the Air & Waste Management Association* 42, pp. 691-694
- [84] Meiering, A.G. (1994): *Entwicklung einer emissionsmindernden Verbrennungsluftregelung für handbeschickte Holzfeuerungsanlagen*.-In: *Emissionsverhalten von Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe*. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. München: Selbstverlag, 16 S. (Schriftenreihe „StMLU-Materialien“, 109)
- [85] Miller, J.A.; G.A. Fisk (1987): *Combustion Chemistry*.-In: *Chemistry & Engineering*, pp. 22-46
- [86] Naumann, C.; R. Bassler (1976): *Die chemische Untersuchung von Futtermitteln - Methodenbuch*. Band III. Hrsg.: Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten. Darmstadt: VDLUFA-Verlag
- [87] Nussbaumer, T. (1989): *Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz*. Dissertation. Hrsg.: Laboratorium für Energiesysteme, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Zürich: Juris Druck + Verlag, 193 S. (Schriftenreihe „Forschungsberichte“, 6)
- [88] Nussbaumer, T. (1992): *Anforderungen an emissionsarme Holzenergie-Anlagen*.-In: *Neue Konzepte zur schadstoffarmen Holzenergie-Nutzung*, 2. Holzenergie-Symposium, Zürich, 23. Oktober 1992. Hrsg.: T. Nussbaumer. Bern: ENET, S. 5-35
- [89] Nussbaumer, T. (1993): *Umweltrelevanz der Biomasseverbrennung*.-In: *Fernwärme aus Biomasse - Die Energieversorgung der Zukunft*, Graz, 1. April 1993. Hrsg.: Landesenergieverein Steiermark. Graz: Selbstverlag
- [90] Nussbaumer, T. (1997): *Primär- und Sekundärmaßnahmen zur Stickoxidminderung bei Holzfeuerungen*.-In: *Moderne Feuerungstechnik zur energetischen Verwertung von Holz und Holzabfällen*. Hrsg.: R. Marutzky. Düsseldorf: Springer Verlag, S. 279-308

-
- [91] Nussbaumer, T. (2001): Direkte thermische Umwandlung (Verbrennung) - Grundlagen.-In: Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. Hrsg.: Kaltschmitt, M. und H. Hartmann. Berlin: Springer Verlag, S. 287-325
- [92] Nussbaumer, T.; H. Hartmann (2001): Automatisch beschickte Feuerungen.-In: Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. Hrsg.: Kaltschmitt, M. und H. Hartmann. Berlin: Springer Verlag, S. 345-363
- [93] Oberhauser, K.; M. Kanak; H. Hartmann (1998): Vergleich der Emissionen bei der Verbrennung von Getreideganzpflanzen an einer Praxisanlage in Abhängigkeit von der Brennstoffaufbereitung. Unveröffentlichter Abschlussbericht für das Bayerische Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten. Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, TU München-Weihenstephan, Freising, Selbstverlag, 24 S.
- [94] Obernberger, I. (1997): Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente. Habilitationsschrift. Hrsg.: Abteilung für Grundlagen am Institut für Verfahrenstechnik der TU Graz. Graz: dbv-Verlag, 349 S. (Schriftenreihe „Thermische Biomassenutzung“, 1)
- [95] ÖNORM M7132 (1998): Energiewirtschaftliche Nutzung von Holz und Rinde als Brennstoff - Begriffsbestimmungen und brennstofftechnologische Merkmale. Hrsg.: Österreichisches Normungsinstitut. Wien: Selbstverlag, 7 S.
- [96] ÖNORM M7133 (1998): Energiehackgut, Anforderungen und Prüfbestimmungen. Hrsg.: Österreichisches Normungsinstitut. Wien: Selbstverlag, 7 S.
- [97] Orth, H.J. (1977): Grundlagen des Brennverhaltens von Stroh.-In: Möglichkeiten der Strohverwertung. Hrsg.: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL). Münster-Hiltrup: KTBL-Schriftenvertrieb im Landwirtschaftsverlag, S.125-137 (Schriftenreihe „KTBL-Schriften“, 220)
- [98] Peschel, E. (1997): Untersuchungen zur Partikelemission bei der Verbrennung von biogenen Festbrennstoffen in einer Kleinf Feuerungsanlage. Unveröffentlichte Diplomarbeit. Institut für Landtechnik, Technische Universität München, Freising, 58 S.
- [99] Precht, M.; R. Kraft (1992): Bio-Statistik 1. 5. Auflage. München: R. Oldenburg Verlag, 290 S.
- [100] Ramdahl, T.; G. Becher (1982): Characterization of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Derivatives in Emission from Wood and Cereal Straw Combustion.-In: Analytica Chimica Acta 144, pp. 83-91
- [101] Ramdahl, T.; I. Alfheim; S. Rustad; T. Olsen (1982): Chemical and Biological Characterization of Emissions from Small Residential Stoves Burning Wood and Charcoal. Chemosphere 11, pp. 601-611
- [102] Recknagel, H.; E. Sprenger; W. Hönnmann (1987): Taschenbuch für Heizung + Klimatechnik. 64. Auflage. München: R. Oldenbourg Verlag, 1667 S. (2068 Abbildungen, 344 Tafeln)
- [103] Reisinger, K. (1993): Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens verschiedener Biomassearten und Auswertung der Ergebnisse im Hinblick auf eine sinnvolle thermische Nutzung. Unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Wien, 98 S.
- [104] Rentz, O; Ch. Veaux; U. Karl (1996): Ermittlung der Schwermetallemissionen aus stationären Anlagen in Baden-Württemberg und im Elsaß, hier: Feuerungsanlagen. Hrsg.: Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF). Karlsruhe: Selbstverlag, 260 S. (Schriftenreihe „PEF-Berichte“, FZKA-PEF 144)
- [105] Rordorf, B.F. (1986): Thermal Properties of Dioxins, Furans and Related Compounds.-In: Chemosphere 15, pp. 1325-1332
- [106] Roth, L. (1996): Aromatische Kohlenwasserstoffe. Landsberg: ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, 38 S. (Schriftenreihe „Giftmonographien“)
- [107] Roth, L. (1996): Chlorierte Kohlenwasserstoffe. Landsberg: ecomed Verlagsgesellschaft, 36 S. (Schriftenreihe „Giftmonographien“)

- [108] Roth, L. (1996): Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane. Landsberg: ecomed Verlagsgesellschaft, 20 S. (Schriftenreihe „Giftmonographien“)
- [109] Ruhrkohle AG (Hrsg.) (1987): Ruhrkohlen Handbuch. 7. Auflage. Essen: Glückauf Verlag, 404 S.
- [110] Sander, B. (1996): Fuel Data for Danish Biofuels and Improvement of the Quality of Straw and Whole Crops.-In: Biomass for Energy and the Environment (Vol. 3), Proceedings of the 9th European Conference on Bioenergy, Copenhagen, June 1996. Oxford (England): Elsevier Science Ltd., pp. 490-495
- [111] Schenk, S. (1996): Aufbau einer Messeinrichtung zur fraktionierenden Staubmessung im Abgas von Biomassefeuerungen. Unveröffentlichte Semesterarbeit. Institut für Landtechnik, Technische Universität München, Freising, 48 S.
- [112] Schiffert, T.; H. Hofbauer (1996): Kachelofen 2000 - Technische Entwicklungen der Holzverbrennung im Kachelofen. Band 5. Hrsg.: Österreichischer Kachelofenverband. Wien: Selbstverlag, 26 S.
- [113] Schmeltz, I.; D. Hoffmann (1976): Formation of Polynuclear Hydrocarbons from Combustion of Organic Matter.-In: Carcinogenesis 1, pp. 225-239
- [114] Schwarz, U.; M. Keller (1993): Charakterisierung des Abbrandverhaltens biogener Brennstoffe. Diplomarbeit. Institut für Energietechnik, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
- [115] Siegle, V.; H. Spliethoff (2000): Technik der Energiebereitstellung - Physikalische und chemische Grundlagen der Verbrennung.-In: Leitfaden Bioenergie. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Gülzow: Selbstverlag, S. 88-94
- [116] Smith, R.D. (1980): The Trace Element Chemistry of Coal during Combustion and the Emissions from Coal-fired Plants.-In: Prog. Energy Combustion Science, Vol. 6, pp. 53-119
- [117] Smith, R.D.; D.R. Baer (1983): Fly Ash Surface Formation and Segregation during Heating. Atmospheric Environment, Vol. 17, No. 8, pp. 1399-1409
- [118] Smith, R.D.; J.A. Campbell; K.K. Nielson (1980): Volatility of Fly Ash and Coal.-In: Fuel, Vol. 59, pp. 661-665
- [119] Stieglitz, L. et al. (1994): Investigation of Chloride Transfer and Oxydation as Processes in the De-novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash.-In: Dioxin 94, Environmental Levels, Sources and Formation, Metabolism of PCB and Related Compounds, Polar Environment, National Overviews. Ed.: H. Fiedler et al. Kyoto: University of Kyoto/Japan, pp. 391-396 (Organohalogen Compounds 20)
- [120] Stieglitz, L.; H. Vogg; G. Zwick; J. Beck; H. Bautz (1991): On Formation Conditions of Organohalogen Compounds from Particulate Carbon of Fly Ash. Chemosphere 23, 8, pp. 1255-1264
- [121] Stöcker, F.W.; G. Dietrich (Hrsg.) (1986): ABC Biologie. Band 1 und 2. 7. Auflage. Leipzig: VEB F.A. Brockhaus Verlag, 1009 S.
- [122] Strehler, A. (1996): Wärme aus Stroh und Holz. Hrsg.: Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft e.V. Frankfurt am Main: Selbstverlag, 80 S.
- [123] Strehler, A. (1997): Stand der Technik bei Holzfeuerungsanlagen bis 100 kW unter besonderer Berücksichtigung des Emissionsverhaltens und der Wirtschaftlichkeit.-In: Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe, 3. Internationale Fachtagung, Freiberg, 10.-12. September 1997. Hrsg.: Technische Universität Freiberg. Freiberg: Selbstverlag, S. 102-107
- [124] Struschka, M. (1993): Holzverbrennung in Feuerungsanlagen - Grundlagen, Emissionen, Entwicklung schadstoffarmer Kachelöfen. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Düsseldorf: VDI-Verlag, 161 S. (Schriftenreihe „VDI-Fortschrittsberichte“, Reihe „Umwelttechnik“, 108)
- [125] Talbot, S.; E.A. Altwicker; F. Espourteille (1996): Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin/furan Formation Potential of Wood Waste Incinerator Fly Ashes.-In: Organohalogen Compounds 27
- [126] Tauber, C. (1988): Spurenelemente in Flugaschen - Kohle-Kraftwerk-Umwelt. Verlag TÜV Rheinland, Umweltschutztechnik

- [127] Tillmann, D.A. (1994): Trace Metals in Combustion Systems.-In: Academic Press, Inc., ISBN 0-12-691265-3
- [128] VDI 2066 Blatt 5 Entwurf (11/1987): Messen von Partikeln - Staubmessung in strömenden Gasen - Fraktionierende Staubmessung nach dem Impaktionsverfahren - Kaskadenimpaktor. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Berlin: Beuth Verlag
- [129] VDI 2066, Blatt 1 (10/1975): Messen von Partikeln - Staubmessungen in strömenden Gasen - Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung - Übersicht. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Berlin: Beuth Verlag
- [130] VDI 2066, Blatt 3 Entwurf (04/1986): Messen von Partikeln - Manuelle Staubmessung in strömenden Gasen - Gravimetrische Bestimmung geringer Staubgehalte. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Berlin: Beuth Verlag
- [131] VDI 3480, Blatt 1 (07/1984): Messen gasförmiger Emissionen - Messen von Chlorwasserstoff - Messen der Chlorwasserstoff-Konzentration von Abgas mit geringem Gehalt an chloridhaltigen Partikeln. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Berlin: Beuth Verlag
- [132] VDI 3481, Blatt 1 (08/1975): Messung gasförmiger Emissionen - Messen der Kohlenwasserstoff-Konzentration - Flammen-Ionisations-Detektor (FID). Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Berlin: Beuth Verlag
- [133] VDI 3499, Blatt 2 Entwurf (03/1993): Messen von Emissionen - Messen von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) - Filter/Kühler-Methode. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Berlin: Beuth Verlag
- [134] VDI 3868 Blatt 1 (12/1984): Messen der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen - Manuelle Messung in strömenden, emittierten Gasen - Probenahmesystem für partikelgebundene und filtergängige Stoffe. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Berlin: Beuth Verlag
- [135] VDI 3868 Blatt 2 Entwurf (11/1995): Bestimmung der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen - Messen von Quecksilber - Atomabsorptionsspektrometrie mit Kaltdampftechnik. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Berlin: Beuth Verlag
- [136] Verband der Chemischen Industrie e.V. (Hrsg.) (1996): Umwelt und Chemie von A - Z. 10. Auflage. Freiburg: Herder Verlag, 183 S.
- [137] Vetter, A. et al. (1995): Untersuchungen zum Einfluss der Brennstoffart und -qualität auf die Zusammensetzung der Reststoffe und deren Verwertung am Strohheizwerk Schkölen zur Sicherung der Umweltverträglichkeit. Abschlussbericht für Deutsche Bundesstiftung Umwelt. Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena, 54 S.
- [138] Vogg, H.; L. Stieglitz (1986): Thermal Behaviour of PCDD/F in Fly Ash from Municipal Waste Incinerators.-In: Chemosphere 15, pp. 1373-1378
- [139] Vogg, H.; M. Metzger; L. Stieglitz (1987): Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration.-In: Waste Management & Research, 5, pp. 285-294
- [140] Walte, A.; W. Muenchmeyer; T. Launhardt (1998): Monitoring of PAH and Chlorinated PAH in Biomass Combustion Emissions. - In: Biomass for Energy and Industry, Proceedings of the 10th European Conference and Technology Exhibition, Würzburg (Germany), 8-11 June 1998. Ed.: H. Kopetz et al. Würzburg-Rimpar: published by Centrales Agrar-Rohstoff-Marketing- und Entwicklungs-Netzwerk e.V. (C.A.R.M.E.N.), pp. 1380-1382
- [141] Watras, C.J.; J.W. Huckabee (Ed.) (1994): Mercury Pollution - Integration and Synthesis. Lewis Publisher, ISBN 1-56670-066-3
- [142] Weber, R.; W. Moxter; M. Pilz; H. Pospischil; G. Roleder (1995): Untersuchungen zum Einfluss der biogenen Brennstoffe und -qualität sowie der Fahrweise der Anlage auf die gas- und partikelförmigen Emissionen des Strohheizkraftwerkes Schkölen zur Bewertung der Umweltverträglichkeit. Abschlussbericht für Deutsche Bundesstiftung Umwelt. Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena, 54 S.
- [143] Widmann, B. (1994): Gewinnung und Reinigung von Pflanzenölen in dezentralen Anlagen - Einflussfaktoren auf die Produktqualität und den Produktionsprozess. Hrsg.: Bayerisches Staatsmi-

- nisterium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten. München: Selbstverlag, 310 S. (Schriftenreihe „Gelbes Heft“, 51)
- [144] Winiwater, W.; M. Schneider (1994): An Inventory of Heavy Metals in Austria. Proceedings of the EPA/AWMA Conference „The Emission Inventory: Application and Improvement“, Raleigh, (NC), USA, 1-3 November 1994
- [145] Yokoyama, T.; K. Asakura; T. Seki (1991): Field Study of Trace Elements Behaviour in Coal-fired Power Plants.-In: Komae Research Laboratory Report No. ET 91002, Komae, Japan, CRIEPI, 53 p.
- [146] Zander, M. (1980): Entstehung sowie chemische und physikalische Eigenschaften von PAK. Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 11-21 (Schriftenreihe „VDI-Berichte“, 358)
- [147] Zeldovich, J. (1946): The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions.-In: Acta Physicochimica URSS, 21

Anhang

A Analysemethoden für PCDD/F, PCBz, PCPh und PAK

(Durchführung: Dioxinlabor des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, Wackersdorf)

Während bei den Abgasproben die Aufarbeitung mit der nachfolgend beschriebenen Toluolextraktion beginnt, ist bei Feststoffproben (z.B. Brennstoff und Aschen) eine Vorbehandlung erforderlich. Dabei werden die Proben eine Stunde mit 10 %iger Salzsäure aufgeschlossen, filtriert und neutral gewaschen sowie gefriergetrocknet.

Extraktion. Die PCDD/F-beladenen Partikelfilter aus der Probenahme werden mit einer $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standardmischung (s. Anhang B) dotiert und anschließend 24 h mit Toluol soxhletiert. Ebenso werden die angefallenen Flüssigkeiten mit Toluol extrahiert (Flüssig-Flüssig-Extraktion) und mit dem Soxhlet-Extrakt der Filter vereinigt.

Clean-up und Eindampfen. Von dem Toluolextrakt werden 10 % des Gesamtvolumens entnommen und für die PAK-Analyse separat aufgearbeitet (s. unten). Der verbleibende Volumenanteil des Toluolextraktes wird zusätzlich mit einer 0,2 molaren Na_2CO_3 -Lösung (3 x 50 ml) extrahiert, eingeeengt und nacheinander in folgenden säulenchromatographischen Schritten aufgearbeitet:

- „große“ Aluminiumoxid-Säule (Alumina B Super I)
- Säure-Säule (20 g 44 %ige H_2SO_4 /Silica)
- „kleine“ Aluminiumoxid-Säule (Alumina B Super I)

Die bei der „großen“ und „kleinen“ Aluminiumoxid-Säule anfallenden unpolaren Fraktionen werden vereinigt und über eine AgNO_3 -Säule weiter gereinigt. Der dabei anfallende Hexan-Extrakt wird der PCBz-Analyse zugeführt. Zuvor wird der Extrakt eingeeengt und mit gereinigtem Stickstoff in ein 100 μl -Vial überführt. Das polare Eluat der letzten Aluminiumoxid-Säule (Dichlormethan/Hexan-1:1-Fraktion) wird zur Analyse auf PCDD/F verwendet. Zur Bestimmung der 2,3,7,8-TCDD-Wiederfindung wird diesem Eluat vor der Analyse ein 1,2,3,4- $^{13}\text{C}_6$ -TCDD-Surrogat-Standard zugefügt. Anschließend wird die Probe mit gereinigtem Stickstoff in einem 100 μl -Vial auf das Endvolumen gebracht.

Für die PCPh-Analyse wird die wässrige Phase aus der Na_2CO_3 -Behandlung mit H_2SO_4 (50 %ig) auf einen pH-Wert von 2 angesäuert und anschließend mit Toluol extrahiert. Die Toluolphase wird auf 400 μl eingeeengt, mit 200 μl TMSH-Lösung (Derivatisierungsrea-

genz) versetzt, geschüttelt und 2 µl der wässrigen Phase in den Gaschromatographen zur PCPh-Analyse injiziert.

Für die PAK-Analyse wird das aus dem Toluol-Rohextrakt abgetrennte Aliquot von 10 % des Gesamtvolumens mit einem internen PAK-Standardgemisch (s. Anhang B) versetzt. Anschließend wird der Extrakt nach Zugabe von 200 µl Nonan am Rotationsverdampfer bei 40°C und einem Druck von 50 hPa bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Dimethylformamid (DMF) aufgenommen und in einen Scheidetrichter überführt. Nach Zugabe von deionisiertem Wasser wird mit Cyclohexan ausgeschüttelt. Die wässrige DMF-Phase wird in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen, erneut mit deionisiertem Wasser und Cyclohexan versetzt und ausgeschüttelt. Die Cyclohexan-Phase wird danach am Rotationsverdampfer (40°C, 50 hPa) auf ca. 0,5 ml eingedampft. Der Rückstand wird auf eine Kieselgelsäule (63-200 mesh, mit 10 % Wasser deaktiviert) gegeben und anschließend mit 50 ml Cyclohexan eluiert. Das Eluat wird nach Zugabe von 200 µl Nonan bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand dann in 1 ml Hexan gelöst.

Analyse auf PCDD/F. Die Probe wird sowohl auf Summenparameter (TCDD/F bis OCDD/F) als auch auf die 17 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/F mittels hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) untersucht. Für jeden Chlorierungsgrad werden im SIM-Modus (Single Ion Monitoring, Elektronenstoßionisation) jeweils zwei Ionenspuren für die nativen PCDD/F und die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards aufgenommen. Die simultane Elution der unmarkierten und markierten Kongenere bildet die Grundlage der massenspektrometrischen Bestimmung. Die Identifizierung erfolgt über Retentionszeiten- und Isotopenverhältnis-Vergleich, die Quantifizierung über die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode, wobei die Flächenauswertung zur Anwendung kommt. Das GC/MS-System bestand hierbei aus dem Gaschromatograph HP 5890 Serie II mit Kaltaufgabesystem (Gerstel KAS 3), der mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (VG AutoSpec) kombiniert war. Für die Bestimmung der PCDD/F-Summen und der 2,3,7,8-Isomeren kam eine GC-Säule des Typs Supelco SP 2331 (60 m x 0,33 mm x 0,2 µm) zum Einsatz.

Analyse auf PCBz. Der aus der Aufarbeitung hervorgegangene Toluolextrakt kann aufgrund des höheren Siedepunktes von Toluol gegenüber Dichlormethan nur auf die höherchlorierten Verbindungen (Di- bis Hexachlorbenzol) untersucht werden. Dies geschieht ebenfalls mit einem GC/MS-System, wobei die Analyse identisch mit der PCDD/F-Analyse ist. Das GC/MS-System besteht hier aus dem Gaschromatographen FISIONS 8000 mit dem Kaltaufgabesystem Gerstel KAS 3 und dem Massenspektrometer FISIONS TRIO 1000. Zur säulenchromatographischen Trennung wird eine Trennsäule vom Typ Fused Silica DB-5ms (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) der Firma J & W Scientific verwendet.

Analyse auf PAK. Die aufgearbeitete Probe wird mittels GC/MS auf die 16 EPA-Verbindungen (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Triphenylen, Benzofluoranthen[b+j+k], Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenz[ah]anthracen, Benzo[ghi]perylene) und auf die LfU-spezifischen Verbindungen (Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen, Benzo[ghi]fluoranthren, Benzo[e]pyren, Perylen, Dibenz[aj]anthracen, Anthanthren und Coronen) untersucht. Für die nativen und deuterierten Verbindungen werden zur Analyse die Molekülionen herangezogen (SIM, EI). Die Identifikation der Verbindungen erfolgt über die Retenzzeiten und die Detektion der Molekülionen. Die Quantifizierung erfolgt in Relation zu den zugefügten internen Standards unter Anwendung der Flächenauswertung. Das GC/MS-System besteht aus dem Gaschromatographen HP 5890A Serie II mit Kalt-aufgabesystem (Gerstel KAS 3) und dem Massenspektrometer TRIO 2000 der Firma FISOONS. Zur säulenchromatographischen Trennung wird eine Trennsäule vom Typ Fused Silica DB-5ms (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) der Firma J & W Scientific verwendet.

Analyse auf PCPh. Die Probe wird auf die Summenwerte der Chlorierungsgrade 1 bis 5 (Mono- bis Pentachlorphenol) mittels GC/MS untersucht. Für jeden Chlorierungsgrad werden jeweils zwei Ionenspuren für die nativen PCPh und die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards im SIM-Modus aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgt konform der Quantifizierung bei der PCDD/F-Analyse. Die Messungen werden an dem GC/MS-System durchgeführt, das auch für die PAK-Analysen verwendet wird (s. oben).

B PCDD/F-, PCBz-, PCPh-, PAK-Standardmischungen

PCDD/F-Analyse von Brennstoff- und Ascheproben (jeweils 0,12 ng):

2,3,7,8-Tetrachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,7,8-Pentachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,4,7,8-Hexachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,6,7,8-Hexachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,7,8,9-Hexachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
2,3,7,8-Tetrachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,7,8-Pentachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
2,3,4,7,8-Pentachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,4,7,8-Hexachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,6,7,8-Hexachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,7,8,9-Hexachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
2,3,4,6,7,8-Hexachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran

PCDD/F-Spikestandardgemisch für Abgasprobenahme (jeweils 0,3 ng):

1,2,3,4-Tetrachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,7,8,9-Hexachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
2,3,4,7,8-Pentachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran

PCDD/F-Analyse von Abgasproben (jeweils 0,4 ng):

2,3,7,8-Tetrachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,7,8-Pentachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,6,7,8-Hexachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlor[¹³C₁₂]dibenzo-*p*-dioxin
2,3,7,8-Tetrachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,7,8-Pentachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,4,7,8-Hexachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlor[¹³C₁₂]dibenzofuran

PCBz-Analyse von Abgas- und Feststoffproben:

- ¹³C₆-Chlorbenzol
- ¹³C₆-1,4-Dichlorbenzol
- ¹³C₆-1,2,4-Trichlorbenzol
- ¹³C₆-1,2,4,5-Tetrachlorbenzol
- ¹³C₆-Pentachlorbenzol
- ¹³C₆-Hexachlorbenzol

PCPh-Analyse von Abgas- und Feststoffproben:

- ¹³C₆-4-Chlorphenol
- ¹³C₆-2,4-Dichlorphenol
- ¹³C₆-2,4,5-Trichlorphenol
- ¹³C₆-2,4,6-Trichlorphenol
- ¹³C₆-2,3,4,5-Tetrachlorphenol
- ¹³C₆-Pentachlorphenol

PAK-Analyse von Abgas- und Feststoffproben:

- | | |
|---|--|
| Acenaphthen (D ₁₀) | Chrysen (D ₁₂) |
| Acenaphthylen (D ₈) | Dibenz[ah]anthracen (D ₁₄) |
| Anthracen (D ₁₀) | Fluoranthren (D ₁₀) |
| Benz[a]anthracen (D ₁₂) | Fluoren (D ₁₀) |
| Benzo[b]fluoranthren (D ₁₂) | Indeno[1,2,3-cd]pyren (D ₁₂) |
| Benzo[k]fluoranthren (D ₁₂) | Naphthalen (D ₈) |
| Benzo[ghi]perylen (D ₁₂) | Phenanthren (D ₁₀) |
| Benzo[a]pyren (D ₁₂) | Pyren (D ₁₀) |

C Wiederfindungsraten der PCDD/F-Spikestandards

Tab. 33 Wiederfindungsraten der vor der Probenahme zugesetzten ¹³C-markierten PCDD/F-Standards - (TCDD: 1,2,3,4-TCDD, PCDF: 2,3,4,7,8-PCDF, H₆CDD: 1,2,3,7,8,9-H₆CDD, H₇CDF: 1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF)

Probenahme-Nr.	TCDD [%]	PCDF [%]	H ₆ CDD [%]	H ₇ CDF [%]
ÖKOM01	50	n.b	n.b	n.b
ÖKOM02	47	n.b	n.b	n.b
ÖKOM03	55	n.b	n.b	n.b
ÖKOM04	56	n.b	n.b	n.b
ÖKOM05	47	n.b	n.b	n.b
ÖKOM07	67	120	105	38
ÖKOM08	50	111	108	21
ÖKOM09	43	86	89	27
ÖKOM10	43	53	80	27
ÖKOM11	46	76	86	103
ÖKOM13	102	101	101	99
ÖKOM14	51	101	105	97
ÖKOM17	58	95	101	92
ÖKOM19	60	106	119	97
ÖKOM21	58	106	107	94
ÖKOM22	64	102	112	99
ÖKOM23	95	86	93	93
ÖKOM24	67	65	107	63
ÖKOM25	110	108	112	104
ÖKOM26	108	104	48	99
ÖKOM27	74	71	61	72
ÖKOM29	45	116	109	103
ÖKOM30	56	110	108	94
ÖKOM31	59	107	116	110
ÖKOM32	91	99	96	97
ÖKOM33	94	54	107	94
ÖKOM34	71	95	109	98
<i>Mittelwert</i>	65	94	99	83
<i>Spannweite</i>	43-110	53-120	48-119	21-110

n.b. nicht bestimmt

D Einstellungen an der Feuerungsanlage

Einstellparameter	Werks-einstellung										Rapspress- kuchen		
	Fichte, NL	Fichte, SL	Pappel	Pellet, NL ⁽¹⁾	Pellet, NL ⁽²⁾	Pellet, SL	Häckselgut ⁽³⁾	Häckselgut ⁽⁴⁾	Häckselgut ⁽⁴⁾	Rapspress- kuchen			
Stokermotor													
Kessel-Solltemperatur	U/min	3	93	3	93	3	93	1	93	1	93	8	3
Leistungsbrand Einschub	°C	80	2	2	2	2	2	1	1	1	30	30	93
Leistungsbrand Pause min.	s	4	4	15	3	3	3	3	3	0	1	1	10
Leistungsbrand Pause max.	s	30	30	35	30	30	30	30	30	50	30	30	50
Glutierhaltung Einschub	s	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Glutierhaltung Pause	min	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Lambda Regelung (ja/nein)	--	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Kessel													
Hysterese	K	10	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Rauchgastemp. min.	°C	80	210	80	210	80	210	80	210	80	210	80	210
Rauchgastemp. max.	°C	250	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Ablaufzeit RG-Temp. min.	min	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Primärluft min.	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Primärluft max.	%	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Primär-/Sekundärluft-Nachlauf	min	0,1	0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Freigabetemperatur - Pumpen	°C	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Einschub													
Schnecke 1: Einschub-/Dosierbetrieb	--	Einschub	Einschub	Einschub	Einschub	Einschub	Einschub	Einschub	Einschub	Einschub	Dosierer	Dosierer	Dosierer
Einschub-Nachlauf	sek	1	2	2	2	2	2	1	1	1	4	4	1
Brandschutzklappe Nachlauf	min	2	2	2	2	2	2	2	2	2	10	10	10
Entaschungsschnecke Nachlauf	sek	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Füllstandsverzögerung Ein	sek	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Füllstandsverzögerung Aus	sek	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Max. Motorstrom Motor 1	A	2,5	0,5	0,5	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	1,7	1,7	1,7	0,7
Max. Motorstrom Motor 2	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5
Max. Motorstrom Motor 3	A	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5
Rücklaufzeit bei ÜBERSTROM	sek	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Entaschung Start nach min. Dosierzeit	min	100	100	100	100	100	100	2	2	6	4	4	2
Verzögerungszeit Druckschalter	sek	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Zündung													
Zündung Ende TRG-KV Rauchgastemp.	K	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Zündung Einschubzeit	sek	150	150	150	150	150	150	240	240	150	240	240	200
Zündung Versuchszeit	min	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Lambda-regelung													
Lambda-sonde (ja/nein)	--	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Lambda Sollwert	--	1,7	1,9	1,9	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Lambda min. (Lambda Stopp)	--	1,4	1,6	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,4
Lambda Regelung-Verstärkung	--	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Sekundärluft min.	%	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Sekundärluft max.	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Saugzug													
Lüfterfaktor (Primär-Sekundär)	--	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Saugzug Start (Summe Primär + Sekundär)	%	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Saugzugventilator Nachlaufzeit	min	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Saugzug nur bei Zündung (ja/nein)	--	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein

¹⁾ bei ÖKOM1617 ²⁾ bei ÖKOM1718, ÖKOM2122, ÖKOM3132

³⁾ bei ÖKOM2324, ÖKOM2528

⁴⁾ bei ÖKOM2728, ÖKOM2830

E Ergänzende Korrelationsanalysen

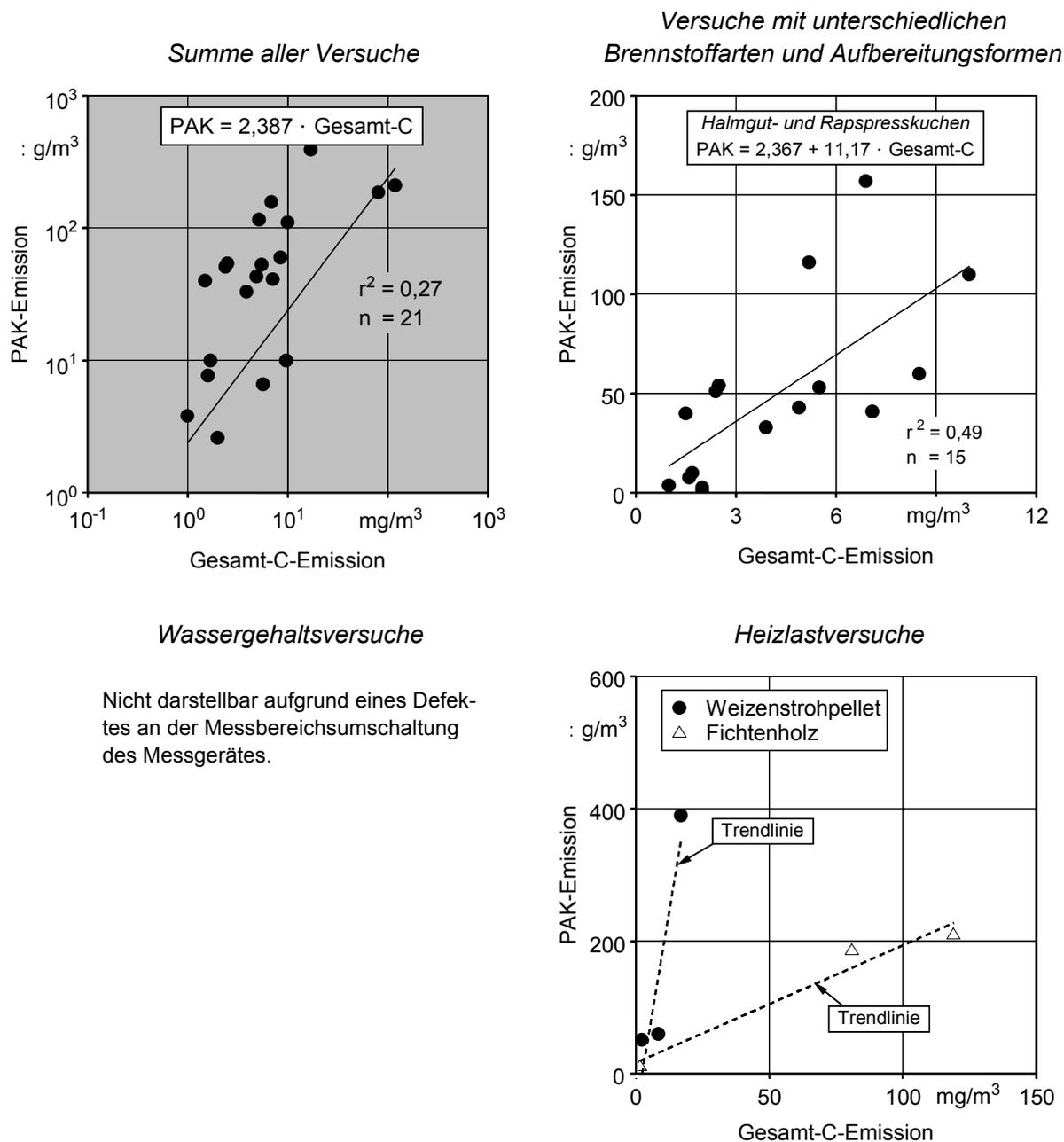


Abb. 63 Korrelation zwischen der PAK-Emission und der Gesamt-C-Emission (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$) - Alle Werte angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O_2 . PAK: Summenwert von 16 Einzelverbindungen nach U.S. EPA. Oben: Heizlast: 100 %; Brennstoffe: Holz mit Rinde (Hackgut, $w = 7-20\%$) Halmgut (Pellet, $w = 10-13\%$ und Häckselgut, $w = 17-21\%$), Ölsaatenpresskuchen (Pellet, $w = 11\%$). Unten links: Heizlast: 100 %; Brennstoff: Fichtenhackgut; Wassergehalt: 7, 13, 20, 41 %. Unten rechts: Brennstoff: Fichtenhackgut und Weizenstrohpellet; Wassergehalt: 13 % (Holz), 11 % (Stroh)

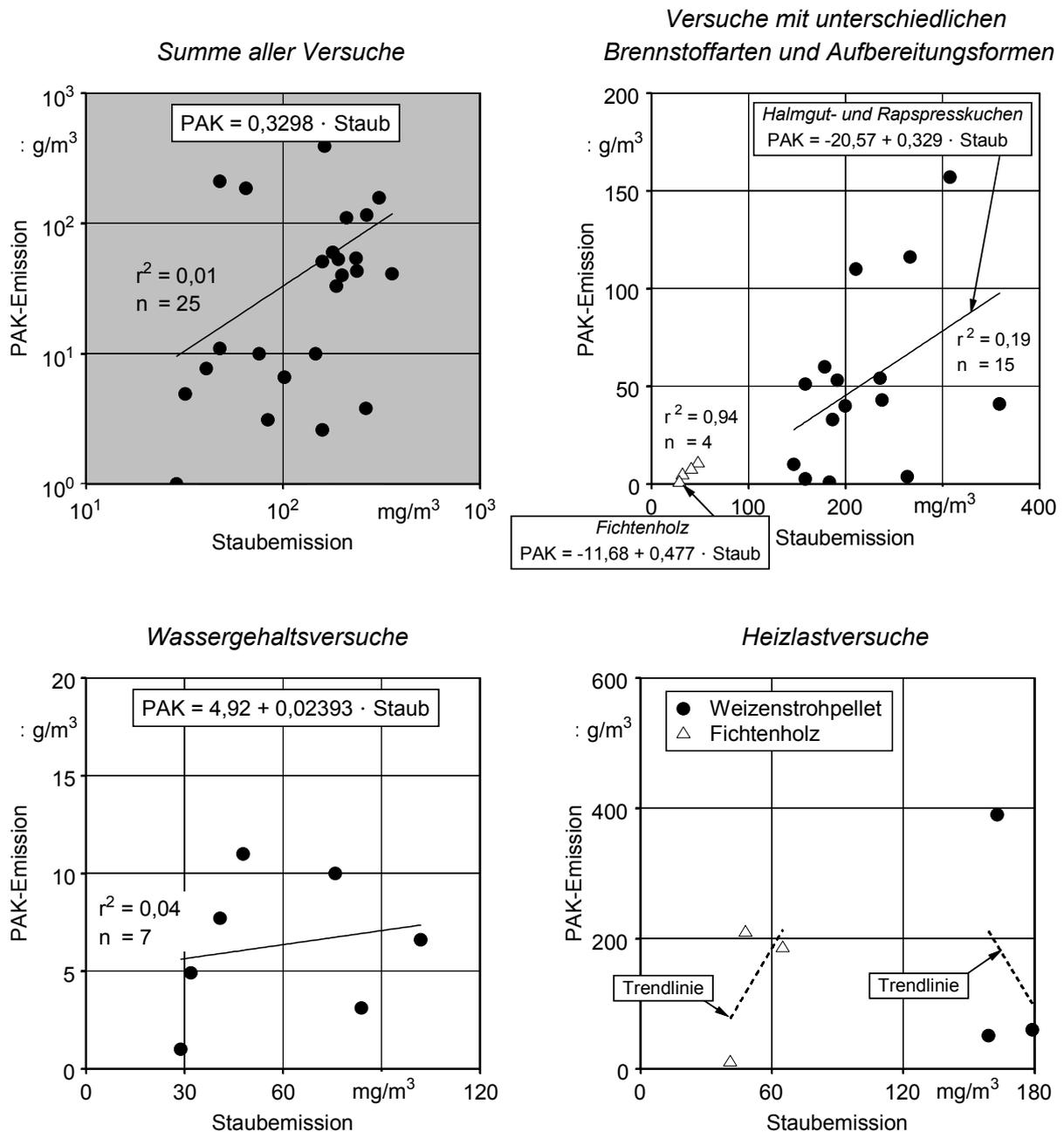


Abb. 64 Korrelation zwischen der PAH-Emission und der Staubemission (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$) - Alle Werte angegeben als Vierstundenmittelwerte, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand und 13 % O₂. PAK: Summenwert von 16 Einzelverbindungen nach U.S. EPA. Oben: Heizlast: 100 %; Brennstoffe: Holz mit Rinde (Hackgut, w = 7-20 %) Halmgut (Pellet, w = 10-13 % und Häckselgut, w = 17-21 %), Ölsaatenpresskuchen (Pellet, w = 11 %). Unten links: Heizlast: 100 %; Brennstoff: Fichtenhackgut; Wassergehalt: 7, 13, 20, 41 %. Unten rechts: Brennstoff: Fichtenhackgut und Weizenstrohpellet; Wassergehalt: 13 % (Holz), 11 % (Stroh)

Maßeinheiten und Umrechnungsfaktoren

SI-Vorsätze für dezimale Vielfache und Teile:

Deka	Hekto	Kilo	Mega	Giga	Tera	Peta	Exa	Zetta	Yotta
da	h	k	M	G	T	P	E	Z	Y
10	10 ²	10 ³	10 ⁶	10 ⁹	10 ¹²	10 ¹⁵	10 ¹⁸	10 ²¹	10 ²⁴
10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁸	10 ⁻²¹	10 ⁻²⁴
d	c	m	μ	n	p	f	a	z	y
Dezi	Zenti	Milli	Mikro	Nano	Piko	Femto	Atto	Zepto	Yocto

Umrechnungstabellen:

Druck	Pa (SI-Einheit)	kPa	MPa	hPa
1 bar	10 ⁵	100	0,1	1000
1 mbar	100	0,1	0,0001	1

Energie, Arbeit ¹⁾	J (SI-Einheit)	kJ	MJ	kWh
1 kWh	3,6 @10 ⁶	3,6 @10 ³	3,6	---
1 kcal ²⁾	4,187 @10 ³	4,187	4,187 @10 ⁻³	1,163 @10 ⁻³

¹⁾ 1 Joule (J) = 1 Newtonmeter (Nm) = 1 Wattsekunde (Ws) = 1 kg m²/s²

²⁾ nicht mehr gebräuchlich

Maßeinheiten:

im angelsächsischen Sprachgebrauch	international, gemäß SI-Einheiten gebräuchlich (Masseverhältnis)
1 Prozent ist 1 Teil von hundert Teilen.	$\frac{10 \text{ Gramm}}{\text{pro Kilogramm}}$ 10 ⁻² 10 g/kg
1 Promille ist 1 Teil von tausend Teilen.	$\frac{1 \text{ Gramm}}{\text{pro Kilogramm}}$ $\left[\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right]$ 10 ⁻³ 1 g/kg
1 ppm (part per million) ist 1 Teil von einer Million Teile.	$\frac{1 \text{ Milligramm}}{\text{pro Kilogramm}}$ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$ 10 ⁻⁶ 0,001 g/kg
1 ppb (part per billion) ist 1 Teil von einer Milliarde Teile.	$\frac{1 \text{ Mikrogramm}}{\text{pro Kilogramm}}$ $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \right]$ 10 ⁻⁹ 0,000 001 g/kg
1 ppt (part per trillion) ist 1 Teil von einer Billion Teile.	$\frac{1 \text{ Nanogramm}}{\text{pro Kilogramm}}$ $\left[\frac{\text{ng}}{\text{kg}} \right]$ 10 ⁻¹² 0,000 000 001 g/kg
1 ppq (part per quadrillion) ist 1 Teil von einer Billiarde Teile.	$\frac{1 \text{ Picogramm}}{\text{pro Kilogramm}}$ $\left[\frac{\text{pg}}{\text{kg}} \right]$ 10 ⁻¹⁵ 0,000 000 000 001g/kg
	$\frac{1 \text{ Femtogramm}}{\text{pro Kilogramm}}$ $\left[\frac{\text{fg}}{\text{kg}} \right]$ 10 ⁻¹⁸ 0,000 000 000 000 001 g/kg