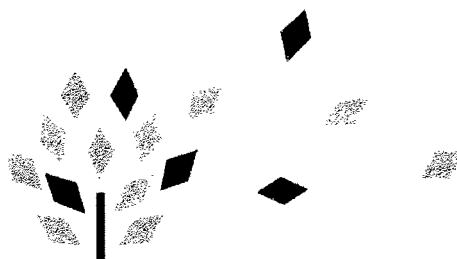


Dioxin- und PAK- Konzentrationen in Abgas und Aschen von Stückholzfeuerungen



Herausgeber: Bayerisches Staatsministerium für
Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU)
Rosenkavalierplatz 2, 81925 München
Internet: <http://www.bayern.de/stmlu>
E-Mail: poststellekstmlu.bayern.de
- Dezember 1998 -

© StMLU, alle Rechte vorbehalten

Vorbemerkungen:

In der Reihe "Materialien" des StMLU erscheinen Dokumentationen, Studien, Untersuchungen, Gutachten und sonstige fachliche Ausarbeitungen der Abteilungen des StMLU, die einen breiteren Kreis von Bearbeitern vorwiegend im Geschäftsbereich und außerhalb des Geschäftsbereichs nur in sehr begrenzten Fällen auch direkt vom jeweiligen Thema Betroffenen sowie den an der Erarbeitung Beteiligten als Arbeitsmaterial zur Kenntnis gebracht werden sollen. Die Auflage ist daher sehr gering. Außenstehende Interessierte können in der Bibliothek des StMLU oder bei der fachlich zuständigen Abteilung des StMLU Einsicht nehmen.

Die in den "Materialien" vertretenen Anschauungen und Gesichtspunkte sind Meinungen des oder der Verfasser und werden in der Regel nicht aufgrund ihrer Darstellung in dieser Reihe vom StMLU vertreten.

Die Verteilung der aufgrund finanzieller oder materieller Beteiligung an der Herstellung als Gegenleistung an Personen oder Institutionen abgegebenen Exemplare liegt nicht in der Verantwortung des StMLU.

Gedruckt auf Recyclingpapier aus 100 % Altpapier
Umschlag aus Recyclingkarton



**Institut und Bayerische Landesanstalt für Landtechnik
der Technischen Universität München-Weihenstephan**

- Verfahrens-, Energie- und Umwelttechnik -

**Dioxin- und PAK-Konzentrationen in Abgas
und Aschen von Stückholzfeuerungen**

- Auftraggeber:** Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung
und Umweltfragen, München
- Durchführung:** Bayerische Landesanstalt für Landtechnik
(Vorstand: Univ.-Prof. Dr. agr. Dr. h.c.(AE) Hans Schön)
Abteilung Technik im Pflanzenbau
(Leiter: AkadD Dr. agr. Arno Strehler)
- Anschrift:** Vöttinger Straße 36, D-85354 Freising
Tel. 08161-71 3303, Fax 08161-71 4048
Internet: <http://www.tec.agrar.tu-muenchen.de>
- Autoren:** Thomas Launhardt, Dipl.-Ing.
Reinhold Hurm, Kachelofenbaumeister
Volker Schmid, Dipl.-Ing.(FH)
Heiner Link, Dipl.-Ing.(FH)
- Zusammenarbeit:** Bayerisches Landesamt für Umweltschutz
Abteilung Umwelthygiene (Leiter: Dr. O. Vierle)

Oktober 1998

Danksagung

Das umfangreiche Forschungsprojekt wurde im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen unter dem Originaltitel "Prüfstandsmessungen an ausgewählten Holzfeuerungsanlagen aus dem Hausbrandbereich unter besonderer Berücksichtigung von Dioxinen, Furanen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen" durchgeführt. Dem Ministerium möchten wir an dieser Stelle für das entgegengebrachte Vertrauen unseren Dank aussprechen.

Unser Dank richtet sich auch an die Abteilung Umwelthygiene des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz (Abteilungsleiter Dr. Vierle) für die sehr gute Zusammenarbeit. Hier sei Herr Dr. Marb und den anderen Mitarbeitern des Abfalltechnikums Augsburg für die Einweisung in die PCDD/F- und PAK-Probenahmetechnik gedankt. Ebenso möchten wir Herrn Dr. Thoma, dem Leiter des Dioxinlabors in Wackersdorf, und Herrn Schreiner, dem Leiter des Referates Organisch-Chemische Analytik für die Durchführung der PCDD/F- und PAK-Analysen danken. Ihr Einsatz und der ihrer Mitarbeiter hat maßgeblich zum erfolgreichen Gelingen dieses aufwendigen Projektes beigetragen.

Schließlich danken wir den Firmen Fröling, Brunner, Spartherm, Kandern, Makrotherm und Molli für die kostenfreie Bereitstellung der Feuerungsanlagen bzw. der Brennstoffe.

Freising, im Mai 1998

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Zielsetzung	1
1.1	Einleitung und Problemstellung	1
1.2	Zielsetzung des Forschungsvorhabens	2
2	Chemisch-technische Grundlagen und Stand der Forschung	4
2.1	Holzfeuerungen - technischer Überblick	4
2.2	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane	7
2.2.1	Molekülstrukturen und Nomenklatur	7
2.2.2	Stoffliche und toxikologische Eigenschaften	10
2.2.3	Bildung bei Verbrennungsprozessen	16
2.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	22
2.3.1	Molekülstrukturen und stoffliche Eigenschaften	22
2.3.2	Toxikologische Eigenschaften	24
2.3.3	Bildung bei Verbrennungsprozessen	25
2.4	Überblick über frühere Meßprogramme	26
3	Material und Methoden	30
3.1	Aufbau des Feuerungsprüfstandes	30
3.1.1	Feuerung und Rauchgasführung	30
3.1.2	Meßgeräte und Meßverfahren	31
3.2	Analytik	38
3.2.1	Abgasproben	38
3.2.2	Brennstoff- und Ascheproben	41
3.3	Definition der Versuchsvarianten	43
3.3.1	Feuerungsanlagen	43
3.3.2	Brennstoffe	46
3.3.3	Versuchsmatrix	47
3.4	Versuchsdurchführung und Auswertung	51

4	Untersuchungsergebnisse	55
4.1	Brennstoffanalysen	55
4.2	Abgasemissionen	61
4.2.1	Ergebnisse mit naturbelassenem Holz	61
4.2.2	Ergebnisse mit Altholz und Hausmüllbestandteilen	70
4.3	PCDD/F- und PAK-Gehalte in Aschen und Kaminruß	76
4.3.1	Ergebnisse mit naturbelassenem Holz	76
4.3.2	Ergebnisse mit Altholz und Hausmüllbestandteilen	83
4.4	Identifikation von Einflüssen auf die PCDD/F- und PAK-Bildung	86
4.4.1	Anlagentechnik	87
4.4.2	Anheizen	91
4.4.3	Lastzustand	93
4.4.4	Brennstoffart und Aufbereitungsform	97
4.4.5	Wassergehalt des Brennstoffs	104
4.4.6	Chlorgehalt des Brennstoffs	107
4.5	Gesamtbilanzierung der PCDD/F- und PAK-Bildung	111
5	Einordnung der Ergebnisse	115
6	Beitrag der Holzfeuerungen zum Gesamtausstoß an PCDD/F	118
7	Zusammenfassung	120
8	Literaturverzeichnis	123
Anhang		133
A	Verwendete PCDD/F-Standards	133
B	Internationale Veröffentlichungen zum Forschungsprojekt	135
C	Maßeinheiten und Umrechnungsfaktoren	149

Datenanhang zum Abschlußbericht auf Anfrage als Kopiervorlage (515 Seiten)

Abkürzungsverzeichnis

λ	Luftverhältniszahl, Luftfaktor
^{13}C	Kohlenstoffisotop, Massenzahl = 13
B(a)P	Benz(a)Pyren
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
c	Wärmeleitfähigkeit
C	Kohlenstoff
C_2/C_4 -Radikal	Reaktive und neutrale Moleküle, bestehend aus 2/4 Kohlenstoffatomen und 5/9 Wasserstoffatomen oder $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5/\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$
C_3H_8	Propan
C_nH_m	Gesamtkohlenwasserstoffe
Cl	Chlor
Cu	Kupfer
EPA	Environmental Protection Agency
Fe	Eisen
GC	Gaschromatographie
H	Wasserstoff
H_u	Heizwert
I-TEF	Internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor
k.A.	keine Angabe
K	Kalium
K_{ow}	Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser
K_{oc}	Verteilungskoeffizient Kohlenstoff/Wasser
LD_{50}	Letaldosis, bei der 50 % der Versuchstiere getötet werden
MS	Massenspektrometrie
n	Anzahl
n.b.	nicht bestimmt
N	Stickstoff
Na	Natrium
NATO-CCMS	North Atlantic Treaty Organisation - Committee on Challenges of Modern Society
O	Sauerstoff
p	Druck
p_0^s	Sättigungsdampfdruck

PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDD/F	PCDD und PCDF
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
S	Schwefel
S_w	Wasserlöslichkeit
t	Zeit
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
TM	Trockenmasse
w	Wassergehalt
ϑ	Temperatur

Verzeichnis der verwendeten Einheiten

Pa	Pascal
hPa	Hektopascal
K	Kelvin
°C	Grad Celsius
Nm ³	Normkubikmeter
h	Stunde
m ³	Kubikmeter
s	Sekunde
pg	Pikogramm
pgTE	Pikogramm Toxizitätsequivalent
ng	Nanogramm
mg	Milligramm
mgC	Milligramm Kohlenstoff
g	Gramm
gTM	Gramm Trockenmasse
kg	Kilogramm
gTS	Gramm Trockensubstanz
ppm	parts per million
m	Meter
mm	Millimeter
µm	Mikrometer
ml	Milliliter
µl	Mikroliter
%	Prozent
%FM	Prozent Feuchtmasse
%TM	Prozent Trockenmasse
Gew.-%	Gewichtsprozent
Vol.-%	Volumenprozent
kW	Kilowatt
MJ	Megajoule

1 Einführung und Zielsetzung

1.1 Einleitung und Problemstellung

An der Nutzung von biogenen Festbrennstoffen besteht seit einigen Jahren ein stetig steigendes Interesse. Während noch vor kurzem diese Brennstoffe vorwiegend von privaten und kleingewerblichen Betreibern eingesetzt wurden, sind sie in jüngster Zeit auch in den Blickwinkel der gewerblichen und staatlichen Interessen gerückt. Dies hängt nicht zuletzt auch damit zusammen, daß die Biomasse in der Diskussion über erneuerbare, ressourcen- und CO₂-schonende Energieträger eine führende Rolle einnimmt, da hier der Kostenabstand zu den fossilen Konkurrenz Brennstoffen aber auch die Potentiale und die gesamtökologische Bewertung eine verstärkte Nutzung nahelegen (vgl. [47]).

Die mengenmäßig bedeutendste Biomasse ist das Holz. Hochrechnungen zum Holzaufkommen haben ergeben, daß jährlich rund 60 Mio. m³ Holzmasse in den Wäldern Deutschlands zuwächst [10, 19]. Von diesem Potential werden jedoch lediglich zwei Drittel (etwa 40 Mio. m³) für Zwecke des Baues, der Holz-, Zellstoff- und Papierindustrie, des Exports sowie für die Energiegewinnung ausgeschöpft. Der Anteil der als Brennholz eingesetzten Biomasse wird auf eine Größenordnung von 35 bis 39 Mio. m³ (Basisjahr 1994) geschätzt. Als Herkunftsquellen kommen nicht nur Waldrestholz und Landschaftspflegeholz, sondern auch Industrie- und Altholz in Frage. Auf der Verbrauchsseite nehmen die privaten Haushalte eine vorrangige Stellung ein. Ihr jährlicher Bedarf wird auf 11 bis 15 Mio. m³ beziffert [53].

Aktuelle Erhebungen zur Beheizungsstruktur in privaten Haushalten sowie zur Struktur des Marktabsatzes der Holzfeuerungen haben gezeigt, daß das Brennholz zu fast 80 % in Zusatzheizungen (z.B. in Kaminöfen) zur gewöhnlich fossil befeuerten Zentralheizung eingesetzt wird. Lediglich 20 % des Brennholzes findet dagegen in Holz-Zentralheizungen Verwendung [48, 53]. Hierbei überwiegen besonders Feuerungsanlagen für Scheitholz.

Die komplexe Verbrennungskinetik der biogenen Festbrennstoffe stellt hohe Anforderungen an die Feuerungstechnik. Holzfeuerungsanlagen des häuslichen und kleingewerblichen Bereiches konnten diesen Anforderungen in der Vergangenheit nicht immer gerecht werden. Die Folgen waren hohe Schadstoffemissionen aus einer unvollständigen Verbrennung sowie Rauch- und Geruchsbelästigungen. Obwohl die Forderungen der Gesetzgeber nach schadstoffarmen Feuerungsanlagen in den letzten Jahren zu vielen Neuerun-

gen geführt hat, besteht nach wie vor eine hohe Variabilität im Schadstoffausstoß innerhalb der Bauarten und Anlagentypen [62].

Die Emissionen von Hausbrandfeuerungen für Holz sind bisher schon mehrfach untersucht worden [39, 52, 61, 63, 70, 75, 97, 96]. Dabei standen vor allem die Abgasbestandteile Kohlenmonoxid (CO), Gesamtkohlenwasserstoffe (Ges.-C), Stickstoffoxide (NO_x) und Staub im Vordergrund. Nicht zuletzt aufgrund des enormen meßtechnischen Aufwandes und der erforderlichen hochempfindlichen, selektiven Analytik wurden hochtoxische und kanzerogene Begleitprodukte der unvollständigen Verbrennung bis heute nur in Ausnahmefällen berücksichtigt. Dies gilt besonders für die Substanzklassen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF). Für den Hausbrandbereich bestehen daher noch immer große Wissenslücken über die Höhe der Konzentrationen in den Verbrennungsprodukten und den an der Entstehung beteiligten Einflußfaktoren.

Untersuchungen von THOMA 1988 [99] an Rußproben aus Wohnhauskaminen haben schon vor mehreren Jahren Hausbrandfeuerungen als mögliche Dioxinquelle identifiziert. Die in Immissionsmessungen beobachteten Anstiege der PCDD/F-Konzentrationen während der Wintermonate erhärten den Verdacht, daß hierfür weniger die konstant emittierenden Quellen aus Industrie, Müllverbrennung, etc., sondern vielmehr saisonal abhängige Quellen wie Heizung und Hausbrand verantwortlich sind [59]. Welche Rolle hierbei die illegale Mitverbrennung von Hausmüllbestandteilen und behandeltem Altholz in Hausbrandfeuerungen spielt, wird seit einiger Zeit kontrovers diskutiert. Aufgrund des noch nicht konsistenten Datenmaterials konnte jedoch keine endgültige Bewertung des Hausbrands als PCDD/F-Quelle gegeben werden.

1.2 Zielsetzung des Forschungsprojektes

Ziel des Vorhabens ist es, eine belastbare Datenbasis als fachliche Grundlage und Entscheidungshilfe für die Beurteilung der Schadstoffemissionen und der Aschenqualität von häuslichen Holzfeuerungen zu ermitteln. Dabei stehen die Konzentrationen der hochtoxischen Schadstoffe PCDD/F und PAK im Brennstoff, im Abgas, in den anfallenden Aschen und im Kaminruß im Mittelpunkt des Interesses. Ebenso werden die Schadstoffemissionen an CO, C_nH_m , Staub, NO_x und HCl als weitere Zielgrößen berücksichtigt (Abb. 1).

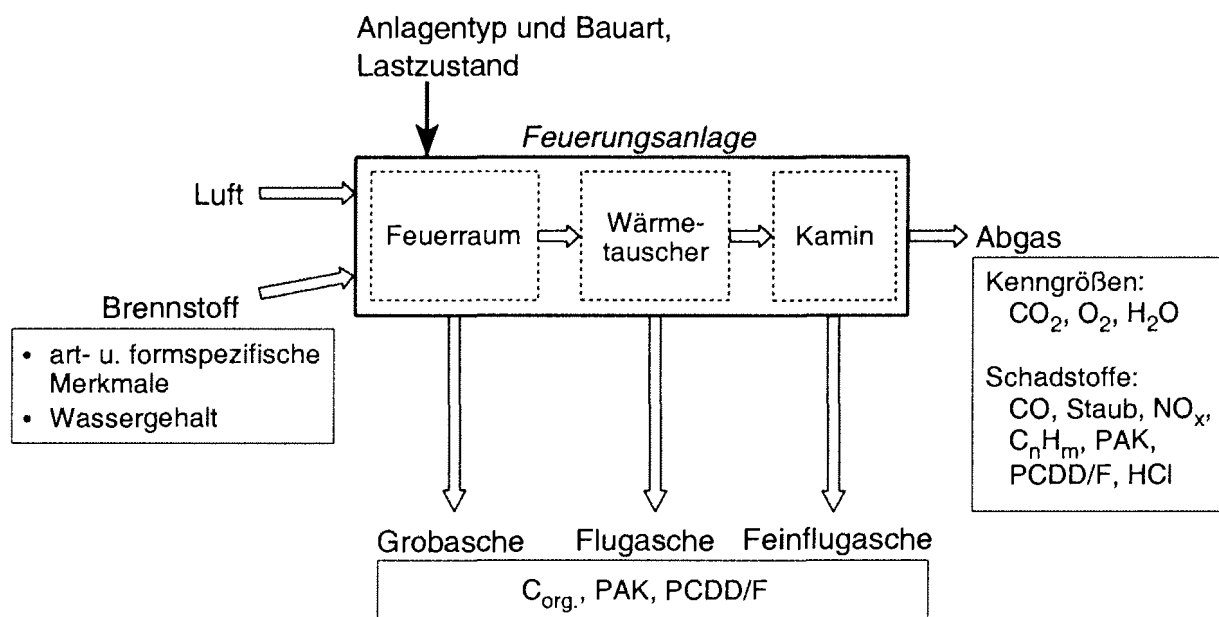


Abb. 1: Untersuchte brennstoff- und feuerungsspezifische Einflußgrößen auf die PAK- und PCDD/F-Bildung.

Insgesamt lassen sich folgende Teilziele formulieren:

- Grundsätzliche Bewertung der organischen Schadstofffrachten (PCDD/F und PAK) bei der Verbrennung von naturbelassenen Holzbrennstoffen und der illegalen Mitverbrennung von Hausmüllbestandteilen und behandeltem Altholz
- Identifikation von brennstoff- und feuerungsbedingten Einflußfaktoren auf die PCDD/F- und PAK-Bildung
- Input/Output-Analyse (Bilanzierung) der über den Brennstoff zugeführten und mit den Aschen und dem Abgas abgeführten PCDD/F- und PAK-Massenströme
- Abschätzung der jährlichen PCDD/F-Gesamtemission aus häuslichen Holzfeuerungen

2 Chemisch-technische Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Holzfeuerungen - technischer Überblick

Bei den Holzfeuerungen für den häuslichen und kleingewerblichen Bereich herrscht eine große technische Vielfalt der Systeme (vgl. [63, 91, 92, 93]). Wie in Tabelle 1 gezeigt, lassen sich die Feuerungsanlagen grundsätzlich der Gruppe der Einzelfeuerstätten und der Zentralheizkessel zuordnen. Dabei bestimmt die Brennstoffform im wesentlichen die Art der Beschickung in den Feuerraum und damit auch die Art der Wärmelieferung. Während grobstückige Formen wie Scheite oder Briketts im Regelfall nur in handbeschildeten Anlagen eingesetzt werden können, erlauben rieselfähige Formen eine automatische Beschickung.

Tab. 1: Systematik marktüblicher Kleifeuerungsanlagen (5 bis ca. 100 kW) für Holz- und andere Biomassebrennstoffe.

Beschickungsart	Brennstoff-zufuhr	Brennstoffart und -form	Anlagentypen, Bauarten und Feuerungsprinzipien
handbeschildete Anlagen (diskontinuierliche Wärmelieferung)	manuell	Scheitholz, Holzbricketts	Einzelfeuerstätten (<15 kW) z.B. Heizkamine, Kaminöfen, Kachelöfen, Koch- und Heizungsherde Prinzip: <i>Oberer und unterer Abbrand, z.T. Durchbrand; Naturzugbetrieb</i>
		Scheitholz, Grobhackschnitzel	Zentralheizkessel (>15 kW) z.B. Stückholzkessel, Heizungsherde Prinzip: <i>Unterer Abbrand; Naturzug- oder Gebläsebetrieb (Druck- oder Saugzuggebläse)</i>
teilautomatisch (kontinuierliche Wärmelieferung)	Schwerkraft	Hackschnitzel, (Scheitholz)	Zentralheizkessel (>15 kW) z.B. Anlagen mit vergrößertem Füllschacht, mechanisch oder manuell befüllt Prinzip: <i>Unterer Abbrand; Gebläsebetrieb</i>
automatisch beschickte Anlagen (kontinuierliche Wärmelieferung)	Schnecken (selten Kolben)	Holzpellets	Einzelfeuerstätte (<15 kW) z.B. Pelletofen Prinzip: <i>Brennschale mit oberem Abbrand; Gebläsebetrieb</i>
		Feinhackgut, Pellets (ggf. Tischlereiabfälle, Späne) aus Holz in Einzelfällen Häckselgut und Pellets aus Halmgut bei Kolbenbeschickung: Grobhackgut und Briketts aus Holz	Zentralheizkessel (>15 kW) z.B. Vorofenfeuerung, in den Kessel integrierte Feue rung Prinzip: <i>Unterschub oder Einschub mit Retorte oder Brennschale, wassergekühlte Brennmulde, bei Kolbenbeschickung: Quereinschub; Gebläsebetrieb</i>

Bei den **Einzelfeuerstätten** existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Bauarten (Kaminöfen, Kachelöfen, usw.). Sie unterscheiden sich weniger in der Feuerungstechnik als vielmehr in äußerlichen Gestaltungsmerkmalen. Da sie im Regelfall als Zusatzheizung zur Einzelraumbeheizung verwendet werden, dienen sie üblicherweise eher dem Zweck der Wohnwertsteigerung. Nicht zuletzt aus diesem Grund bleiben die mit diesen Feuerstätten zu erzielenden Nennwärmeleistungen gewöhnlich unter 15 kW. Je mehr das Ziel der Raumerwärmung bei der Auswahl des Feuerungsgerätes im Vordergrund steht, desto höher ist meist auch die Entwicklungsstufe der Anlagentechnik. Als Brennstoff kommt hauptsächlich Scheitholz zum Einsatz, obgleich viele Feuerstätten auch für Briketts geeignet sind. Neben den herkömmlichen Scheitholzöfen mit händischer Beschickung wurden in den letzten Jahren auch Neuentwicklungen mit automatischer Brennstoffzuführung für schüttfähige Holzpellets auf den Markt gebracht. Durch die dosierbare Brennstoffauflage ist bei den Einzelfeuerstätten eine quasi stufenlose Regulierung der Wärmeleistung möglich.

Im Gegensatz zu den Einzelfeuerstätten sind **Zentralheizkessel** ein Bestandteil der zentralen Gebäudeheizung. Auch bei diesen Systemen ist eine Einteilung nach der Beschickungsart möglich. Während Stückholzkessel im Regelfall mit Scheitholz befeuert werden, kommen in Hackgutfeuerungen ausschließlich schüttfähige Brennstoffe (z.B. Hackgut und Pellets) zum Einsatz. Die Holzheizkessel werden heute meist mit Abgas- oder Verbrennungsluftgebläsen ausgerüstet. Damit wird eine kaminzugunabhängige Verbrennungsluftversorgung des Feuerraumes gewährleistet. Zur Vermeidung von Schwelbrandsituationen, die bei Heizleistungen unterhalb des Schwachlastpunktes auftreten können, werden Stückholzkessel stets in Kombination mit Wärmespeichern betrieben. Solche Speicher puffern die vorübergehend nicht verwendbare Wärme und verhindern dadurch ein Absinken der Kesselleistung auf emissionsintensive Heizlasten. Das Wärmemanagement des gesamten Heizsystems sowie die Emissionsüberwachung der Feuerungsanlage wird zudem zunehmend auch von mikroprozessorgesteuerten Regelungen übernommen.

Sowohl hand- als auch automatisch beschickte Anlagen verfügen mittlerweile über räumlich getrennte Feuerräume zur Entgasung (Glutbettbereich) und zur Gasverbrennung sowie über eine Trennung der Verbrennungsluftströme. Dabei wird die Primärluft in den Glutbett- und die Sekundärluft in den Gasverbrennungsbereich geführt. Bei den Einzelfeuerstätten dient die Sekundärluft häufig auch zur Scheibenspülung, um ein Verrußen der Sichtscheiben zu vermeiden.

Je nach Art der Brennstoffzufuhr unterscheiden sich Holzfeuerungssysteme deutlich in ihrem **Abbrandverhalten** (Abb. 2). Bei den handbeschickten Feuerungen ändert sich die

Verbrennungscharakteristik nach dem Auflegen einer Brennstoffcharge mit der Abbrandzeit erheblich. Das gilt für die Abgasmenge, die Abgaszusammensetzung und die Wärme-
produktion (s. CO_2). Insbesondere in der Anbrandphase treten dabei hohe Emissionen aus
einer unvollständigen Verbrennung (s. CO) auf. Bei den automatisch beschickten Anlagen
bleiben dagegen die Verbrennungszustände relativ stabil. Durch die kontinuierliche bzw.
quasikontinuierliche Zuführung kleiner Brennstoffmengen in den Feuerraum, ist eine
annähernd konstante Wärmeproduktion unter gleichbleibenden Verbrennungsbedingungen
möglich. Luft und Brennstoff werden nach dem Leistungsbedarf dosiert.

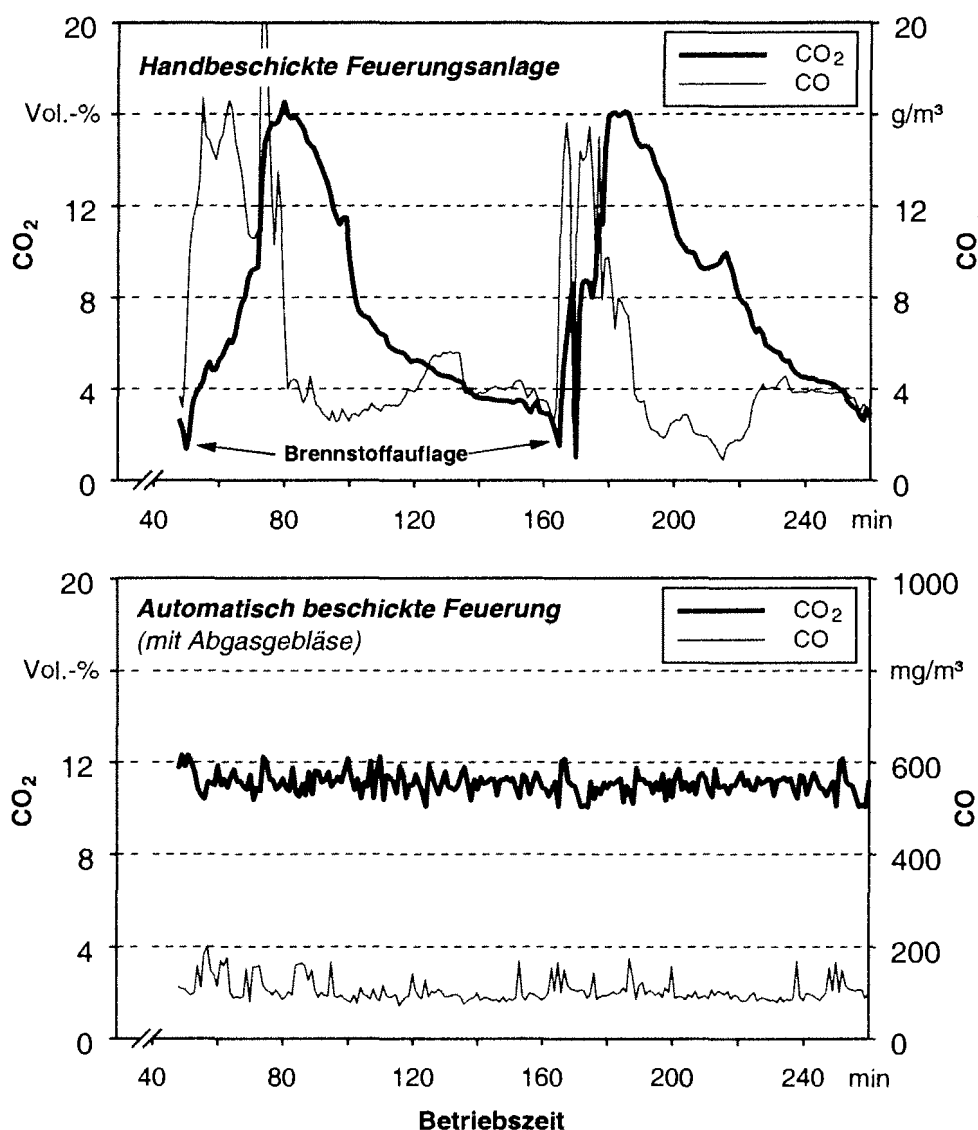


Abb. 2: Charakteristische CO_2 - und CO-Verläufe von hand- und automatisch beschickten Holzfeuerungen bei Nennwärmeleistung. - Dargestellte Betriebsdauer: ca. 3 h bzw. 2 Abbrandperioden im betriebswarmen Zustand.

2.2 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane werden im allgemeinen Sprachgebrauch häufig unter dem Synonym „Dioxine“ zusammengefaßt. Bei beiden Verbindungsklassen handelt es sich um Umweltschadstoffe mit einem breiten Wirkungsspektrum, von denen einzelne Vertreter eine außergewöhnlich hohe Toxizität aufweisen und somit ein beträchtliches gesundheitliches Gefährdungspotential darstellen.

„Dioxine“ wurden zuerst als Nebenprodukte bei der Herstellung von Chlorphenolen in der chemischen Industrie beobachtet [36, 54, 55, 80, 100]. Bei Unfällen im Produktionsprozeß waren diese Stoffe in der Vergangenheit mehrfach in die Umwelt gelangt, was zu einer starken Belastung der Betriebsangehörigen und Anwohner geführt hatte [67]. Der folgenschwerste Unfall dieser Art ereignete sich im Jahre 1976 in der kleinen Stadt Icmesa in Oberitalien. In einem Chemieunternehmen wurde der Inhalt eines Trichlorphenolreaktors freigesetzt, der sich auf das benachbarte Dorf Seveso niederschlug. Dabei wurden ca. 400 ha mit 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin kontaminiert [7]. Seitdem sind „Dioxine“ in das Bewußtsein der breiten Öffentlichkeit gerückt.

Die Unfälle und ihre fatalen Folgen haben in den vergangenen zwanzig Jahren zu einer sehr umfangreichen und systematischen Erforschung von Vorkommen, Quellen, Belastungspfaden und möglichen Gesundheitsschäden durch „Dioxine“ geführt. Im folgenden kann lediglich eine kurze Zusammenfassung des aktuellen Wissensstandes gegeben werden. Die zitierten Übersichtsartikel sollen dennoch dem interessierten Leser den tiefergehenden Einstieg ermöglichen.

2.2.1 Molekülstrukturen und Nomenklatur

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (Summenformel: $C_{12}H_{8-x}O_2Cl_x$, $x = 1 - 8$) und Dibenzofurane (Summenformel: $C_{12}H_{8-x}OCl_x$, $x = 1 - 8$) zählen zur Stoffgruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Ihr Grundmolekül ist in beiden Fällen ein trizyklischer, nahezu planar aufgebauter aromatischer Ether (Oxaaren), bei dem zwei Benzolringe über ein bzw. zwei Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Die an den Benzolringen befindlichen acht Wasserstoffatome sind hierbei in unterschiedlicher Zahl und Stellung durch Chloratome substituiert (Abb. 3).

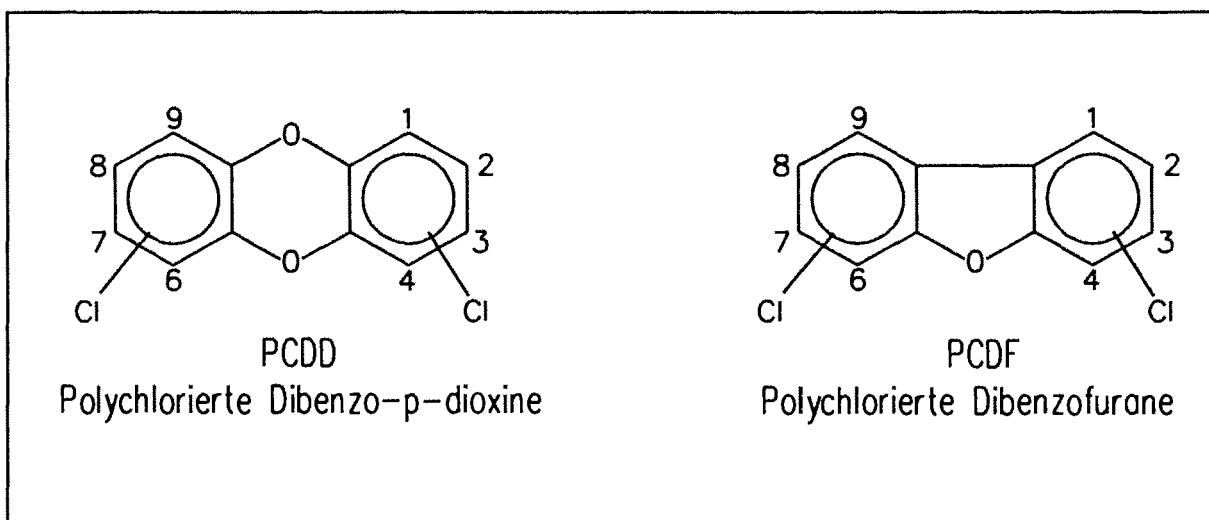


Abb. 3: Strukturformeln der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane mit systematischer Numerierung der Substituenten [9].

Einzelverbindungen mit gleicher Anzahl der Chloratome werden unter dem Begriff Chlor-Homologen zusammengefaßt und sind durch das Präfix Mono-(1) bis Okta-(8) gekennzeichnet. Die polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane lassen sich auf diese Weise in jeweils 44 verschiedene Chlor-Homologengruppen untergliedern. Ihre quantitative Verteilung auf die einzelnen Gruppen der Chlor-Homologen wird als Homologenprofil bezeichnet.

Charakteristisch für eine „Dioxin“-Einzelverbindung ist jedoch nicht nur der Chlorierungsgrad, sondern auch die Anordnung der Chloratome am Grundmolekül (Isomerie). Ein Isomer bezeichnet somit eine bestimmte Anordnungsvariante innerhalb der Homologengruppe. Die relative Verteilung der in einer Probe analysierten Isomere ergibt wiederum für jede Gruppe der Chlor-Homologen ein Isomerenmuster.

Jede aus dem Chlorierungsgrad und der Stellungsisomerie ableitbare chemische Substanzklasse wird schließlich unter dem Überbegriff Kongener (lat. cum genu: mit gleichem Stamm) zusammengefaßt. Für die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine ergeben sich somit 75 verschiedene Kongenere und für die polychlorierten Dibenzofurane sogar 135, von denen die Homologengruppe der 2,3,7,8-substituierten Isomere wegen ihrer hohen Toxizität besonders bedeutsam sind. Prototyp dieser Gruppe ist das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin, das als „Seveso-Dioxin“ bekannt geworden ist [7, 11, 71]. Einen Überblick über die mögliche Anzahl an Isomeren innerhalb der einzelnen Chlor-Homologen gibt Tabelle 2.

Tab. 2: Anzahl der möglichen Isomere von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) unter Berücksichtigung der Chlorierungsgrade (Quelle: [9]).

Anzahl der Chloratome	Name der Verbindung	Anzahl der PCDD-Isomere	Anzahl der PCDF-Isomere
1	Monochlor-DD/DF ¹⁾	2	4
2	Dichlor-DD/DF	10	16
3	Trichlor-DD/DF	14	28
4	Tetrachlor-DD/DF	22	38
5	Pentachlor-DD/DF	14	28
6	Hexachlor-DD/DF	10	16
7	Heptachlor-DD/DF	2	4
8	Oktachlor-DD/DF	1	1
<i>Gesamtzahl der Kongenere</i>		<i>75</i>	<i>135</i>

¹⁾ DD = Dibenzo-p-dioxin, DF = Dibenzofuran

Für die „Dioxine“ wurden verschiedene Arten der Nomenklatur entwickelt. Die exakten systematischen Bezeichnungen für die den Substanzklassen zugrundeliegenden Oxaarene lauten Dibenzo[b,e][1,4]dioxin (meist abgekürzt Dibenzo-p-dioxin) und Dibenzofuran. Dieser Benennung wird ein grundsätzlich Präfix vorangestellt, das nacheinander die Stellungen der Chlorsubstituenten und den Chlorierungsgrad im Molekül des jeweiligen Kongeners enthält (IUPAC-Nomenklatur) [7]. Neben der ausführlichen Schreibweise wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich folgende auf FIEDLER UND HUTZINGER 1988 [37] zurückgehende Abkürzung verwendet (vgl. Tab. 2):

Cl_x für Chlorsubstituenten, mit x = Anzahl der Substituenten

DD für Dibenzo-p-dioxin

DF für Dibenzofuran.

Für das bereits genannte 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin ergibt sich somit die verkürzte Substanzbezeichnung 2,3,7,8-Cl₄DD.

2.2.2 Stoffliche und toxikologische Eigenschaften

Aus der Kenntnis der Stoffeigenschaften, insbesondere der physikochemischen Eigenschaften, lassen sich weitreichende Aussagen über die Verteilung und das Transportverhalten von „Dioxinen“ in den Umweltmedien Luft, Wasser und Boden ableiten. Sie geben zudem Aufschluß über die unter ökotoxikologischen Gesichtspunkten besonders hohe Relevanz der beiden hier betrachteten Substanzklassen.

Physikalische und physikochemische Eigenschaften. In Tabelle 3 sind ausgewählte Stoffdaten für eine Reihe von PCDD/F-Kongeneren zusammengefaßt, von denen die physikochemischen Konstanten

- Dampfdruck (p_0^s),
- Wasserlöslichkeit (S_w),
- n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) und
- Kohlenstoff-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{oc}).

das Umweltverhalten der Substanzen entscheidend bestimmen.

Der Dampfdruck, als Maß für die Flüchtigkeit einer Verbindung, bestimmt zusammen mit der Wasserlöslichkeit und dem n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten die Verteilung zwischen den Umweltmedien [7]. Aus der Summe der Dampfdruckdaten einer Substanz lassen sich zudem auch die Partikel-adsorbierten und gasförmigen Anteile in der Luft ermitteln [56, 79]. Der Dampfdruck nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad der PCDD/F ab, weshalb die höher chlorierten Verbindungen bevorzugt in adsorbiertem Zustand, d.h. am Partikel gebunden, vorliegen [38]. Innerhalb der gleichen Chlor-Homologengruppe treten jedoch zwischen den Isomeren beträchtliche Unterschiede auf. Aufgrund der insgesamt niedrigen Dampfdrücke werden polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane den schwerflüchtigen Substanzen zugeordnet. Eine starke Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke ist zudem zu beobachten. Nach WEBSTER et al. 1985 [109] bewirkt bereits eine Temperaturerhöhung von 10 °C ein Ansteigen des Dampfdruckes um den Faktor 3 bis 4.

Die Wasserlöslichkeit hat einen wesentlichen Einfluß nicht nur auf den Transport, die Verteilung und den Verbleib der Substanz in der Umwelt, sondern auch auf die Verfügbarkeit für aquatische Organismen. Sie nimmt mit zunehmendem Chlorierungsgrad stark ab, wobei die Werte der einzelnen Homologengruppen meist in vergleichbarer Größenordnung sind. Auch die Stoffkonstante Wasserlöslichkeit zeigt bei den PCDD/F eine starke Temperaturabhängigkeit [32].

Tab. 3: Physikochemische Eigenschaften ausgewählter polychlorierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (Auswertung verschiedener Literaturstellen in [7, 38, 43]).

Erläuterungen: Stoffwerte bezogen auf 25 °C; Bestimmungsmethoden: p_o^s : Gassättigung (exp.); S_w und $\log K_{ow}$ der PCDD-Kongenerne: Generatorsäulenmethode (exp.); $\log K_{ow}$ der PCDF-Kongenerne: QSAR-Methode (berechnet); $\log K_{oc}$: QSAR-Methode (berechnet)

Kongener PCDD/PCDF	Sättigungs- dampfdruck p_o^s [Pa]	Wasser- löslichkeit S_w [ng/l]	Logarithmen der Verteilungskoeffizienten	
			n-Octanol/ Wasser $\log K_{ow}$ [°C]	Kohlenstoff/ Wasser $\log K_{oc}$ [°C]
2-Cl ₁ DD	$1,2 \cdot 10^{-2}$ (1-Cl ₁ DD)	298 000	5,00	3,92
2,3-Cl ₂ DD	$3,9 \cdot 10^{-4}$	16 700 (2,8-Cl ₂ DD)	5,60	4,73
1,2,4-Cl ₃ DD	$1,0 \cdot 10^{-4}$	8 400	6,35	5,91 (1,2,3-Cl ₃ DD)
1,2,3,4-Cl ₄ DD	$6,4 \cdot 10^{-6}$	470 - 630	6,60	k.A.
2,3,7,8-Cl ₄ DD	$2,0 \cdot 10^{-7}$	8 - 200	6,80	5,52
1,2,3,4,7-Cl ₅ DD	$5,8 \cdot 10^{-8}$ (1,2,3,7,8-Cl ₅ DD)	118 (bei 20 °C)	7,40	5,91
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	k.A.	4,42 (bei 20 °C)	7,80	k.A.
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	$5,1 \cdot 10^{-9}$	k.A.	k.A.	6,3
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	$7,5 \cdot 10^{-10}$	2,4 (bei 20 °C)	8,00	6,69 (1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DD)
Cl ₈ DD	$1,1 \cdot 10^{-10}$	0,4 (bei 20 °C)	8,20 8,60	7,08
2-Cl ₁ DF	$9,6 \cdot 10^{-3}$	k.A.	4,90	4,00
2,7-Cl ₂ DF	$6,5 \cdot 10^{-4}$ 2,3-Cl ₂ DF	14 500 (2,8-Cl ₂ DF)	5,65	4,41
2,3,7-Cl ₃ DF	$3,0 \cdot 10^{-5}$ (2,3,8-Cl ₃ DF)	k.A.	6,38	4,81
2,3,7,8-Cl ₄ DF	$2,0 \cdot 10^{-6}$	419	7,10	5,20
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	$3,5 \cdot 10^{-7}$	235	7,82	5,59
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	$3,2 \cdot 10^{-8}$	8,25	k.A.	k.A.
2,3,4,7,8,9-Cl ₆ DF	k.A.	k.A.	8,53	5,98
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	$4,7 \cdot 10^{-9}$	1,35	9,25	6,37
Cl ₈ DF	$5,0 \cdot 10^{-10}$	1,16	9,96	6,75

Der n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient wird definiert als das Verhältnis der Konzentration einer Substanz in der Octanol-Phase zu ihrer Konzentration in der wäßrigen Phase bei der Verteilung in einem Zweiphasen-n-Octanol/Wasser-System. Er beschreibt die Tendenz zur Verteilung zwischen der wäßrigen Phase und den organischen Bestandteilen von Umweltkompartimenten, wie z.B. Lipiden, Wachsen und Huminsäuren. Er ist einer der wesentlichen Parameter für die Beurteilung der Bio- und Geoakkumulation einer Substanz. Der K_{ow} -Wert bzw. sein Logarithmus ($\log K_{ow}$) steht in einem linearen Zusammenhang zur Wasserlöslichkeit. Der n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient nimmt somit mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu.

Der Kohlenstoff-Wasser-Verteilungskoeffizient, auch Bodensorptionskonstante genannt, ist besonders für die Bewertung des umweltchemischen Verhaltens von Substanzen relevant. Er beschreibt das Verteilungsverhalten einer Substanz zwischen Boden oder Sediment, reduziert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff, und Wasser unter Gleichgewichtsbedingungen [7]. Der Kohlenstoff-Wasser-Verteilungskoeffizient nimmt ebenso wie der n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu. Somit sind polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane als sehr hydrophobe und damit auch stark lipophile Substanzen einzuordnen.

Weitere bedeutende Stoffkonstante sind die Schmelz- und Siedepunkte der PCDD/F. Sie steigen mit zunehmendem Chlorierungsgrad der Substanzen. Während die Schmelztemperaturen einzelner Kongenere zwischen 103 °C und 330 °C liegen, befinden sich ihre Siedetemperaturen zwischen 315 °C bis 540 °C [7, 81]. In reiner Form liegen polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane bei 25 °C daher als farblose, kristalline Festkörper vor [58].

Toxikologische Eigenschaften. Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane kommen in der Umwelt ausschließlich als komplexes Kongenerengemisch vor. Die Toxizität der „Dioxine“ muß wie bei allen Giftstoffen aufgrund der Vielzahl und Komplexität von Wirkungsmechanismen vorsichtig und differenziert betrachtet werden. Von den 210 Kongeneren sind bisher nur wenige auf ihre toxikologischen Eigenschaften in experimentellen Studien untersucht worden. Die meisten Erkenntnisse liegen heute für das 2,3,7,8-Cl₄DD vor, das als Einzelverbindung die höchste toxische Potenz aller PCDD/F besitzt [18].

In In-vivo-Studien an Zellkulturen, in tierexperimentellen Studien sowie in epidemiologischen Studien am Menschen wurden in den letzten Jahrzehnten umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um das Spektrum der toxischen Effekte, die zugrundeliegenden Wirkungsmechanismen sowie die Toxikokinetik (Aufnahme, Verteilung, Metabolisierung

und Ausscheidung) der PCDD/F zu erfassen. Im folgenden kann der heutige Kenntnisstand zu dieser sehr komplexen und breit gefächerten Thematik lediglich kurz zusammengefaßt werden. Für einen tiefergehenden Einstieg wird auf weiterführende Literatur verwiesen [4, 7, 34].

Der toxische Wirkungsmechanismus der PCDD/F wurde bisher hauptsächlich auf der Basis der Ergebnisse von Tierversuchen mit 2,3,7,8-Cl₄DD und zusätzlichen In-vitro-Studien diskutiert. Um das komplexe Wirkungsprofil dieser Verbindung erklären zu können (z.B. Thymusatrophie, Teratogenität, Immuntoxizität, Porphyrinurie), wurden verschiedene Hypothesen, wie Rezeptorbindung, Hormonantagonismus, Störungen des Vitamin A-, Fett- und Glukosestoffwechsels, abgeleitet, die allerdings jeweils nur Teilaspekte der beobachteten Toxizität erklären konnten. EIKMANN 1996 [34] kommt daher zu dem Schluß, daß der eigentliche Wirkungsmechanismus immer noch als unbekannt gelten muß, da keines der vorgestellten Modelle die ausgeprägten Speziesdifferenzen in der toxischen Wirkung von Cl₄DD erklären kann.

Die Aufnahme von PCDD/F ist grundsätzlich über die Nahrung, die Lunge und die Haut möglich. Nach heutigem Kenntnisstand ist die Nahrung (Milch, Fleisch, Fisch) die bedeutendste Expositionsquelle für „Dioxine“. Die über sie aufgenommene PCDD/F-Menge macht etwa 94 % der täglichen Gesamtaufnahme der Bevölkerung in den Industrieländern aus. Dabei ist tierisches Fett als Hauptquelle anzusehen. Da PCDD/F auch an lungengängigen Partikeln gebunden sein können, ist zwar eine Aufnahme über die Lunge möglich, aber ebenso von untergeordneter Bedeutung wie die Aufnahme über die Haut. Ihr Anteil an der täglichen Gesamtaufnahme wird für den pulmoralen Weg auf ca. 5 % und für den perkutanen Weg auf ca. 1 % geschätzt [7, 34].

Hauptspeicher für PCDD/F sind Fettgewebe, Leber, Haut und Muskelgewebe. Aufgrund der hohen Lipophilie reichern sich die PCDD/F im Säugetierorganismus bevorzugt im Fettgewebe und der Leber an [84]. Die Verteilung zwischen den Organen hängt dabei besonders von der betrachteten Spezies und in geringem Umfang auch von der Aufnahmemenge ab. Das Hauptzielorgan für Dioxine beim Menschen ist das Fettgewebe (durchschnittlicher PCDD/F-Gehalt 30 ng I-TEQ/kg) [7]. Dort deponierte PCDD/F sind biologisch weitgehend inaktiv. Erst bei einer erneuten Freisetzung aus dem Fettgewebe (z.B. durch Stillen) ist mit toxischen Effekten zu rechnen. Die Metabolisierung der PCDD/F findet hauptsächlich in der Leber durch mikrosomale Enzyme statt. Die Metabolisierungsrate der 2,3,7,8-substituierten Kongenere ist innerhalb der PCDD/F am geringsten, was deren Anreicherung zur Folge hat. Diese Kongenere sind daher im Säugetierorganismus besonders persistent. Die Ausscheidung der PCDD/F und deren meist phenolischer Metabolite erfolgt über die Galle und schließlich über die Faeces.

Akut toxische Wirkungen „hoher“ Dosen der PCDD/F sind hauptsächlich aus tierexperimentellen Studien bekannt. Von allen untersuchten PCDD/F weist das 2,3,7,8-Cl₄DD die höchste akute Toxizität auf. Ausmaß und Art der toxischen Effekte sind stark von den eingesetzten Tierspezies abhängig (vgl. LD₅₀-Werte in Tab. 4). Typische Symptome für eine akute Intoxikation mit PCDD/F sind [31, 34]:

- Hautreizungen und Ödeme („Chlorakne“)
- Übelkeit, Erbrechen, Appetitlosigkeit, ausgeprägter Gewichtsverlust
- Leberschädigung
- neurologische und psychische Störungen
- immunotoxische Wirkungen

Tab. 4: Biologische Halbwertszeiten und LD₅₀-Werte des 2,3,7,8-Cl₄DD in verschiedenen Spezies [34, 94]

Spezies	Halbwertszeit $t_{1/2}$	LD ₅₀ [µg/kg]
Maus	11 - 24 Tage	100 - 250
Ratte	17 - 31 Tage	22 - 60
Meerschweinchen	30 Tage	0,6 - 2,0
Rhesusaffe	ca. 1 Jahr	70
Mensch	6 - 10 Jahre	k.A.

k.A. keine Angabe

In Tierversuchen konnten unter anderem eine reproduktionstoxische und eine karzinogene Wirkung von 2,3,7,8-Cl₄DD beobachtet werden. Bei den hierbei aufgetretenen Krebsarten handelte es sich insbesondere um Leukämie, Tumore der Atmungsorgane und der Gallenblase sowie um die ansonsten relativ seltenen Weichteilsarkome [7, 34].

Zur vergleichenden Quantifizierung des toxischen Potentials der Gemische wurde in den 80er Jahren das Konzept der toxischen Äquivalentfaktoren (TEF) eingeführt [101]. In diesem wird die relative Toxizität von 17 ausgewählten Kongeneren der PCDD und PCDF mit derjenigen des 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxins, dem als Referenzkongener ein Toxizitätsäquivalentfaktor von 1 zugeordnet ist, verglichen. Die auf 2,3,7,8-Cl₄DD bezogene Äquivalentkonzentration des Kongenerengemisches wird durch Aufsummierung der Produkte aus Konzentration und zugehörndem Toxizitätsäquivalentfaktor eines jeden Kongeners ermittelt.

Das Konzept der Äquivalentfaktoren ist ein pragmatisches Verfahren zur Risikoabschätzung von PCDD/F. Da bislang nur bei wenigen PCDD/F das gesamte Spektrum der toxischen Wirkungen untersucht wurde, liegen diesem Konzept verschiedene Vereinfachungen und Annahmen zugrunde. Es stützt sich im wesentlichen auf toxikologisches Datenmaterial über die akute Toxizität, über das karzinogene Potential und über immunotoxische und teratogene Effekte der PCDD/F [9]. In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Bewertungsschemata erarbeitet, von denen zukünftig nur noch das sogenannte internationale Äquivalentssystem nach NATO-CCMS Verwendung finden soll (Tab. 5).

Tab. 5: Toxizitätsäquivalentfaktoren des internationalen Äquivalentsystems (I-TEF) nach NATO-CCMS [5]

Kongener	Toxizitätsäquivalentfaktor nach NATO-CCMS
2,3,7,8-Cl ₄ DD	1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	0,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	0,01
Cl ₈ DD	0,001
2,3,7,8-Cl ₄ DF	0,1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	0,05
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	0,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	0,1
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF	0,01
Cl ₈ DF	0,001

2.2.3 Bildung bei Verbrennungsprozessen

Bildungswege. Die Bildung von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen bei Verbrennungsprozessen ist in den letzten Jahren vielfach untersucht worden [7, 6, 70, 87]. Dabei zeigte sich, daß das Vorhandensein von PCDD/F in Abgas- und Rückstandsproben im wesentlichen auf die folgenden drei Ursachen zurückgeführt werden kann:

- Eine Bildung von PCDD/F findet nicht statt. Die im Abgas und im Rückstand vorkommenden PCDD/F stammen aus PCDD/F-Verunreinigungen im Brennstoff.
- Eine Bildung von PCDD/F findet über aromatische und halogeniert aromatische Vorläufersubstanzen (Präcursor) statt, die bereits im Brennstoff enthalten sind. Dies können beispielsweise halogenierte Phenole, Benzole, Biphenyle oder Diphenylether sein. Die PCDD/F werden dabei u.a. durch Kondensationsreaktionen unter Einbeziehung freier Radikale, Cyclisierungen und Halogenierungs- und Dehalogenierungsreaktionen synthetisiert.
- Eine Bildung findet durch den sukzessiven Aufbau aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor im Rahmen einer unvollständigen Verbrennung statt (De-novo-Synthese). Sie wird unter bestimmten Umgebungsbedingungen in Gang gesetzt, die weniger im Feuerraum als vielmehr in den Abhitzebereichen der Feuerungsanlagen gegeben sind. Die De-novo-Synthese wird heute allgemein als der wichtigste Reaktionsweg bei der thermischen Bildung von PCDD/F angesehen.

De-novo-Synthese. Die PCDD/F-Bildung durch De-novo-Synthese findet hauptsächlich als heterogene Gas-Feststoffreaktion auf der Flugasche statt. Dabei werden gasförmige Verbindungen von der Asche adsorbiert und reagieren zu PCDD/F. Voraussetzung für diese Reaktionen ist jedoch das Vorhandensein von partikulärem Kohlenstoff und einer Chlorquelle (s. S. 20). Die Bildung durch homogene Gasphasenreaktionen ist dabei von untergeordneter Bedeutung, wenngleich auf diesem Weg eine Vielzahl chlorierter Verbindungen oder auch unchlorierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane entstehen. Erst eine katalytisch wirkende Oberfläche, wie sie Flugaschen mit ihren zahlreichen mineralischen Verbindungen darstellen, bewirkt die Bildung von PCDD/F [42].

Der Aufbau von PCDD/F erfolgt bei der De-novo-Synthese in zwei Schritten: dem Aufbau der Kohlenstoff-Chlor-Verbindungen (C-Cl-Bindungen) und der Oxidation des Kohlenstoffanteils zu CO₂. Als Nebenprodukte entstehen dabei eine Vielzahl aromatischer Chlorverbindungen (z. B. Chlor-Phenole, -Benzole, -Biphenyle und PCDD/F), die aber in ihren Konzentrationen 1000- bis 10000fach niedriger als das CO₂ liegen [86]. Da die De-novo-

Synthese auch über die Bildung von Vorläufersubstanzen stattfinden kann, folgt daraus, daß beide Bildungswege nicht getrennt betrachtet werden dürfen [65]. Ebenso ist ein gemischter Aufbau aus Kohlenstoff und Präkursoren möglich [64, 87]. Einen Überblick über die Vielzahl der insgesamt möglichen Reaktionswege bei der thermischen Bildung von PCDD/F gibt Abbildung 4.

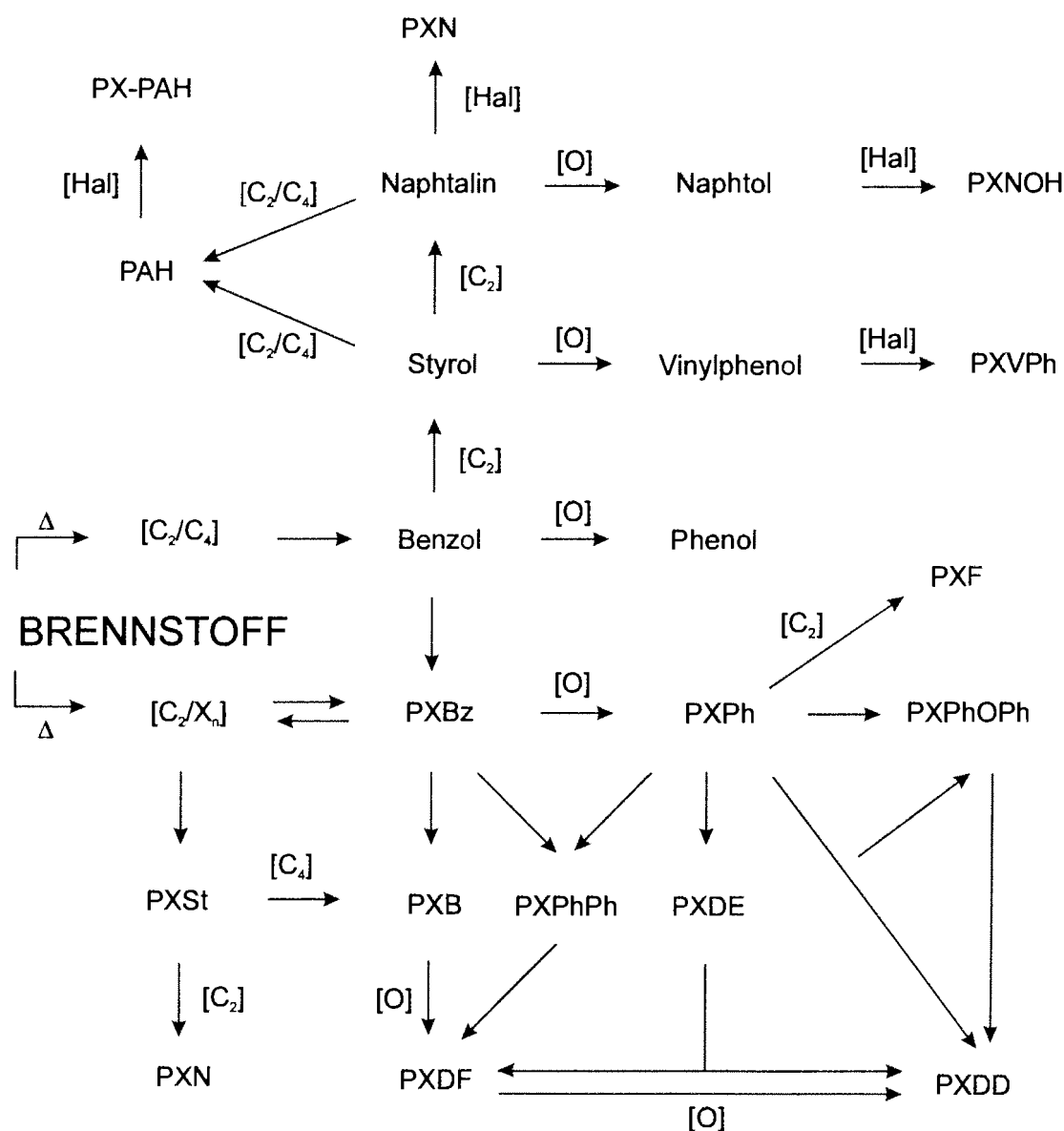


Abb. 4: Reaktionsnetz für die Bildung von aromatischen Verbindungen aus C_2/C_4 -, Phenyl-, Phenoxy-, Halogenphenyl-, Halogenphenoxy- und OH-Radikalen bei Pyrolyse- und Verbrennungsprozessen [7].

Verwendete Abkürzungen: Hal: Halogen; PXST: Polyhalogenierte Styrole; PXN: Polyhalogeniert Naphtaline; PXB: Polyhalogenierte Biphenyle; PXBz: Polyhalogenierte Benzole; PXPH: Polyhalogenierte Phenole; PXDD: Polyhalogenierte Dibenzodioxine; PX-PAH: Polyhalogenierte PAH; PXPhPh: Polyhalogenierte Phenylphenole; PXDE: Polyhalogenierte Diphenylether; PXF: Polyhalogenierte Benzofurane; PXPhOPh: Polychlorphenoxyphenole; PXVPh: Polyhalogenierte Vinylphenole; PXNOH: Polyhalogenierte Naphtole; PAH: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Einflußfaktoren. Die PCDD/F-Bildung unterliegt einer Reihe von Einflüssen. Die Bedeutung von Temperatur und Verweilzeit, der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Chlor, Schwefel und Kupfer sowie des Wasserdampfgehaltes im Abgas wird nachfolgend diskutiert.

Temperatur. Die PCDD/F-Bildung wird im hohen Maße von der Prozeßtemperatur beeinflusst (Abb. 5). Die typischen PCDD/F-Bildungstemperaturen bei der De-novo-Synthese liegen zwischen 250 °C und 350 °C [65]. Dabei entspricht der temperaturabhängige PCDD/F-Konzentrationsverlauf einer Sättigungskurve, die ihr Maximum bei etwa 300 °C hat [88, 98, 108]. Ursache für die Abnahme der PCDD/F-Bildung bei höheren Temperaturen ist eine verstärkte katalytische Dechlorierung, die mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt. Voraussetzung ist dabei, daß die Chlorbildung die limitierende Reaktion darstellt [46].

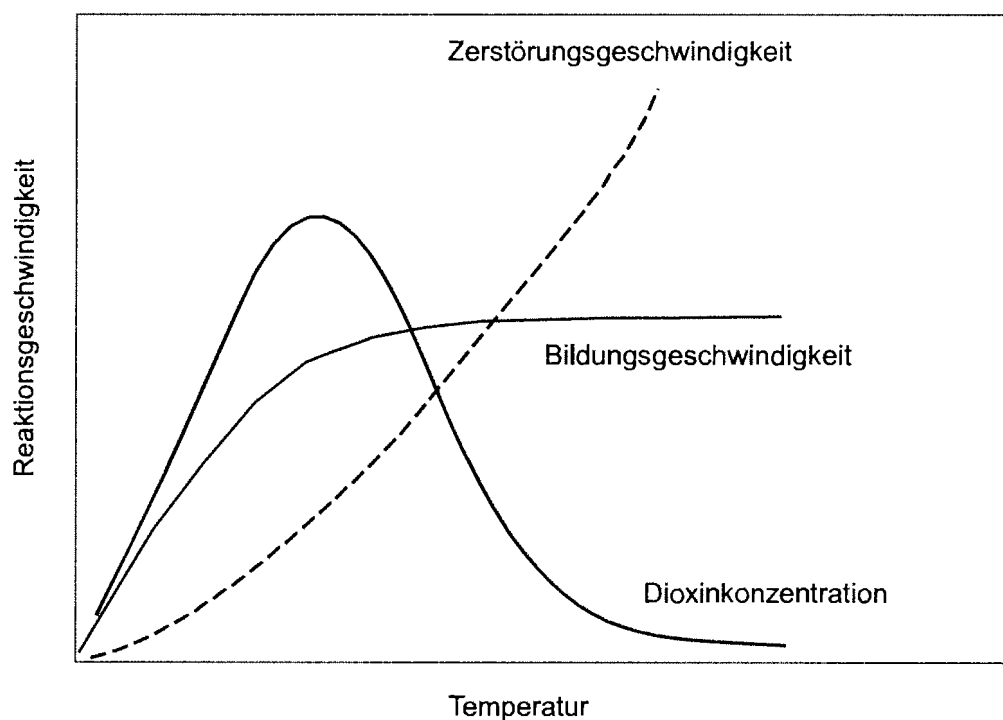


Abb. 5: Schematische Darstellung des temperaturabhängigen dualistischen Prinzips der Dioxinbildung und -zerstörung in Gegenwart von Sauerstoff [46].

Bei Temperaturen von ca. 850 °C sind PCDD/F fast vollständig thermisch zerstört (Abb. 6) [65]. Bei der PCDD/F-Bildung aus Vorläufersubstanzen (Präcursor) liegen die Bildungsbereiche und Maxima zum Teil deutlich höher als bei der De-novo-Synthese. In Laborversuchen lagen die Bildungstemperaturen bei Flugasche-katalysierten Reaktionen mit Toluol bei 300 °C, mit Phenolen bei 350 °C bis 450 °C, mit Propan bei 580 °C und mit Chlorbenzolen bei 600 °C bis 800 °C [1, 46, 72].

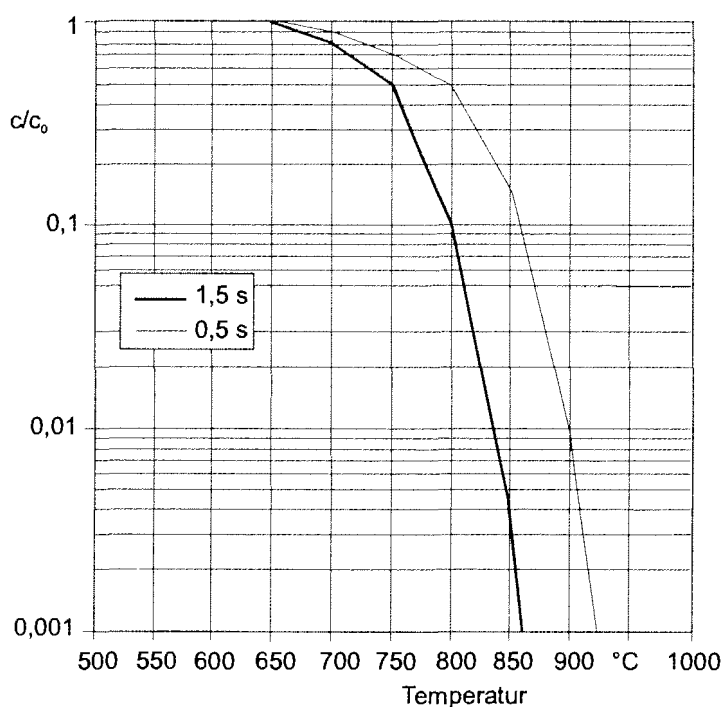


Abb. 6: Thermische Zersetzung von 1,2,3,4-Cl₄DD in Luft bei Verweilzeiten von 0,5 und 1,5 Sekunden bei verschiedenen Temperaturen (c/c_0 = relative Konzentration) [57].

Verweilzeit. Die Verweilzeit ist ebenfalls von großer Bedeutung für eine PCDD/F-Bildung. In Laborversuchen ist auf Flugaschen bei einer Wirktemperatur von 300 °C bereits nach einer Minute Reaktionsdauer eine erkennbare PCDD/F-Bildung festgestellt worden [14]. Der Endpunkt der Bildungsreaktionen bei dieser De-novo-Synthese wurde jedoch erst nach mehreren Stunden erreicht (Tab. 6) [88]. Dabei zeigte sich die Oxidation des Kohlenstoffs als die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion. In anderen Versuchen wurde außerdem eine Abnahme der PCDD/F-Konzentrationen bei Reaktionszeiten von 8 bzw. 22 Stunden festgestellt [73, 108]. Die PCDD/F-Bildung aus Vorläufersubstanzen läuft dagegen deutlich schneller ab. In der Literatur werden hier Reaktionszeiten von 0,5 bis 2 h angegeben [1].

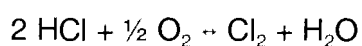
Tab. 6: Abhängigkeit der PCDD/F-Konzentration auf Flugasche von der Zeit [88].

Substanz	Zeit						
	0 s	15 s	30 s	60 s	120 s	240 s	360 s
PCDD [ng/kg TM]	<20	1700	2500	6100	7900	8800	11600
PCDF [ng/kg TM]	<20	2500	3500	7300	9600	9600	13000

Kohlenstoff. Kohlenstoff ist einer der vier atomaren Bausteine von PCDD/F. Eine Quelle für Kohlenstoff ist der in Stäuben (Flugaschen) vorhandene Ruß, in dessen gegeneinander verschobenen oder verformten Graphitschichten bereits aromatische Strukturen vorhanden sind [65]. Bei der thermischen Behandlung kohlenstoffhaltiger Aschen wird der Großteil zu CO₂ oxidiert. Nur ein Bruchteil davon reagiert zu chlorierten aromatischen Verbindungen, darunter PCDD/F [1, 87]. Eine Vielzahl aromatischer und aliphatischer organischer Verbindungen, wie Ethylen und Acetylen oder Benzole und Phenole, die sich im Abgas befinden, stellen eine weitere Kohlenstoffquelle dar. Vor allem polychlorierte Benzole und Phenole sind wegen ihrer hohen Stabilität in relevanten Mengen vorhanden. Sie werden aufgrund der großen Oberfläche des auf der Asche befindlichen Kohlenstoffes von diesem adsorbiert und reagieren anschließend zu PCDD/F [1, 7, 41, 57, 108]. Eine PCDD/F-Bildung mit Kohlenstoffatomen aus beiden hier genannten Quellen ist zudem in Versuchen nachgewiesen worden [64].

Sauerstoff. Ein weiterer atomarer Baustein von PCDD/F ist der Sauerstoff. Er stammt entweder aus der Gasphase oder aus der Aschematrix [77]. Er spielt ebenfalls eine bedeutende Rolle bei der PCDD/F-Bildung [107]. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im Abgas nimmt die PCDD/F-Fracht exponentiell zu. Dieser Effekt kehrt sich jedoch um, sobald das Gleichgewicht zwischen Auf- und Abbaureaktionen zugunsten der PCDD/F-Zerstörung umschlägt [3, 108]. HAGENMEIER et al. 1987 [44] zeigte, daß bei Abwesenheit von Sauerstoff und Anwesenheit von Kupfer eine vollständige Dechlorierung der PCDD/F stattfindet.

Chlor, Schwefel, Kupfer und Eisen. Primäre Chlorquellen bei der thermischen PCDD/F-Bildung sind die organischen und anorganischen Chlorverbindungen in den Brennstoffen. Chlorierte Aromaten und kleinere aliphatische Verbindungen wirken dabei nicht nur als Chlordonatoren, sondern auch als Kohlenstoffquelle. Bei den anorganischen Chlorverbindungen besteht die Möglichkeit, daß sie je nach Bindungsart, z.B. als CuCl oder als CuCl₂, direkter Chlorlieferant für die PCDD/F-Bildungsreaktionen sind. Der Großteil der Chlorverbindungen wird jedoch während der Verbrennung zu Chlorwasserstoffsäure (HCl) konvertiert. Da die Chlorradikale der Chlorwasserstoffsäure im Rahmen der unvollständigen Verbrennung das eigentliche Chlorierungsmittel zur PCDD/F-Bildung darstellen, müssen sie wieder freigesetzt werden [2]. Nach heutigem Kenntnisstand gilt als gesichert, daß eine solche Mobilisierung der Chlorradikale durch Prozesse der heterogenen Katalyse auf der Partikelphase des Gas-Flugaschengemisches im Abgas hervorgerufen werden. Die bekannteste Reaktion ist hierbei das Deacon-Gleichgewicht für die Freisetzung von elementarem Chlor unter Katalyse von Cu(I)- oder Cu(II)-chlorid [40, 42, 44]:



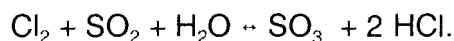
Die Katalyse und Bereitstellung von Chlorradikalen können außer vom Deacon-Gleichgewicht ganz oder teilweise auch durch das $\text{Fe(II)Cl}_3/\text{Fe(III)Cl}_3$ -Gleichgewicht übernommen werden [7].

Kupfer- und Eisenchloride haben allgemein eine wichtige Rolle bei der Bildung von PCDD/F. Sie dienen nicht nur als Chlorquelle und Katalysator des Deacon- und $\text{Fe(II)Cl}_3/\text{Fe(III)Cl}_3$ -Gleichgewichtes. Insbesondere die Cu^{2+} -Ionen katalysieren auch die Bildung von C-Cl-Bindungen und die Oxidation des Kohlenstoffes [2, 7, 42, 108]. Einen hohen katalytischen Effekt erzielen dabei die CuCl_2 -Verbindungen mit KCl (Tab. 7) [1, 88, 108].

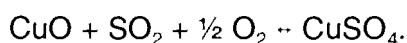
Tab. 7: Einfluß von Katalysatoren auf die Oxidationstemperatur (ϑ_{Ox}) von Kohlenstoff [88].

Substanz	Kohlenstoff	Fe_2O_3	CuO	Cu	CuCl_2	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$
ϑ_{Ox} [°C]	500	533	508	467	411	308

Im Gegensatz zu Kupfer und Eisen bewirkt Schwefel eine Minderung der PCDD/F-Bildung. Er bindet zum einen als SO_2 in einer Konkurrenzreaktion das elementare Chlor, wobei SO_3 in einer Folgereaktion zu Chlorschwefelsäure reagiert [7]:



Der Schwefel verändert aber auch die chemische Form des auf CuO -Verbindungen basierenden Katalysators des Deacon-Prozesses [7]:



Einige Forschungsarbeiten belegen die PCDD/F-mindernde Wirkung von Schwefel schon ab einem Cl/S-Verhältnis von 1/1 im Brennstoff und gehen davon aus, daß bei einem Cl/S-Verhältnis ab 0,1 die Chlorierung von Aromaten unterbunden wird [40, 41, 46].

Wasserdampfgehalt im Abgas. Nach VOGG et al. 1987 [107] kann ein höherer Wasserdampfgehalt im Abgas die PCDD/F-Gehalte erhöhen. LENOIR et al. 1991 [66] konnte in seinen Untersuchungen keinen Einfluß des Wasserdampfgehaltes nachweisen. ADDINK 1995 [1] zeigte in seinen Untersuchungen, daß Wasserdampf als zusätzliche Wasserstoffquelle einen Einfluß auf den Chlorierungsgrad der PCDD/F hat.

2.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

2.3.1 Molekülstrukturen und stoffliche Eigenschaften

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind zyklische organische Verbindungen mit ebener Ringstruktur und der energetisch günstigen Konfiguration von $4n + 2\pi$ Elektronen (Hückel-Regel) in zyklischer Konjugation. Sie bestehen aus mindestens zwei Benzolringen, die gerade oder gewinkelt miteinander verbunden sind. Dabei ist das Naphthalin der einfachste Vertreter der PAK (Abb. 7a). Die Gesamtheit der PAK kann in alternierende und nicht-alternierende Systeme unterteilt werden. Bei alternierenden Systemen lassen sich jeweils drei Kohlenstoffatome in den Ringen zu "Sternen" anordnen, so daß abwechselnd "Sternatome" auf "Nicht-Sternatome" folgen (Abb. 7b). Der aromatische Charakter der Verbindungen zeigt sich in einer relativ hohen Stabilität, die bei chemischen Reaktionen zu einer bevorzugten Substitution ringgebundener Wasserstoffatome führt. Die Bindungsverhältnisse im Kohlenstoffring bleiben dabei erhalten [82, 113].

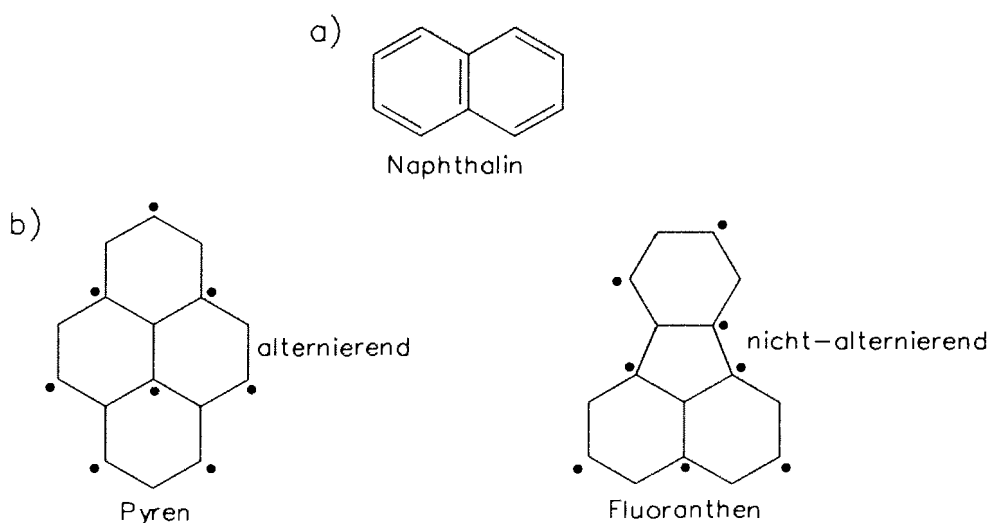


Abb. 7: Strukturformeln von ausgewählten PAK. - Oben: Naphthalin (a); Unten: Pyren und Fluoranthen (b).

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind chemisch beständig, brennbar und schlecht wasserlöslich. Sie sind bei Umgebungsbedingungen feste, farblose und kristalline Substanzen. Abgesehen von zweikernigen Molekülen wie Naphthalin, ist ihre Verbreitung aufgrund der geringen Flüchtigkeit stark an das Vorkommen von Partikeln wie Staub, Ruß oder Pollen gekoppelt. Einen Überblick über die Schmelz- und Siedepunkte und über das Molekulargewicht ausgewählter PAK gibt Tabelle 8.

Tab. 8: Stoffliche und toxikologische Eigenschaften von 16 ausgewählten PAK. - Angegeben sind die zur Ermittlung des Summenwertes nach U.S. EPA berücksichtigten Einzelverbindungen [12, 69].

Einzelverbindung	Molekulargewicht	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt (Sublimation) [°C]	Kanzero- genität
Naphthalin	128,19	81	218	+
Acenaphthylen	152,21	93	270	0
Acenaphthen	154,21	96	279	0
Fluoren	166,23	117	296	0
Phenanthren	178,24	101	338	0
Anthracen	178,24	216	340	+
Fluoranthren	202,26	111	383	0
Pyren	202,26	156	393	0
Benzo(a)anthracen	228,30	162	435	+
Chrysen	228,30	256	441	+
Benzo(b)fluoranthren	252,32	168	481	+
Benzo(k)fluoranthren	252,32	217	481	+
Benzo(a)pyren	252,32	177	496	+
Indeno(1,2,3-cd)pyren	276,34	k.A.	k.A.	+
Dibenzo(a,h)anthracen	278,36	k.A.	k.A.	+
Benzo(g,h,i)perylene	276,34	278	542	+

0 nicht kanzerogene Einzelverbindung, + kanzerogene Einzelverbindung

Einstufung nach U.S. EPA (US-Behörde für Umweltschutz, Environmental Protection Agency)

Bis heute konnten über 500 verschiedene PAK analytisch nachgewiesen werden [69]. Dabei liegt jedoch die Zahl der PAK-Einzelverbindungen, die unter Berücksichtigung sämtlicher Isomere der unsubstituierten PAK gebildet werden können, deutlich höher (Tab. 9).

Tab. 9: Anzahl der PAK-Isomeren bei unterschiedlicher Zahl an Benzolringen [113].

Anzahl der Benzolringe	kata-anellierte PAK	peri-kondensierte PAK	Summe der Isomeren
1	1	0	1
2	1	0	1
3	2	1	3
4	5	2	7
5	12	10	22
6	37	45	82
7	123	210	333
8	446	1002	1448

kata-anelliert: zwei benachbarte Benzolringe benutzen zwei nebeneinander liegende C-Atome
peri-kondensiert: Benzolringe mit einzelnen oder mehreren gemeinsamen C-Atomen

2.3.2 Toxikologische Eigenschaften

Die PAK werden durch im Körper ablaufende Stoffwechselvorgänge 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 können. In einem Mehrstufenmodell der Krebsbildung haben PAK die Bedeutung von Initiatoren. Bisher wurden 40 PAK als öko- und humantoxikologisch relevant eingestuft, wobei der eindeutige Nachweis der kanzerogenen Wirkung für viele Einzelverbindungen noch aussteht [69].

Zu den stark kanzerogenen Stoffen zählen u.a.

- 7,12-Dimethyl-benzo(a)anthracen
- Benzo(a)pyren
- Dibenzo(a,i)pyren
- Dibenzo(a,i)acridin
- 3-Methylcholanthren
- Dibenzo(a,h)pyren
- Benzo(b)fluoranthren.

Ihre kanzerogene Wirkung wurde bereits im Tierversuch nachgewiesen (vgl. Tab. 8) [82].

2.3.3 Bildung bei Verbrennungsprozessen

PAK entstehen bei jeder thermischen Nutzung organischer Ausgangsstoffe, so auch bei der Zersetzung von Kohle, Mineralöl und Biomasse. Sie entstehen nicht nur bei der Pyrolyse oder einer unvollständigen Verbrennung, sondern auch bei Inkohlungsprozessen. Ebenso wurden PAK bei der Biosynthese in Pflanzen und Mikroorganismen nachgewiesen [13, 69]. In Lebensmitteln kommen PAK nur als Verunreinigungen vor. Sie entstehen aber unter bestimmten Bedingungen auch beim Rösten, Braten, Backen, Frittieren oder Räuchern [12, 69].

Bei der pyrolytischen Bildung von PAK aus organischem Material wird in Modellvorstellungen von kleinen ungesättigten Kohlenwasserstoff-Radikalen ausgegangen, die sich über aromatische Strukturen zu PAK-Systemen verbinden. Ein möglicher Bildungsweg von Benz(a)pyren, einem der bekanntesten kanzerogenen PAK, ist in Abbildung 8 dargestellt. Eine schrittweise Anlagerung von Kohlenwasserstoffradikalen kann unter bestimmten Bedingungen zu Ringschlüssen (Bildungsschritte 1 bis 4) führen, wobei aromatische Strukturen (Bildungsschritte 3 bis 5) gebildet werden, aus denen dann entsprechende PAK-Strukturen entstehen (Bildungsschritte 6 und 7). Die Synthesereaktionen laufen in der Pyrolysezone, aber auch in heißen sauerstoffarmen Bereichen der Flamme ab. Unter diesen Reaktionsbedingungen entstehen eine Vielzahl verschiedener PAK als kurzlebige Zwischenstufen, wobei sie in dieser Form aber kaum in die Umwelt gelangen, da der Großteil in nachfolgenden Reaktionen in stabilere Verbindungen übergeht. Die emittierte Menge an PAK hängt daher von der Differenz der absolut gebildeten und der in der Flamme aufoxidierten Menge ab. Darüber hinaus kann die PAK-Synthese bei unvollständiger Verbrennung begünstigt werden, wenn im Brennstoff höhere Anteile entsprechender Ausgangsstrukturen vorhanden sind, wie z.B. PAK in Kohle und Lignin im Holz [70].

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 [97].

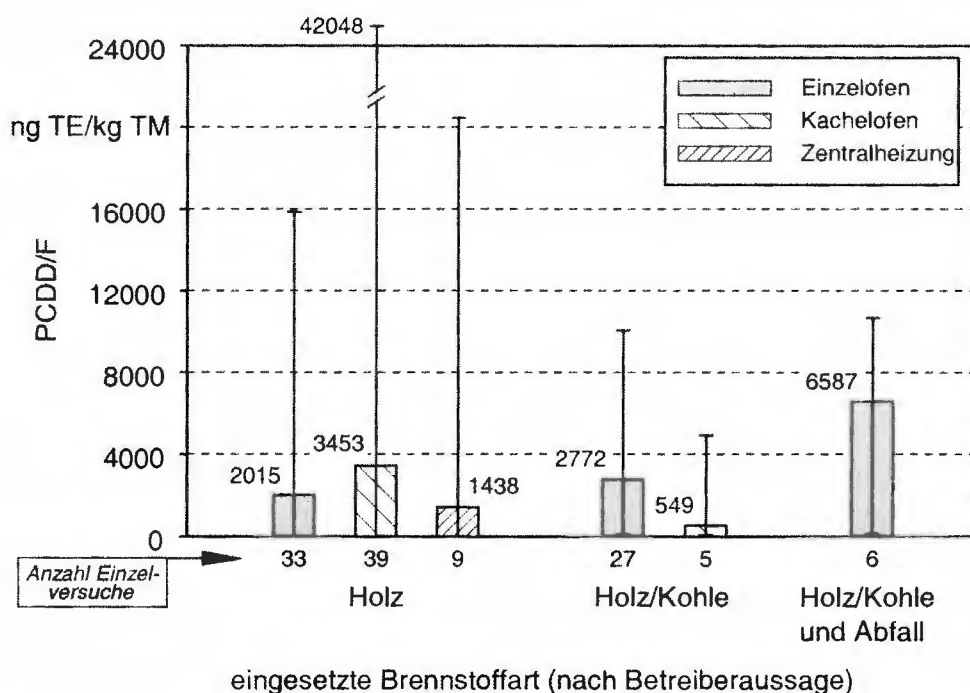


Abb. 9: PCDD/F-Konzentrationen im Kaminruß von unterschiedlichen Hausbrandfeuerungen bei Verwendung verschiedener Brennstoffe. - Ergebnisse eines bayernweiten Untersuchungsprogramms von 1994 [33].

Die PCDD/F-Gehalte der im Feuerraum und Wärmetauscher anfallenden Aschen wurden bisher nur in wenigen Einzelfällen bestimmt. In den Untersuchungen von MAIR et al. 1996 [68] wurde eine Ascheprobe aus dem Feuerraum eines Kachelofen-Heizeinsatzes analysiert. Ihre PCDD/F-Konzentration lag bei 18 ng TE/kg TM.

Im Zuge der systematischen Erfassung von Dioxinemittenten wurden in den letzten Jahren vor allem die PCDD/F-Gehalte der Abgase von Holzfeuerungen untersucht (BAUMBACH et al. 1997 [8], BRÖKER et al. 1992 [16], ERKEN et al. 1996 [35], HASLER et al. 1993 [50], MAIR et al. 1996 [68], MARUTZKY 1991 [70], OBERNBERGER 1997 [76], SALTHAMMER et al. 1994 [83], STRECKER 1994 [89], WILKEN 1993 [110], WURST et al. 1991 [112]). Dabei wurden Messungen an einer Vielzahl von Feuerungstypen in unterschiedlichen Leistungsklassen (häuslicher, gewerblicher und industrieller Bereich) durchgeführt. Die in diesen Feuerungen eingesetzten Brennstoffe umfaßten neben naturbelassenen Hölzern auch Alt- und Restholzsortimente in großem Umfang. Einen Überblick über diese Untersuchungen gibt Tabelle 10, wobei nur die Ergebnisse genannt werden, die mit den vom Gesetzgeber erlaubten naturbelassenen Hölzern zustande kamen.

Tab. 10: Zusammenstellung von PCDD/F-Emissionen aus früheren Meßprogrammen an handbeschickten Hausbrandfeuerungen. - Brennstoff: naturbelassenes Holz. Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

Feuerungstyp	Brennstoff	Heizlast	AZ ¹⁾	λ	CO ₂	CO	PCDD/F	Literatur
				[-]	[%]	[mg/Nm³]	[pg TE/Nm³]	
Einzelfeuerstätten (6 bis 10 kW Nennwärmeleistung)								
Heizkamin, offen	Buche ²⁾	k.A.	1	13	k.A.	6300	64	HASLER et al. 1993 [50]
Heizkamin, geschlossen	Buche ²⁾	k.A.	1	3,3	k.A.	3700	104	
Offener Kamin	Buche ²⁾	k.A.	3	50!	k.A.	n.b.	13⁵⁾/72⁶⁾	BRÖKER et al. 1992 [16]
Kaminofen	Buche ²⁾	100	2	k.A.	11	5538	35	ERKEN et al. 1996 [35]
Kaminofen	Buche ²⁾	50	2	k.A.	7,4	6762	6	
Dauerbrandofen	Buche ²⁾	100	2	k.A.	8,2	3524	42	
Dauerbrandofen	Buche ²⁾	50	2	k.A.	7,4	6944	22	
Dauerbrand-Heizeinsatz	Buche ²⁾	100	2	k.A.	9,4	3062	29	
Dauerbrand-Heizeinsatz	Buche ²⁾	50	2	k.A.	7,8	7247	14	
Dauerbrand-Heizeinsatz	Fichte ²⁾	100	3	k.A.	6,7	2569	62	MAIR et al. 1996 [68]
Zentralheizungsanlagen (35 bis 50 kW Nennwärmeleistung)								
Kombibrand-kessel ⁴⁾	Buche ²⁾	100	2	k.A.	9,3	398	26	ERKEN et al. 1996 [35]
Kombibrand-kessel ⁴⁾	Buche ²⁾	50	2	k.A.	8,2	645	17	
Stückholzkessel	Buche ²⁾	k.A.	k.A.	1,4	k.A.	10200	34	HASLER et al. 1993 [50]
Stückholzkessel	Buche ²⁾	k.A.	k.A.	1,7	k.A.	560	19	
Kombibrand-kessel ⁴⁾	Buche ²⁾	40	3	8,2	k.A.	k.A.	64	BRÖKER et al. 1992 [16]
Stückholzkessel	Holz ³⁾	k.A.	3	k.A.	9,7	3036	60	BAUMBACH et al. 1997 [8]

k.A. keine Angabe

¹⁾ Anzahl Verbrennungsversuche

²⁾ lufttrockenes Scheitholz

³⁾ lufttrockene Pellets und Stückholz

⁴⁾ für den Einsatz von Kohlen- und Holzbrennstoffe geeignet

⁵⁾ ohne Nachweisgrenze

⁶⁾ mit Nachweisgrenze

In den Untersuchungen von ERKEN et al. 1996 [35] wiesen die gemessenen PCDD/F-Emissionen eine deutliche Lastabhängigkeit auf. Mit zunehmender Heizlast von 50 auf 100 % der Nennwärmeleistung stiegen die PCDD/F-Konzentrationen im Abgas um das 1,5fache bis 6fache an.

PAK. Die Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Holzverbrennung in Hausbrandfeuerungen wurde bisher kaum untersucht. Die wenigen in der Literatur angegebenen Emissionswerte können für eine vergleichende Betrachtung nicht herangezogen werden, da die Anzahl der zur Berechnung des Summenwertes zugrundegelegten Einzelverbindungen unterschiedlich sind (Nussbaumer 1988 [74], Marutzky 1991 [70], Struschka 1993 [97]).

In den Untersuchungen von MAIR et al. 1996 [68] wurden zwei PAK-Messungen an einem Kachelofen-Heizeinsatz durchgeführt. Obwohl die CO-Emissionen bei beiden Messungen vergleichbar waren (ca. 3000 mg/Nm³ bei 13 Vol.-% O₂), wurden erhebliche Unterschiede in den PAK-Konzentrationen festgestellt. Die Summenwerte von 16 Einzelverbindungen nach EPA lagen bei 18 000 µg/Nm³ bzw. 3775 µg/Nm³.

3 Material und Methoden

3.1 Aufbau des Feuerungsprüfstandes

Für die Meßaufgabe wurde ein spezieller Versuchsaufbau auf dem Feuerungsprüfstand der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik errichtet. Ebenso wurde die bestehende Meßausrüstung erweitert. Insgesamt wurden folgende Meßgrößen im Abgas erfaßt:

- PCDD/F, PAK, HCl und Staub
- CO_2 , O_2 , CO , C_nH_m , NO_x und H_2O
- Temperatur, Druck und Geschwindigkeit.

Im folgenden wird eine kurze Darstellung des eingesetzten Versuchsaufbaus, der verwendeten Meß- und Analysenverfahren sowie der zur Verfügung gestandenen Gerätetechnik wiedergegeben. Eine ausführliche Beschreibung findet sich im Materialband des Abschlußberichtes.

3.1.1 Feuerung und Abgasführung

Abbildung 10 zeigt die räumliche Anordnung von Feuerungsanlage und Abgasführung im Prüfstand. Die Abgasmeßstrecke beginnt am Abgasstutzen der Feuerungsanlage und ist bis zu den Meßstellen für Temperatur und Unterdruck nach den technischen Anforderungen von DIN 4702 Teil 2 (Regeln für die heiztechnische Prüfung) ausgeführt [30]. In den folgenden Teilstücken der Abgasmeßstrecke bewirkt eine Reduzierung des Strömungsquerschnitts die Anhebung der Gasgeschwindigkeit. Eine kontinuierliche Geschwindigkeits-erfassung über die Messung des Differenzdruckes ist damit auch bei Wärmeleistungen von weniger als 8 kW möglich. Der Meßstutzen hierfür befindet sich ebenso wie die Meßstutzen zur Entnahme des Probengases im schräg ausgeführten Teilstück der Abgasmeßstrecke. Aufgrund der Länge dieses Teilstückes ergab sich die schräge Abgasführung als Kompromißlösung zwischen der empfohlenen vertikalen Führung bei der Partikelprobenahme und der geringen Raumhöhe. Nach der Meßstrecke strömt das Abgas in einen isolierten Edelstahlkamin und wird von einer Absaugeinrichtung, bestehend aus einer höhenverstellbaren Haube und einem aufgesetzten drehzahlgeregelten Rauchabzuggebläse, an die Umgebung abgeführt. Mit dieser Einrichtung können die erforderlichen Zugverhältnisse im Kamin beliebig eingestellt werden. Ein Naturzugbetrieb der Feuerungsanlagen, bei dem die Absaugeinrichtung lediglich als Strömungssicherung dient und somit nicht auf den Unterdruck in der Abgasmeßstrecke wirkt, ist ebenso möglich.

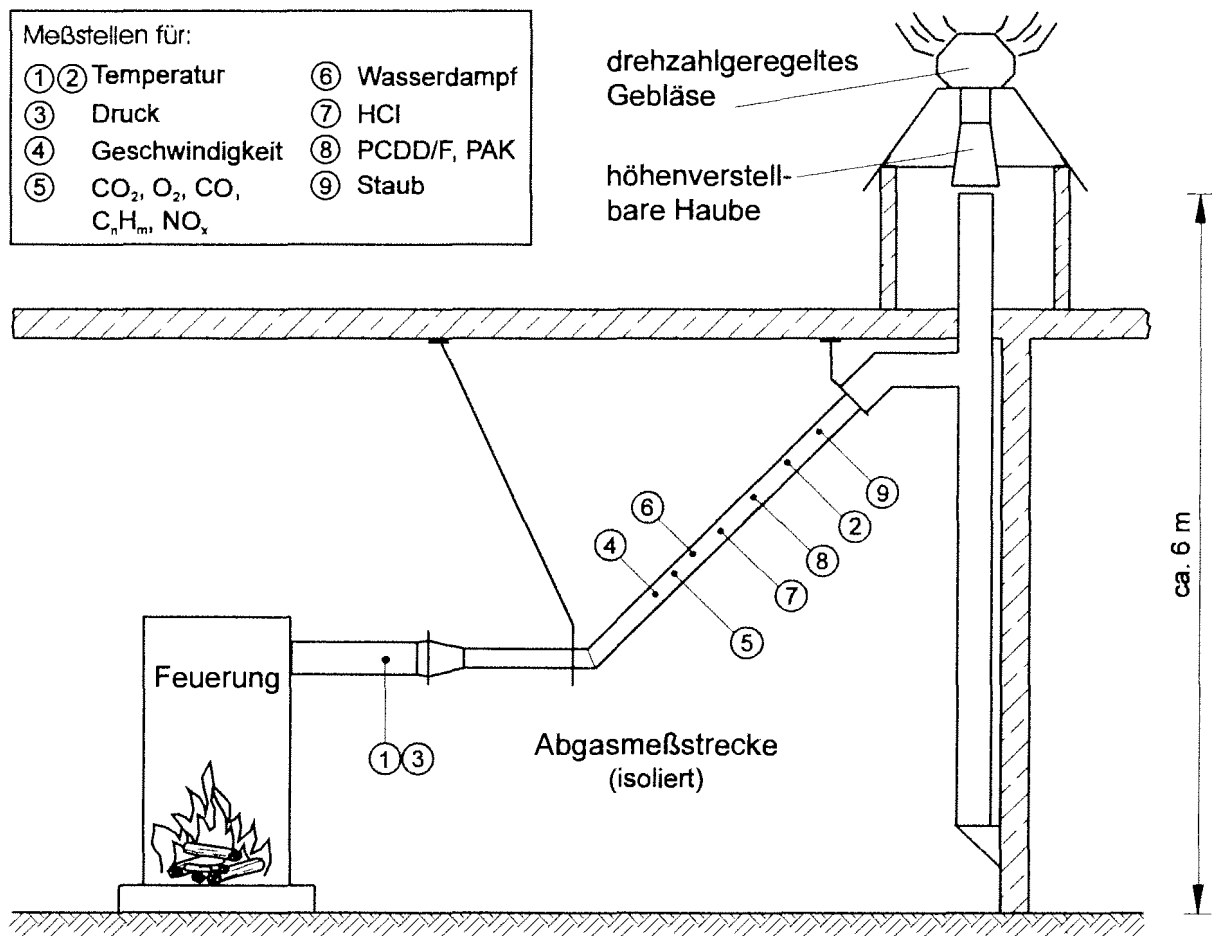


Abb. 10: Räumliche Anordnung von Feuerungsanlage und Abgasführung.

Die Feuerungsanlagen wurden nach den Montagerichtlinien der Hersteller installiert und in Betrieb genommen. Bei Anlagen mit Wasser als Wärmeträgermedium wurde die anfallende Wärme in einem Kühlwasserkreislauf abgeführt. Dieser ermöglichte auch die direkte Erfassung der abgegebenen Wärmeleistung. Das System entsprach dem in DIN 4702 Teil 2 vorgestellten "Kreislauf mit Kurzschlußstrecke" [30].

3.1.2 Meßgeräte und Meßverfahren

Einen Überblick über den Aufbau der gesamten Meßausrüstung am Versuchsstand gibt Abbildung 11.

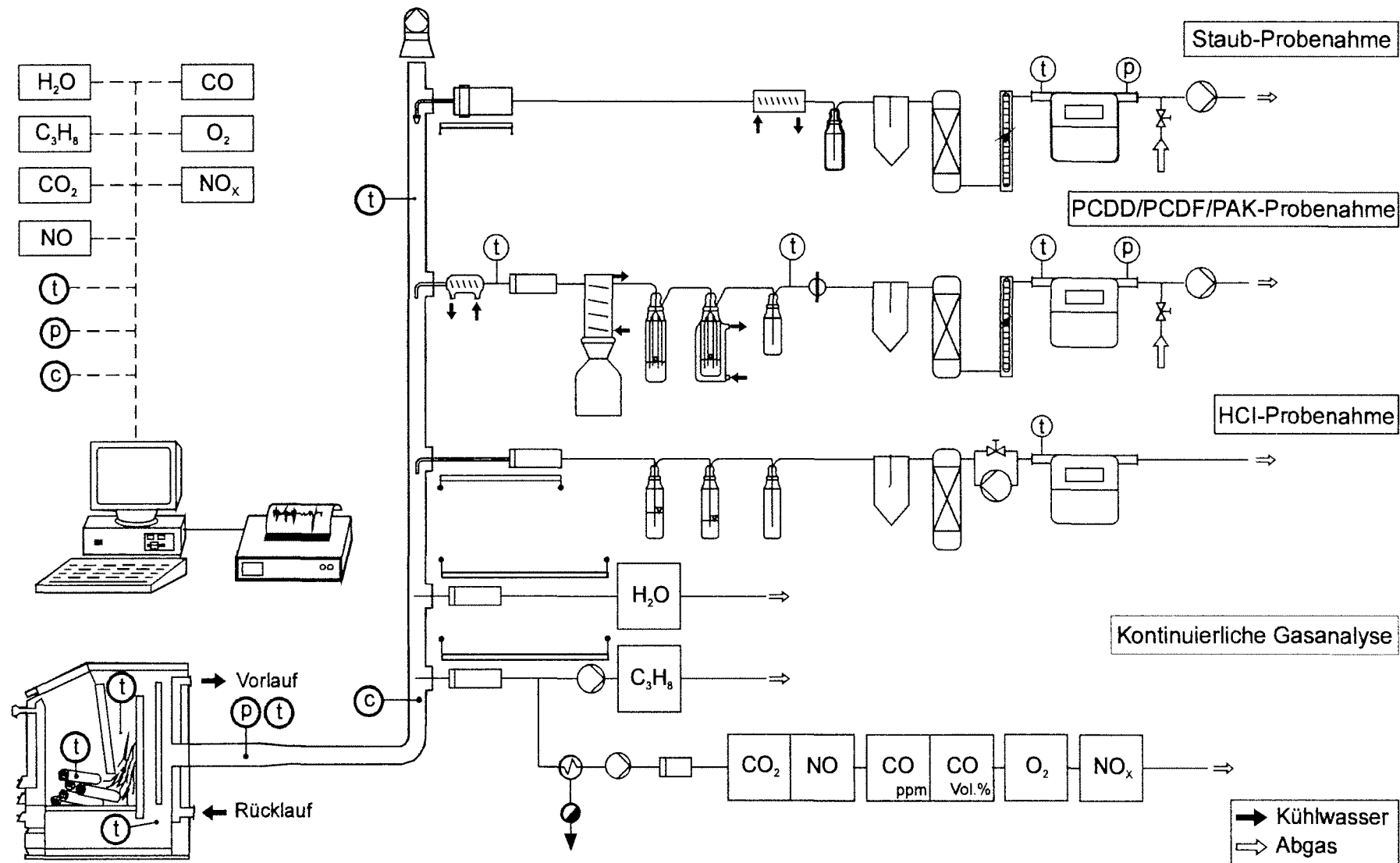


Abb. 11: Schematische Darstellung des Meßgeräteaufbaus im Feuerungsprüfstand.

Für die Abgasuntersuchungen wurden repräsentative Teilgasströme aus dem Hauptgasvolumenstrom im Kamin abgeführt (Teilstrommethode). Die Bestimmung der Abgasbestandteile PCDD/F, PAK, HCl und Staub erfolgte hierbei diskontinuierlich mittels anreichernder Abgasprobenahme und späterer Laboranalyse. Die Abgasbestandteile CO_2 , O_2 , CO , C_nH_m , NO_x und H_2O wurden dagegen während des Versuches kontinuierlich im Teilgasvolumenstrom analysiert (extraktive Probenahme). Sämtliche zum Einsatz gekommenen Meßverfahren sind standardisierte Verfahren und in DIN-Normen und VDI-Richtlinien dokumentiert.

PCDD/F und PAK. Die Probenahme erfolgte nach der Filter/Kühler-Methode gemäß VDI-Richtlinie 3499 Blatt 2 [105] mit einer modifizierten Apparatur¹⁾ (Abb. 12). Die angewandte Methode ermöglichte eine Erfassung der in der Gasphase vorliegenden und der partikelgebundenen PCDD/F und PAK.

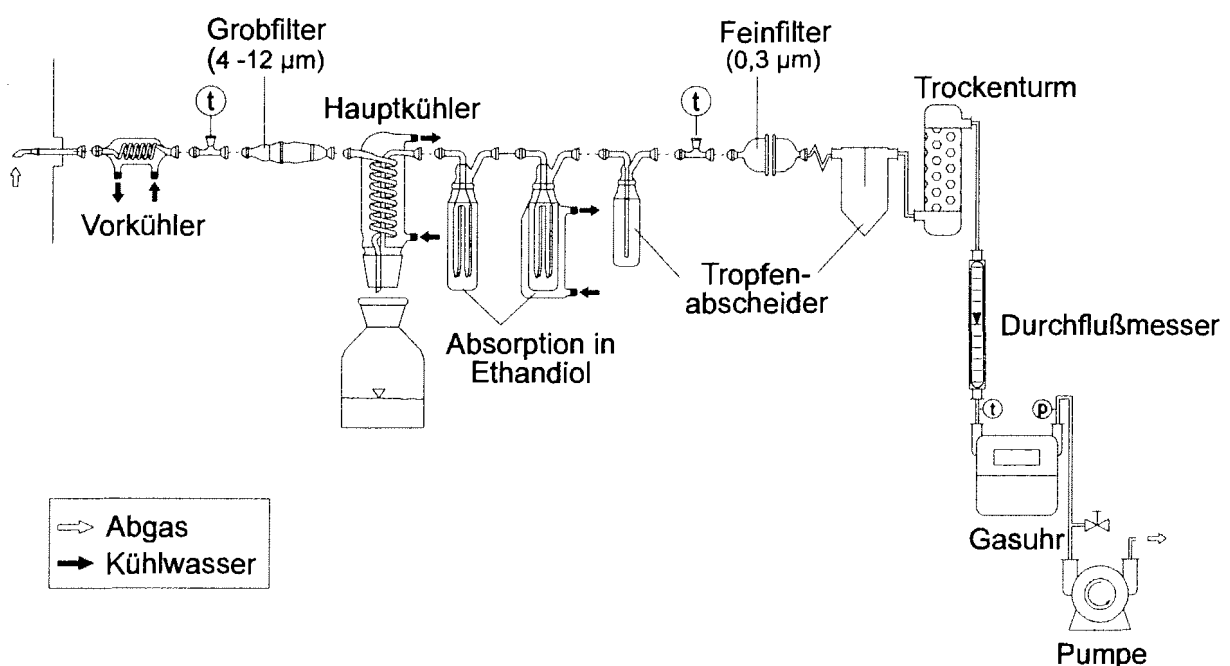


Abb. 12: Schematische Darstellung der Probenahmeapparatur zur Ermittlung der PCDD/F- und PAK-Emissionen; Filter-Kühler-Methode.

Ein unverdünnter Teilabgasstrom wird nach VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 [102] unter isokinetischen Bedingungen über einen Vorkühler und einer mit Quarzwatte gestopften Hülse (Partikelfilter, mittlerer Faserdurchmesser 4-12 µm) angesaugt. Das Meßgas wird anschließend einem Hochleistungskühler zur Kondensatabscheidung zugeführt. Nachge-

¹⁾ Modifikation nach TÜV Ecoplan Umwelt GmbH, München (ehemals A.M.U. TÜV GmbH)

schaltet befindet sich eine Sorptionseinheit, bestehend aus zwei mit Ethandiol gefüllten Impingerflaschen (je 150 ml), von denen die letzte zusätzlich gekühlt wird. Mitgerissene Tröpfchen aus den Impingern werden in einem Tropfenabscheider zurückgehalten. Das Meßgas wird schließlich einem Quarzfaserplanfilter (mittlere Porengröße 0,3 µm) zugeführt, der ein Entweichen von Feinpartikeln verhindert. Sämtliche Oberflächen, mit denen das Meßgas in Berührung kommen kann, bestehen aus Glas. Nach dem Planfilter gelangt das Meßgas in die Absaugapparatur. Diese besteht aus einer Einheit zur Gastrocknung, den Meßgeräten zur Ermittlung des Volumenstromes sowie des Gaszustandes und einer Saugpumpe. Eine optische Durchflußanzeige dient hierbei der Kontrolle zwischen dem einzustellenden Durchfluß-Sollwert und dem Durchfluß-Istwert.

Die Veränderungen der Zusammensetzung, der Temperatur und der Geschwindigkeit des Abgases innerhalb einer Abbrandperiode und die Zunahme des Strömungswiderstandes in der Probenahmeapparatur erschwerten die Einhaltung der isokinetischen Absaugbedingungen erheblich. Um den Meßfehler minimal zu halten, war die Absauggeschwindigkeit bis zu 10 % überkinetisch (vgl. [60]). Der Probengasdurchsatz lag je nach Feuerungsanlage in einem Bereich von 1,2 bis 2 Nm³/h. Das insgesamt abgesaugte Abgasvolumen betrug 4 bis 6 Nm³ bei den Einzelfeuerstätten und 6 bis 13 Nm³ bei den Heizkesseln.

Die in der VDI-Richtlinie 3499 Blatt 2 [105] empfohlenen Gastemperaturen vor dem Quarzwattfilter (80-100 °C) und nach der letzten Kühlstufe (3-30 °C) wurden eingehalten. Zur Überprüfung der Probenahme waren die eingesetzten Quarzwattfilter mit ¹³C-markierten Standards dotiert (s. Anhang A).

Nach jeder Probenahme wurden sämtliche gasberührten Glasoberflächen unter Rückfluß mit Aceton und anschließend Toluol bei zweifacher Wiederholung gereinigt. Das Kondensat, die Absorptionslösung und die Toluol-/Aceton-Spüllösungen wurden vereinigt und mit den beiden beladenen Partikelfiltern der Analyse zugeführt (vgl. Kap. 3.2.1). Der PCDD/F- und PAK-Rückstand in den nicht ablösbaren Staubablagerungen im Sondenrohr und Vorkühler wurde in Vorversuchen mit ca. 3 % vom Absolutwert der gesamten Abgasprobe bestimmt.

Zu Beginn jeder Versuchsvariante stand eine im Analysenlabor "ausgekochte" Glasapparatur zur Verfügung. Alle aufeinanderfolgenden Verbrennungsversuche zu einer Variante wurden mit der ausgespülten Apparatur durchgeführt.

Chlorwasserstoff. Die Abgasprobenahme wurde nach dem in VDI-Richtlinie 3480 Blatt 1 [106] beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dieses ist grundsätzlich zur stichprobenartigen Ermittlung der Chlorwasserstoff-Konzentration in Abgasen, die chloridhaltige Partikel in nur geringen Anteilen enthalten, geeignet. Es werden jedoch anorganische und organische 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. Mitgerissene Tröpfchen werden in einem nachgeschalteten Tropfenfänger zurückgehalten. Zur Abscheidung von Partikeln ist zwischen der Entnahmesonde und der Absorptionseinheit ein beheiztes 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 der Absaugapparatur, bestehend aus der Gastrocknungseinheit, einer gasdichten Saugpumpe und einem Gasvolumenzähler mit Thermometer, zugeführt. Da das Meßgas quasi drucklos gegen Atmosphärendruck durch den Gasvolumenzähler strömt, ist zur Umrechnung des abgesaugten Gasvolumens auf Normbedingungen lediglich die Meßgastemperatur erforderlich.

Als Sorptionsmittel wurde bei den Verbrennungsversuchen mit chlorarmen Brennstoffen (Chlorgehalt < 50 mg/kg TM) demineralisiertes Wasser verwendet. Bei den Versuchen mit chlorreicheren Brennstoffen wurde 0,1 molare NaOH-Lösung eingesetzt. Nach der Probenahme wurden die in den Waschflaschen befindlichen Absorptionslösungen und die im Tropfenfänger angefallene Flüssigkeit vereinigt und zusammen mit den „Blindproben“ der Absorptionsflüssigkeit der Analyse zugeführt (vgl. Kap. 3.2.1).

Der Probengasdurchsatz lag je nach Feuerungsanlage in einem Bereich von 0,3 bis 0,6 Nm³/h. Das insgesamt abgesaugte Abgasvolumen betrug 0,5 bis ca. 1 Nm³.

Staubgehalt. Die Erfassung des Staubgehaltes erfolgte nach dem in den VDI-Richtlinien 2066 Blatt 1 und 3 [102, 104] vorgestellten Meßverfahren mit einem Filterkopfgerät. Ein unverdünnter staubbeladener Teilgasstrom wurde unter isokinetischen Bedingungen (vgl. Abgasprobenahme zur Ermittlung von PCDD/F und PAK) entnommen und einem Rückhaltesystem zur Staubabscheidung zugeführt. Als Abscheidemedium wurde eine mit Quarzwatte (mittlerer Faserdurchmesser 4-12 µm) gestopfte Filterhülse im Rückhaltesystem eingesetzt, die aufgrund des geringen Durchmessers der Abgasmeßstrecke ($D = 100$ mm)

außerhalb des Abgaskanales angeordnet war. Je nach Erfordernis wurden das Absaugrohr und das Rückhaltesystem beheizt. Sämtliche Oberflächen, mit denen das Meßgas im Filterkopfgerät in Berührung kam, bestanden aus Titan. Zur Absaugung und Volumenstromermittlung (Gasvolumen, Temperatur und Unterdruck) kam eine Apparatur zum Einsatz, wie sie bereits bei der Probenahme zur Ermittlung von PCDD/F und PAK beschrieben wurde. Die Ermittlung der Staubmasse erfolgte durch Analyse der belegten Filterhülsen nach dem Verbrennungsversuch (s. Kap. 3.2.1).

Die Dauer einer Probenahme richtete sich nach dem Sättigungsgrad der Filterhülse. Bei Erreichen eines Unterdruckes von ca. 0,4 bar vor der Gasuhr wurde die Filterhülse gewechselt. Der Probengasdurchsatz lag je nach Feuerungsanlage in einem Bereich von 1,2 bis 2 Nm³/h.

CO₂, O₂, CO, C_nH_m, NO_x und H₂O. Die zur Bestimmung dieser Abgasbestandteile verwendeten Meßgeräte, deren Meßprinzipien sowie die bei den Messungen aktiven Meßbereiche sind in Tabelle 11 zusammenfassend dargestellt. Ebenso werden die zur Kalibrierung der Meßgeräte eingesetzten Prüfgase und deren Konzentrationen angegeben.

Grundsätzlich wurde die Höhe der Prüfgaskonzentration nach den zu erwartenden Konzentrationen im Abgas und dem entsprechenden Meßbereichsendwert der Meßgeräte festgelegt (Prüfgaskonzentration $\approx 0,8 \cdot \text{Meßbereichsendwert}$). Um Kondensationserscheinungen zu vermeiden, erfolgte die Abgasprobenahme über eine beheizte Probenahmesonde mit integriertem Partikelfilter (Porengröße ca. 0,9 µm) und einer beheizten Probenahmeleitung (Beheizung auf ca. 200 °C). Bei den Messungen kamen zwei dieser Abgasprobenahmesysteme zum Einsatz. Über das eine System erfolgte die Bestimmung des Wasserdampfgehaltes (H₂O) und über das andere die Bestimmung der Gesamtkohlenwasserstoffe²⁾ (C_nH_m) sowie der Abgasbestandteile CO₂, O₂, CO und NO_x. Da den Meßgeräten für die Analyse der letztgenannten Bestandteile trockenes und partikelfreies Abgas zugeführt werden muß, wurde das Meßgas in einem vorgeschalteten Kühler auf ca. 5 °C abgekühlt und in weiteren Partikelfeinfiltern (Porengröße 0,2 und 0,9 µm) nochmals gereinigt.

²⁾ gemessen wird der gasförmige Anteil

Tab. 11: Verwendete Meßgeräte, Meßbereiche und Prüfgaskonzentrationen - kontinuierlich erfaßte Meßgrößen.

Meßgröße	Meßgerät/Hersteller	Meßprinzip	eingestellter Meßbereich	Prüfgaskonzentration ¹⁾
O ₂	OXYNOS 100, Fa. Fisher-Rosemount	Paramagnetismus	0-21 Vol.-%	20,9 Vol.-% Luft-O ₂
CO ₂	BINOS 1004, Fa. Fisher-Rosemount	Infrarotabsorption	0-20 Vol.-%	17 Vol.-% in N ₂
CO	BINOS 1001, Fa. Fisher-Rosemount	Infrarotabsorption	0- 100 0- 500 0-2500 0-5000 ppm ²⁾	450 ppm in N ₂ 3950 ppm in N ₂
	BINOS 1001, Fa. Fisher-Rosemount	Infrarotabsorption	0-3 Vol.-%	2,3 Vol.-% in N ₂
C _n H _m ⁴⁾	Modell VE 7, Fa. J.U.M.	Flammenionisation	0-10 ppm ³⁾ 0-100 0-1000 0-10000 0-100000	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	Modell 951 A, Fa. Beckmann Industrial	Chemolumineszenz	0-250 ppm	240 ppm NO in N ₂
H ₂ O	Hygrophil 4220 B, Fa. Ultrakust	Psychrometrie	10-500 g/kg	---
Temperatur	Thermoelement (Typ K), Fa. Philips-Thermocoax	Thermoelektrizität	-200 bis +1000 °C	---
	Widerstandsthermometer (PT 100), Fa. Heraeus	temperaturabhängige Widerstandsänderung	0-100 °C	---
statischer Druck	Ringleitung mit Präzisions- Mikromanometer, Fa. Müller	Differenzdruck	0-200 Pa	---
dynamischer Druck	Staurohr mit Präzisions- Mikromanometer, Fa. Müller, Fa. Airflow	Differenzdruck	0-200 Pa	---
Luftdruck	Barograph, Fa. Lambrecht	Aneroiddose	900-1000 hPa	---

¹⁾ relative Genauigkeit des Prüfgases: ± 2 % (lt. Herstellerangabe)²⁾ automatische Meßbereichsumschaltung³⁾ manuelle Meßbereichsumschaltung⁴⁾ Summe der flüchtigen organischen Verbindungen; Messung im feuchten Abgas gemäß VDI-Richtlinie 3481 Blatt 1 [103]

Temperatur, Druck und Geschwindigkeit. Einen Überblick über die verwendeten Meßgeräte und Meßprinzipien gibt ebenfalls Tabelle 11. Während für die Größen Temperatur und Druck eine direkte Bestimmung möglich war, wurde die Geschwindigkeit in Minutenintervallen aus den Minutenmittelwerten der Meßgrößen dynamischer Druck, statischer Druck, Abgasdichte (ermittelt aus der aktuellen Abgaszusammensetzung) und Abgastemperatur berechnet.

Für die Temperaturmessung kamen sowohl Thermoelemente als auch Widerstandsthermometer zum Einsatz. Mit diesen wurde eine Temperaturerfassung in den folgenden Bereichen der Feuerungsanlagen und Abgasführung durchgeführt (vgl. Abb. 16 auf S. 53):

- Abgas an DIN-Meßstelle (ϑ_{KAMIN}) sowie an Probenahmestelle (ϑ_{ABGAS})
- Glutbett-, Nachverbrennungs- und Wärmetauscherbereich (ϑ_{GLUT} , ϑ_{NVBR} , ϑ_{WTein})
- Kühlwasser-, Vorlaufwasser- und Rücklaufwasser des Heizkessels.

Meßwerterfassung. 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 Landtechnik Weihenstephan entwickelte Programm PSM 8.0 verwendet. Die Abtastdauer für 38 Kanäle der Datalogger betrug während der Messungen ca. 9 s. Als Zeitintervall zur Mittelwertbildung wurde 60 s gewählt.

3.2 Analytik

Die Analysen der verschiedenen im Verbrennungsversuch gewonnenen Abgasproben sowie der zu untersuchenden Brennstoff-, Aschen- und Kaminrußproben wurden in entsprechend ausgerüsteten Laboratorien vorgenommen. Die hierbei zur Anwendung gekommene Probenaufarbeitung sowie die eingesetzten Analysemethoden werden nachfolgend vorgestellt.

3.2.1 Abgasproben

Staub. Die Bestimmung der Staubmasse erfolgte gravimetrisch durch Einwiegen der unbeladenen und Rückwiegen der bei der Probenahme beladenen Meßfilter (gemäß VDI-Richtlinie 2066 Teil 1 [102]). Die Wägung sowie die Vor- und Nachbehandlung der Filter wurde im Labor der Landtechnik Weihenstephan durchgeführt.

Chlorwasserstoff. Die Analyse der Absorptionsflüssigkeiten auf Chlorid wurde ionenchromatographisch von der Bayerischen Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft der TU München-Weihenstephan durchgeführt.

PCDD/F. Die analytischen Bestimmungen der Abgasproben auf PCDD/F erfolgten im Dioxinlabor des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz in Wackersdorf in Anlehnung an die Methode von HAGENMAIER et al. (1987) [45].

Probenaufarbeitung: Die PCDD/F-beladenen Grob- und Feinstaubfilter werden mit einer $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standardmischung (s. Anhang) dotiert und anschließend 24 h mit Toluol soxhletiert. Die wäßrige Lösung aus der Probenahme wird mit Toluol extrahiert (Flüssig-Flüssig-Extraktion) und mit dem Soxhlet-Extrakt der Filter vereinigt. Von dieser Lösung wird ein Aliquot entnommen und der PAK-Analyse zugeführt (s. unten). Der verbleibende Toluolextrakt wird eingeeengt und nacheinander in folgenden säulenchromatographischen Schritten (Clean-up) aufgearbeitet:

- “große” Aluminiumoxid-Säule (Alumina B Super I)
- Säure-Säule (44 %ige H_2SO_4 /Silica)
- “kleine” Aluminiumoxid-Säule (Alumina B Super I).

Zur Bestimmung der 2,3,7,8- Cl_4DD -Wiederfindung wird dem Eluat der letzten Trennsäule ein 1,2,3,4- $^{13}\text{C}_6$ - Cl_4DD -Surrogat-Standard zugefügt. Abschließend wird die Probe mit gereinigtem Stickstoff in einem 100 μl -Vial auf das Endvolumen gebracht.

Analyse: Die Probe wird sowohl auf Summenparameter ($\text{Cl}_4\text{DD/F}$ bis $\text{Cl}_8\text{DD/F}$) als auch auf die 2,3,7,8-Einzelkongenere 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.

PAK. Die Analysen auf PAK erfolgten ebenfalls durch das Labor des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz (LfU). Als Analysenmethode wurde ein vom LfU entwickeltes und erprobtes Verfahren verwendet.

Probenaufarbeitung: Das aus dem Toluol-Rohextrakt abgetrennte Aliquot wird vor dem Clean-up mit einem internen PAK-Standardgemisch, bestehend aus den deuterierten Verbindungen Perylen (Deuterium₁₂), Chrysen (D₁₂), Naphthalin (D₈) und Phenanthren (D₁₀) 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. Anschließend wird die wäßrige DMF-Phase 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: Die aufgearbeitete Probe wird in einem Gaschromatographie/Massenspektrometrie-System auf die 22 PAK-Einzelverbindungen Naphtalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benzo[b]naphtho[2,1d]thiophen, Benzo[ghi]fluoranthren, Benz[a]anthracen, Chrysen und Triphenylen, Benzo-fluoranthene[b+j+k], Benzo[e]pyren, Benzo[a]pyren, Perylen, Dibenz[a,j]anthracen, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenz[a,h]anthracen, Benzo[ghi]perylen, Anthanthren, Coronen analysiert. Die simultane Elution der unmarkierten und markierten Verbindungen bildet auch bei den PAK die Grundlage der massenspektrometrischen Bestimmung. Die Identifizierung erfolgt ebenfalls über Retentionszeiten- und Isotopenverhältnis-Vergleich und die Quantifizierung nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Anwendung der Flächenauswertung.

Das GC/MS-System bestand aus dem Gaschromatograph HP 5890A Serie II mit Kalt-aufgabesystem (Gerstel KAS 3) und dem Massenspektrometer TRIO 2000 der Firma FISIONS. Zur säulenchromatographischen Trennung wurde eine Trennsäule vom Typ Fused Silica DB-5 (30m x 0,32 mm x 0,25 µm) der Firma J & W Scientific verwendet.

3.2.2 Brennstoff- und Ascheproben

Von allen eingesetzten Brennstoffen wurden verschiedene brenntechnische Kennwerte und die Gehalte ausgewählter Elemente bestimmt. Zudem wurden in den Brennstoffen wie auch in den festen Verbrennungsrückständen Analysen auf PCDD/F und PAK durchgeführt. Eine Übersicht der Analysengrößen und der verwendeten Analysenverfahren gibt Tabelle 12.

Die Analysen der brenntechnischen Kennwerte und der Elementgehalte wurden grundsätzlich mit standardisierten Verfahren nach DIN durchgeführt. Für die Analysen auf Chlor und Schwefel erwiesen sich die derzeit verfügbaren DIN-Verfahren aufgrund ihrer hohen Bestimmungsgrenzen (100 mg/kg TM) als ungeeignet. Die sehr niedrigen Chlor- und Schwefelgehalte der meisten untersuchten Brennstoffe (<50 mg/kg TM) machten den Einsatz von Analysenverfahren mit höherer Auflösung (Bestimmungsgrenze ca. 10 mg/kg TM) erforderlich. Die grundsätzliche Eignung der Verfahren für Biomasseproben (auch Halmgut) konnte in einem Ringversuch, der im Rahmen eines vom Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen geförderten Vorhabens³⁾ durchgeführt wurde, festgestellt werden.

Die Analysen auf PCDD/F und PAK wurden mit den bereits in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Methoden durchgeführt. Die Aufarbeitung der Feststoffproben wurde dabei folgendermaßen ausgeführt: Die Brennstoff- und Aschenproben (5 - 50 g) werden 1 Stunde mit 10 %iger Salzsäure (HCl) aufgeschlossen, anschließend filtriert, neutral gewaschen und gefriergetrocknet. Die gefriergetrocknete Probe wird nach Zugabe einer internen Standardmischung (s. Anhang A) 24 h mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Das Filtrat des HCl-Aufschlusses wird zudem zweimal mit Toluol extrahiert. Beide Toluol-Extrakte werden anschließend vereinigt. Von dieser Lösung wird ein Aliquot der PAK-Analyse und der Rest der PCDD/F-Analyse zugeführt.

Sämtliche Proben wurden mit einer Schneidmühle (Fa. Retsch) auf eine Körnung von ca. 1 mm zerkleinert und in dieser Form den Laboratorien zur Analyse übergeben. Dort wurden die Proben auf die erforderliche Analysenfeinheit heruntergemahlen.

³⁾ Projekttitle: "Verbrennungsversuche mit verschiedenen naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen in einer Kleinf Feuerungsanlage: Emissionen und Aschenqualität"

Tab. 12: Brennstoff- und Aschenuntersuchungen. - Analysengrößen, Bestimmungsmethoden und ausführende Laboratorien.

Erläuterungen: C, N, S, Cl sind Gesamtgehalte.

Abkürzungen: LTW...Landtechnik Weihenstephan; BB...Dr. Blasy & Dr. Busse GmbH, Eching;
HVA...Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft, Freising; LfU...Bayerisches Landesamt
für Umweltschutz, Wackersdorf; ICP...Plasmaemissionspektrometrie;
IC...Ionenchromatographie; ICP...Plasmaemissionspektrometrie;
Na₂CO₃...Natriumcarbonat; HNO₃...Salpetersäure; H₂O₂...Wasserstoffperoxid.

Parameter	Brennstoff	Aschen	Labor	Methode
Heizwert	X		LTW	DIN 51 900 Teil 3 (adiabatisches Verfahren) [24]
Gehalt an flüchtigen Bestandteilen	X		LTW	DIN 51 720 [31]
Aschegehalt	X		LTW	DIN 51 719 (bei 815 °C) [27]
Wassergehalt	X		LTW	DIN 51 718; Trockenschrankverfahren (bei 105 °C) [25]
Kohlenstoff	X		BB	Verbrennung im Sauerstoffstrom mit nachgeschalteter gaschromatographi- scher Trennung mittels Elementar- analysator (Fa. Heraeus)
Wasserstoff	X			
Stickstoff	X			
Sauerstoff	X		LTW	Berechnung aus C, H, N, A
Schwefel	X		HVA	Mikrowellendruckaufschluß mit HNO ₃ und H ₂ O ₂ ; Messung mittels ICP
Chlor	X		HVA	Zugabe von Na ₂ CO ₃ , Veraschen bei 550 °C und Filtration mit Bidestwas- ser; Messung mittels IC
PCDD/F	X	X	LfU	s. Kap. 3.2.1 auf Seite 39
PAK	X	X	LfU	s. Kap. 3.2.1 auf Seite 40
Glühverlust		X	LTW	DIN 51 719 (bei 815 °C) [27]

3.3 Definition der Versuchsvarianten

3.3.1 Feuerungsanlagen

Die Untersuchungen wurden an normalen, handelsüblichen Feuerstätten mit Chargenbeschickung durchgeführt. Automatisch beschickte Anlagen, wie Pelletöfen, Hackgutfeuerungen, u.a. waren aufgrund ihres derzeit noch geringen Marktanteiles [49] nicht Gegenstand dieses Vorhabens. Um ein möglichst breites Spektrum der im häuslichen Bereich gebräuchlichen Feuerungen abzudecken, wurden die in Tabelle 13 zusammengefaßten Systeme und Bauarten in den Messungen verwendet.

Tab. 13: Zusammenstellung der ausgewählten Hausbrandfeuerungen und deren charakteristische Merkmale.

Feuerungstyp	Nennleistung	Abbrandprinzip	Stand der Technik
<i>Kachelofen "optimiert"</i> (Holzbrand ¹⁾ -Kachelofenheizeinsatz mit Nachheizkasten)	8,5 kW	oberer Abbrand	Anfang 90er Jahre
<i>Kachelofen "einfach"</i> (Holzkombi ²⁾ -Kachelofenheizeinsatz mit Nachheizkasten)	7,0 kW	oberer Abbrand	70er bis 80er Jahre
<i>Heizkamin</i> (Holzbrand-Kamineinsatz mit Nachheizkasten)	8,0 kW	oberer Abbrand	Anfang 90er Jahre
<i>Stückholzkessel</i> (mit Abgasgebläse und mikroprozessor-gesteuerter Verbrennungsluftregelung)	30 kW	unterer Abbrand	Anfang 90er Jahre

Die Bezeichnungen "Kachelofen einfach", "Kachelofen optimiert", "Heizkamin" und "Stückholzkessel" werden im weiteren Verlauf des Berichtes als Kurzbezeichnungen verwendet.

¹⁾ geeignet für Holzbrennstoffe.

²⁾ geeignet für Holz- und Kohlebrennstoffe.

Bei den Einzelfeuerstätten beschränkte sich die Auswahl auf die Bauarten Kachelofeneinsatz und Kamineinsatz. Beide sind den Feuerungsanlagen mit hohem Marktanteil zuzuordnen und erfreuen sich gerade im bayerischen Raum einer großen Beliebtheit [48]. Um die verbrennungstechnische Entwicklung der Geräte in den letzten Jahren aufzuzeigen, wurden zudem zwei Kachelofen-Heizeinsätze mit unterschiedlichem Entwicklungsjahr ausgewählt. Neben dem Gerät mit "einfacher" und technologisch veralteter Verbrennungstechnik kam ein moderner Kachelofenheizeinsatz mit optimierter Technik zum Einsatz. Die unterschiedlichen technischen Ausführungen beider Feuerungen werden in Abbildung 13 veranschaulicht. Die feuerungsspezifischen Merkmale des Kamineinsatzes sind zudem in

Abbildung 14 dargestellt. Alle drei Einzelfeuerstätten wurden gemäß der Vorgabe der jeweiligen Geräteprüfnorm mit nachgeschalteten Heizgaszügen (Nachheizkasten) betrieben.

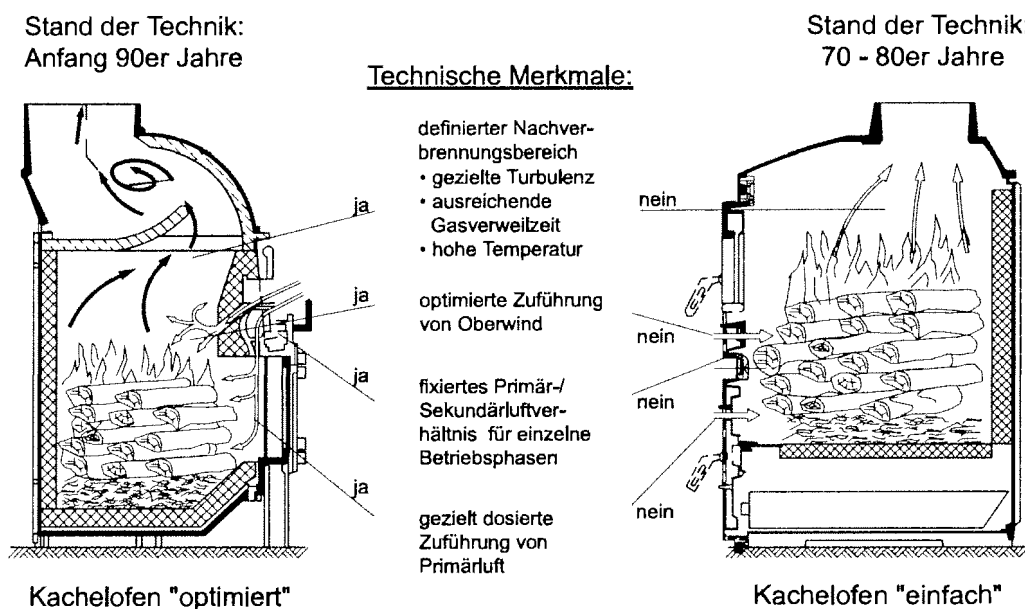


Abb. 13: Verbrennungstechnische Merkmale der untersuchten Kachelofeneinsätze.

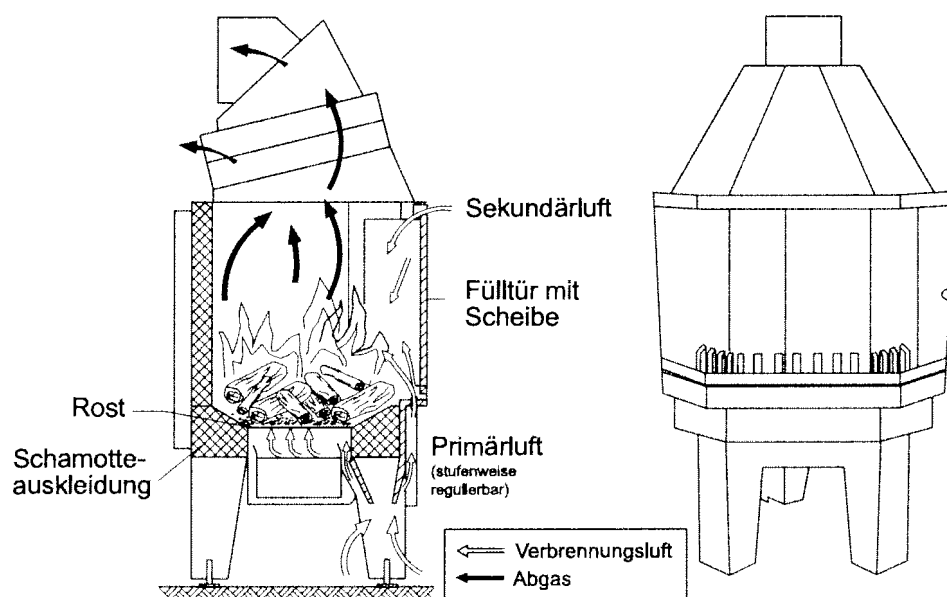


Abb. 14: Schematische Darstellung des untersuchten Kamineinsatzes.

Neben den Einzelfeuerstätten wurde auch ein Zentralheizungskessel in die Untersuchungen einbezogen. Der hier ausgewählte Stückholzkessel entspricht in seiner Verbrennungstechnik dem seit Anfang der 90er Jahre im Hausbrandbereich üblichen Standard (Abb. 15). Typische Merkmale der Feuerungsanlage sind der untere Abbrand, die keramische Nachbrennkammer mit Sekundärluftzuführung und das Abgasgebläse. Der Heizkessel besitzt außerdem eine mikroprozessorgesteuerte Verbrennungsluftregelung mit λ -Sonde und Abgastemperatursensor. Sie ermöglicht einen kontrollierten Betrieb der Anlage nicht nur bei Nennwärmeleistung, sondern auch bei Teillast bis zu 50 %.

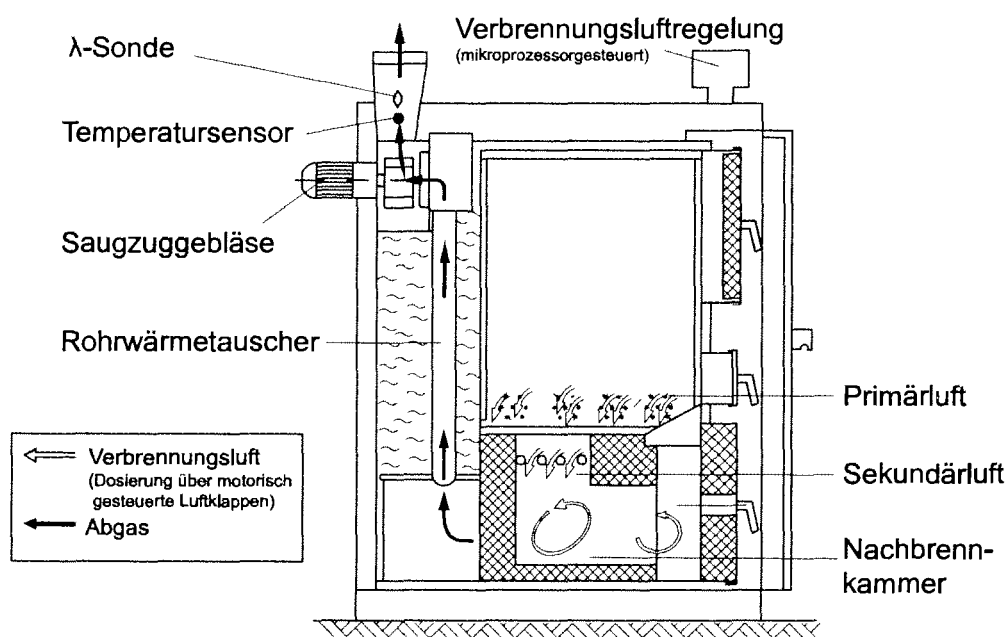


Abb. 15: Schematische Darstellung des untersuchten Stückholzkessels.

Sämtliche Feuerungsanlagen waren zu Beginn der Messungen fabrikneu. Lediglich der Stückholzkessel war vorher in Typprüfungen auf verschiedenen Prüfständen eingesetzt worden. Als Brennstoff war hierbei ausschließlich naturbelassenes Holz verwendet worden.

3.3.2 Brennstoffe

Im Rahmen des Vorhabens wurden zwei Gruppen von Brennstoffen in den Hausbrandfeuerungen untersucht:

- Gruppe I: naturbelassenes stückiges Holz im Sinne von § 3 Abs. 1 Nummer 4 und 5a der 1. BImSchV ⁴⁾ (Tab. 14),
- Gruppe II: behandeltes Altholz und Hausmüllbestandteile

Tab. 14: Übersicht über die ausgewählten naturbelassenen Holzbrennstoffe (Gruppe I)

Brennstoffart	Aufbereitungsform	Wassergehalt	Herkunft/Kennzeichnung
Buchenholz mit Rinde	Scheite ¹⁾	lufttrocken, w = 15 - 20 %	Deininger Forst bei Wolfratshausen
Nadelholzgemisch mit Rinde	Scheite ¹⁾	lufttrocken, w = 15 - 20 %	Wippenhauser Forst bei Freising
Fichtenholz mit Rinde	Scheite ¹⁾	feucht, w > 25 %	Gremertshausener Forst bei Freising
Fichtenholz mit Rinde	Grobhackgut	lufttrocken, w = 15 - 20 %	Ellenbach bei Pfaffenhofen
Nadelholzgemisch	Briketts ²⁾	trocken, w < 10 %	Fa. Makrotherm, Pliening; DIN-P/Ü-Zeichen 5H008 (Fabikat A)
Nadelholzgemisch	Briketts ²⁾	trocken, w < 10 %	Fa. ROH-WERT, München; DIN-P/Ü-Zeichen 5H001 (Fabrikat B)

¹⁾ Länge: Feuerraumtiefe - 5 cm; Umfang: ca. 300 mm (Einzelfeuerstätten), 300 bis 400 mm (Stückholzkessel).

²⁾ Rundlinge mit konzentrischem beidseitig offenen Hohlraum; Länge: Feuerraumtiefe - 5 cm; Umfang: ca. 250 mm; Lochdurchmesser: 20 mm.

Die Holzscheite wurden mit anhaftender Rinde verbrannt. Scheite mit hohem Astanteil wurden wegen möglicher Störeinflüsse aussortiert.

⁴⁾ Erste Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes in der Fassung vom 20. Juli 1994 (Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen)

Folgende Hausmüllbestandteile und Althölzer wurden ausgewählt:

- bedruckte Wellpappenkartonage (Karton 1 und Karton 2),
- Tageszeitungen,
- Werbeprospekte (Hochglanzprospekt 1 und Hochglanzprospekt 2),
- Joghurtbecher aus Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE),
- Kunststoffsäcke aus Polystyrol (PS),
- Abdeckplanen aus Polyvinylchlorid (PVC),
- teerimprägnierte Bahnschwellen,
- druckimprägnierte Hopfenstangen,
- lackierte Türblätter,
- lackierte und holzschutzmittelbehandelte Fensterstöcke.

3.3.3 Versuchsmatrix

Die aus den Feuerungsanlagen und Brennstoffen zusammengestellte Versuchsmatrix orientierte sich an der Zielsetzung, einen grundsätzlichen Überblick über die Höhe der organischen Schadstofffrachten bei der Verbrennung zu erhalten und außerdem brennstoff- und feuerungsbedingte Einflüsse aufzuzeigen.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden zwei Versuchsprogramme durchgeführt. Aus Kostengründen wurde die Anzahl der Versuchswiederholungen auf drei beschränkt. Wegen Meßgerätedefekten bei der PCDD/F- bzw. PAK-Analyse mußten jedoch mehrere Versuchsvarianten mit vier Wiederholungen belegt werden. Nur in Ausnahmefällen (z.B. beim Stückholzkessel) wurden die Varianten ohne Wiederholung durchgeführt.

1. Verbrennungsversuche mit naturbelassenem Holz:

Innerhalb des Untersuchungsprogrammes mit naturbelassenen Hölzern wurden drei Versuchsreihen mit unterschiedlichen Zielsetzungen durchgeführt.

Die erste Versuchsreihe beinhaltete einen Emissionsvergleich der ausgewählten Feuerungstypen, die in ihrer verbrennungstechnischen Entwicklung die große Spannweite der derzeit in der Praxis betriebenen Anlagen widerspiegeln. Die Feuerungsanlagen wurden in den Verbrennungsversuchen unter praxisüblichen und meßtechnisch erfaßbaren Lastzuständen betrieben. Bei den Einzelfeuerstätten waren dies Auslastungsgrade zwischen 70 und 110 % der Nennwärmeleistung. Beim Stückholzkessel lag der hier berücksichtigte Heizlastbereich aufgrund seiner Teillastfähigkeit zwischen 50 und ca. 110 %. Aus Gründen

der Vergleichbarkeit wurden bei diesen Versuchen lufttrockene Brennstoffe gleicher Herkunft verwendet. Zum Einsatz kamen Buchenscheitholz sowie ein Gemisch aus verschiedenen Nadelhölzern.

Zur vergleichenden Emissionsbewertung verschiedener Brennstoffaufbereitungsformen wurden in einer zweiten Versuchsreihe Briketts im "optimierten" Kachelofen und Grobhackgut im Stückholzkessel verfeuert. Beide Anlagen waren vom Hersteller für diese Brennstoffe als geeignet ausgewiesen worden.

Eine dritte Versuchsreihe hatte außerdem zum Ziel, den Schadstoffausstoß bei emissionskritischen Betriebsbedingungen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Verbrennungsversuche mit "feuchtem" Scheitholz an zwei Feuerungen durchgeführt. Am "optimierten" Kachelofen waren dies vier Versuche mit Abstufungen im Wassergehalt zwischen 26 % und 38 % (bezogen auf die Gesamtmasse). In weiteren drei Versuchen am Stückholzkessel wurden zudem Brennstoffe mit Wassergehalten zwischen 30 % und 57 % (frisch geschlagenes Holz) verfeuert. Bei letztgenannter Anlage wurden zudem Versuche mit einer unterhalb des Schwachlastpunktes liegenden Auslastung (0,3fache Nennwärmeleistung) im intermittierenden Gebläsebetrieb durchgeführt.

Eine zusammenfassende Übersicht über die durchgeführten Verbrennungsversuche mit naturbelassenem Holz gibt Tabelle 15.

Tab. 15: Anzahl und Umfang der durchgeführten Verbrennungsversuche mit naturbelassenem Holz

Feuerungstyp			Kachelofen "einfach"	Kachelofen "optimiert"	Heizkamin	Stückholzkessel			
Heizlast (%)			ca. 70 - 110 ¹⁾			30	50	100	>100
Brennstoffart	Form	Wasser- gehalt							
Buchenholz mit Rinde	Scheite	15 - 20 %	3	3	-	2	1	2	1
Nadelholzgemisch mit Rinde	Scheite	15 - 20 %	4	3	3	-	-	4	1
Fichtenholz mit Rinde	Scheite	>25 %	-	4 ²⁾	-	-	-	3 ²⁾³⁾	-
Fichtenholz mit Rinde	Hackgut (grob)	15 - 20 %	-	-	-	-	-	2	-
Nadelholzgemisch (Fabrikat A)	Briketts	<10 %	-	4	-	-	-	-	-
Nadelholzgemisch (Fabrikat B)	Briketts	<10 %	-	2	-	-	-	-	-
Summe			7	16	3	2	1	11	2

¹⁾ Mittlere Heizlast bei 3 Abbrandperioden mit mittlerer bis maximaler Brennstoffmenge (bezogen auf die Nennwärmeleistung).

²⁾ Versuche mit abgestuften Wassergehalten.

³⁾ Vollast; erzielte Heizlast 70 bis 100 % (je nach Wassergehalt des Brennstoffs).

2. Verbrennungsversuche mit Altholz und Hausmüllbestandteilen:

Das zweite Untersuchungsprogramm umfaßte Verbrennungsversuche im "optimierten" Kachelofen mit den in Kapitel 3.3.2 aufgezählten Althölzern und Hausmüllbestandteilen. Von diesen konnten die meisten jedoch nur durch Beimischung zum üblichen Scheitholz eingesetzt werden. Anderenfalls entstanden extreme Emissionssituationen mit starken Rauch- und Geruchsentwicklungen. Die Beimischungsanteile wurden daher so bemessen, daß derartige Zustände vermieden wurden. Da der Anlagenbetreiber bei einer solchen illegalen Verbrennung nicht auffällig werden will, dürfte dies dem "in der Praxis" üblichen Verhalten sehr nahe kommen.

Von den zehn ausgewählten Hausmüllbestandteilen und Althölzern wurden die Verpackungsmaterialien, Kunststoffe und lackierten Hölzer in Gruppen zusammengefaßt. Dadurch reduzierte sich der Versuchsumfang auf sechs Varianten (Tab. 16). Bei den Versuchsvarianten mit beigemischten Hausmüllbestandteilen wurden Abstufungen im Beimischungsanteil vorgenommen. Die aufgegebene Brennstoffmenge entsprach dabei ca. 80 bis 100 % der vom Hersteller empfohlenen maximal einzufüllenden Menge.

Tab. 16: Übersicht über die ausgewählten Hausmüllbestandteile und behandelten Althölzer (Gruppe II) und deren Beimischungsanteile in den Verbrennungsversuchen.

Chargenzusammensetzung	Form
<i>Mischchargen mit Buchenscheitholz</i>	
63,7 % Buche und 36,3 % Verpackungsmaterial (bestehend aus Karton 1, Tageszeitung, Hochglanzprospekt 1)	Karton: Streifen Tageszeitung: zusammengerollt Glanzprospekt: zusammengerollt
59,2 % Buche und 40,8 % Verpackungsmaterial (bestehend aus Karton 2, Tageszeitung, Hochglanzprospekt 2)	
63,4 % Buche und 36,6 % Verpackungsmaterial (bestehend aus Karton 2, Tageszeitung, Hochglanzprospekt 2)	
63,7 % Buche und 36,3 % Kunststoff (bestehend aus PP, PE, PS)	PP: ineinander gestapelte Becher PS: ineinander gestapelte Becher PE: Folienstreifen
95,5 % Buche und 4,5 % Kunststoff (bestehend aus PP, PE, PS)	
97,2 % Buche und 2,8 % Kunststoff (bestehend aus PP, PE, PS)	
93,5 % Buche und 6,5 % PVC	PVC: Folienstreifen
95,6 % Buche und 4,4 % PVC	
97,1 % Buche und 2,9 % PVC	
50 % Buche und 50 % Bahnschwellen (teerimprägniert)	Scheite
<i>Reinchargen <u>ohne</u> Buchenscheitholz</i>	
lackierte Fenster- und Türostöcke	Scheite
Hopfenstangen (druckimprägniert)	Scheite

Prozentangaben bezeichnen Trockenmasseanteile an der wasserfreien Gesamt-Brennstoffcharge; Abmessungen der Hausmüllbestandteile orientierten sich nach denen des Buchenscheitholzes (Länge: ca. 300 mm; Umfang: 150 bis 300 mm).

3.4 Versuchsdurchführung und Auswertung

Inbetriebnahme und Vorversuche. Sämtliche Feuerungsanlagen wurden vor Beginn der Verbrennungsversuche über einen Zeitraum von mindestens 5 Stunden mit Buchenholz vorgefeuert, um Lackreste oder Korrosionsschutzmittel im Verbrennungs- und Wärmetauscherbereich der fabrikneuen Geräte abzdampfen bzw. zu verbrennen. Während dieser Inbetriebnahme wurden die Feuerungen auf Dichtigkeit (Falschlufteinfluß) und ordnungsgemäße Funktion geprüft. Ebenso wurde der Unterdruck in der Abgasmeßstrecke einreguliert. Die Einstellung der Anlagen erfolgte grundsätzlich unter Berücksichtigung der Herstellerangaben auf minimalen CO-Gehalt bei größtmöglichem CO₂-Gehalt im Abgas. Anhand der Gasgeschwindigkeiten an den Probenahmestellen konnte auch eine Vorauswahl der für die isokinetische Absaugung erforderlichen Düsendurchmesser getroffen werden.

Feuerungstechnischer Versuchsaufbau (Verbrennungsversuch). Um dem Anlagenbetrieb in der Praxis möglichst nahe zu kommen, erfolgte die feuerungstechnische Versuchsdurchführung nach den von der Landtechnik Weihenstephan im Rahmen des Vorhabens „Emissionsverhalten von Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe“ [63] erarbeiteten und erprobten Methoden. Sie beruhen auf der jeweiligen DIN-Norm zur Geräteprüfung (DIN 4702 Teil 1 [29] und 2 [30], DIN 18892 Teil 1 [28] und 2 [26]), unterscheiden sich aber vor allem hinsichtlich Versuchsbeginn, Versuchsdauer und aufgegebenen Brennstoffmenge von diesen. Das Mindest-Probenahmenvolumen für eine ausreichende Anreicherung der zu analysierenden PCDD/F und PAK (s. Kap. 3.1.2 auf S. 33) konnte mit der jeweils gewählten Versuchsdauer immer überschritten werden.

Bei den *Einzelfeuerstätten* erstreckte sich ein Verbrennungsversuch über die Dauer des Abbrandes von drei, in Einzelfällen auch von vier gewichtsgleichen Brennstofffüllungen. Die Geräte waren zu Versuchsbeginn auf Raumtemperatur abgekühlt („kalter“ Zustand). Lediglich bei den Versuchen mit „feuchten“ Brennstoffen wurde die Feuerungsanlage mit einer Brennstoffcharge lufttrockenen Nadelholzes auf betriebswarmen Zustand vorgeheizt. Das Ende eines Abbrandes war erreicht, wenn die aufgegebene Brennstoffmasse auf Grundglut heruntergebrannt war. Als Bewertungsgrößen wurden hierfür die Parameter Flammenlänge, Abgaszusammensetzung (CO/CO₂) und Abgastemperatur herangezogen. Das prüfstandseigene Abgasgebläse wurde vor jedem Verbrennungsversuch soweit in seiner Leistung gedrosselt, daß ein „gebläseunterstützter“ Naturzugbetrieb möglich wurde.

Der *Stückholzkessel* wurde dagegen erst mit einer zur Grundglutbildung ausreichenden Brennstoffmenge aufgeheizt und auf die im Verbrennungsversuch zu erzielende Wärmeleistung voreingestellt. Der Verbrennungsversuch erstreckte sich dabei über den zweiten Abbrandzyklus. In Einzelfällen wurden die Versuche über zwei Abbrandzyklen ausgeführt. Die Aufgabemenge entsprach bei Nennwärmeleistung bzw. Vollast der nach Herstellerangabe maximal einfüllbaren Brennstoffmenge. Im Teillastbetrieb wurde jedoch aufgrund der längeren Brenndauer die Aufgabemenge soweit reduziert, daß ein Anlagenbetrieb über den erforderlichen Probenahmezeitraum möglich war. Der Brennstoff wurde immer auf eine der Gerätekonzeption entsprechende Grundglut aufgegeben. Als Bewertungsgrößen für das Ende eines Abbrandes wurden ebenfalls die bereits genannten Parameter verwendet.

Grundsätzlich erfolgte vor jedem Verbrennungsversuch eine Entaschung und mechanische Reinigung der Feuerungsanlagen (Feuerung und Wärmetauscher). Mit Beginn einer neuen Versuchsvariante wurde zudem die Abgasmeßstrecke gereinigt.

Brennstoff- und Aschenprobenahme. Vor jedem Versuch wurden drei bis sechs Einzelproben von den vorbereiteten Brennstoffchargen zur Wassergehaltsbestimmung entnommen. Zusätzlich wurde eine repräsentative Mischprobe für die weiteren Brennstoffuntersuchungen zusammengestellt (s. Kap. 3.2.2).

Nach jedem Verbrennungsversuch wurde die abgekühlte Feuerungsanlage vollständig entascht und mechanisch gereinigt. Die Mengen der im Feuerraum und Wärmetauscher angefallenen Aschen wurde bestimmt (Abb. 16). Durch Siebung der Feuerraumaschen (Siebmaschenweite $d = 3,15 \text{ mm}$) wurden die unverbrannten Brennstoffbestandteile und Holzkohlen von der "Feinasche" getrennt. Von allen drei Aschefractionen wurden repräsentative Proben genommen. Nach dem letzten Verbrennungsversuch einer Versuchsvariante wurde zudem die in einem definierten Teilstück der Abgasmeßstrecke angefallene Menge an Feinflugasche, im weiteren Verlauf des Berichtes auch „Kaminruß“ genannt, ermittelt und als Probe genommen (Abb. 16). Insgesamt wurden somit folgende Aschenproben gewonnen:

- Feuerraumasche (Grobasche)
- Feinfraktion der Feuerraumasche
- Grobfraktion der Feuerraumasche
- Wärmetauscherasche (Flugasche)
- Kaminruß (Feinflugasche).

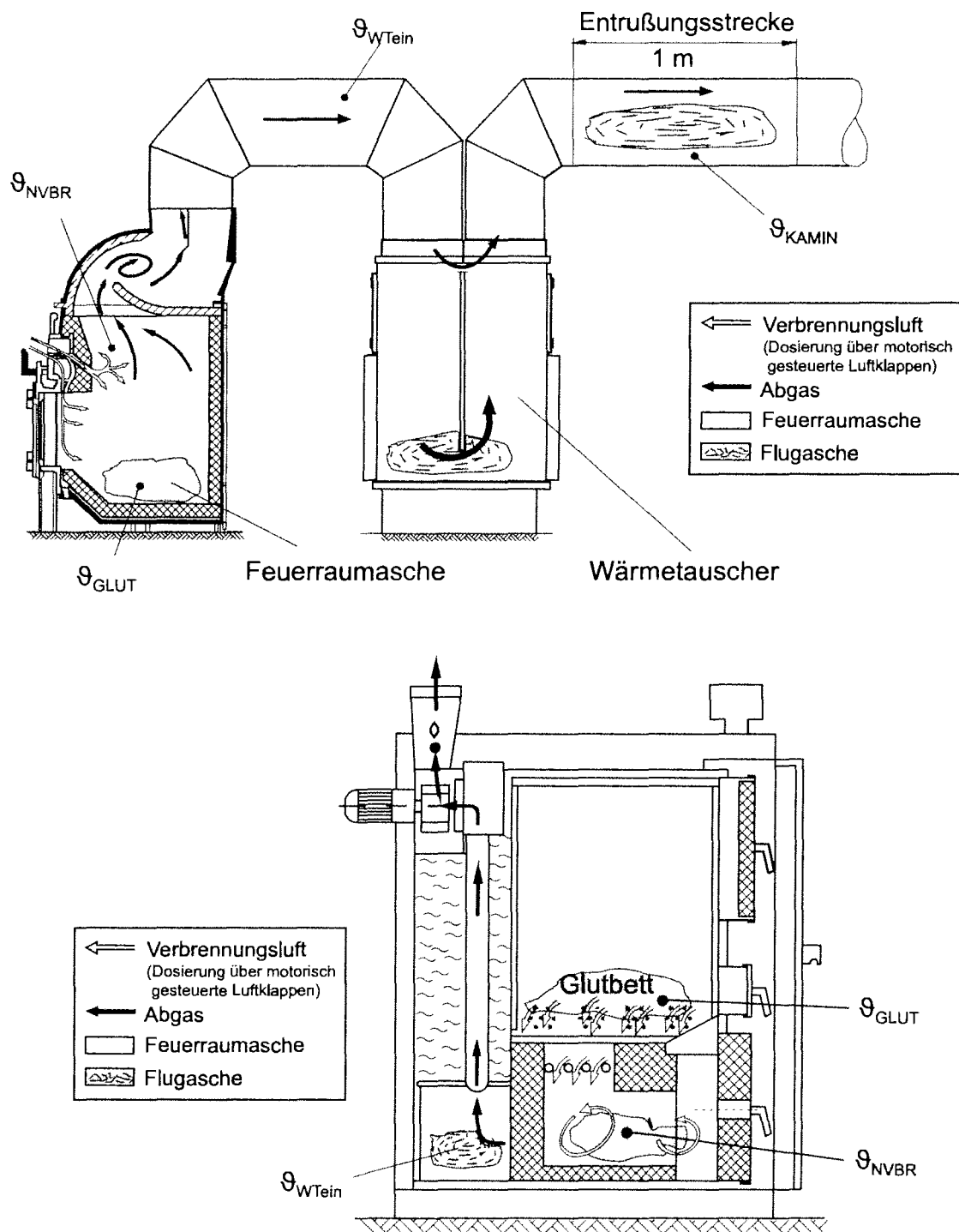


Abb. 16: Darstellung der Entaschungsbereiche und Temperaturmeßstellen.

Auswertung. Zur Auswertung und Verrechnung der Meß- und Analysedaten wurde das an der Landtechnik Weihenstephan entwickelte Makropaket FMDA 3.0 zusammen mit der Tabellenkalkulationssoftware MS Excel 5.0 verwendet.

Abgas. In einem ersten Auswertungsschritt werden die Abgaskenngößen Luftverhältniszahl, Normdichte, Normvolumenstrom und Massenstrom als Momentanwerte berechnet. In weiteren Auswertungen werden dann Gesamtmittelwerte für einen beliebig festzulegenden Auswertungszeitraum (hier: Zeitraum der "PCDD/F-Probenahme") aus den Momentanwerten (Minutenmittelwerte) ermittelt. Das betrifft sowohl die berechneten Momentanwerte der Abgaskenngößen, als auch die von der Meßwerterfassungssoftware abgespeicherten Momentanwerte der kontinuierlich erfaßten Meßgrößen. In weiteren Tabellenblättern wird die Auswertung der diskontinuierlich erfaßten Meßgrößen durchgeführt. Dabei werden zuerst die abgesaugten Normvolumina aus den ermittelten Gasmengen und Gaszuständen ermittelt. Mit diesen werden dann die analysierten Schadstoffmengen (Absolutkonzentrationen) auf Massenkonzentrationen umgerechnet.

Die kontinuierlich und diskontinuierlich erfaßten Schadstoffemissionen werden als Massenkonzentrationen (mg/Nm³ bei 13 Vol.-% O₂), Massenströme (mg/h) und energiemengenbezogene Emissionen (mg/MJ H_{u(roh)}) angegeben. Neben der tabellarischen Ausgabe in formatierten Datenblättern werden ausgewählte Meßgrößen graphisch als "Zeitverläufe" dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der durchgeführten Berechnungen ist im Materialband des Abschlußberichtes enthalten.

Aschen. Zur Bilanzierung der Schadstoffmengen werden die PCDD/F- und PAK-Gehalte nach Formel 1 auf energiemengenbezogene Konzentrationen umgerechnet:

$$K_{MJ} = K_{kg} \cdot A \cdot \frac{1}{H_u} \quad (1)$$

K_{MJ} energiemengenbezogener Stoffgehalt als Schadstoffmenge pro Energiemenge

K_{kg} Stoffkonzentration als Schadstoffmenge pro Aschemenge

A spezifische Aschemenge (bezogen auf die Brennstoffmenge)

$H_{u, roh}$ Heizwert des feuchten Brennstoffs.

4 Untersuchungsergebnisse

Aus den experimentellen Untersuchungen wurde eine Vielzahl von Daten über das Emissionsverhalten der Hausbrandfeuerungen zusammengetragen. Mit den zusätzlich durchgeführten Brennstoff- und Aschenanalysen wurde eine umfangreiche Datenbasis geschaffen, die im Materialband des Abschlußberichtes detailliert dokumentiert wird.

In den folgenden Kapiteln werden die wesentlichen Untersuchungsergebnisse zusammenfassend dargestellt. Dabei werden die Emissionen als Massenkonzentrationen, bezogen auf trockenes Abgasvolumen im Normzustand ($p_N = 1013,15 \text{ hPa}$ und $\vartheta_N = 273,15 \text{ K}$) mit 13 % Restsauerstoffgehalt angegeben. Die Stoffgehalte in den Brennstoffen und Aschen werden dagegen als Massenanteile ausgewiesen und auf die wasserfreie Analysensubstanz bezogen. Zur Bilanzierung der Schadstoffmengen wurden die betrachteten Stoffkonzentrationen einheitlich auf energiemengenbezogene Konzentrationen umgerechnet (s. Kap. 4.5).

Die Angabe der PAK-Werte erfolgt grundsätzlich als Summenwert aus 16 von der US-EPA (Environmental Protection Agency) benannten Einzelverbindungen [12]. Die PCDD/F-Werte werden sowohl als Summenwerte der tetra- bis octachlorierten Verbindungen, als auch als Toxizitätsäquivalente nach NATO-CCMS ausgewiesen. Je nach Fragestellung werden zusätzlich ausgewählte PAK- und PCDD/F-Einzelverbindungen dargestellt.

4.1 Brennstoffanalysen

Die Ergebnisse der Brennstoffuntersuchungen sind in den folgenden Tabellen 17 und 18 für beide Brennstoffgruppen zusammengefaßt.

Die **naturbelassenen Holzbrennstoffe** weisen insgesamt vergleichbare chemisch-stoffliche Eigenschaften auf. Die geringfügigen Unterschiede in den Analysenwerten der untersuchten Proben sind dabei als typisch zu bewerten. Sie sind auf natürliche Schwankungen im Holz, aber auch auf den Analysenfehler der verwendeten Verfahren zurückzuführen. Letztgenannte Ursache dominiert besonders, wenn die Konzentrationen der zu bestimmenden Stoffe im Spurenbereich liegen (betrifft N, S, Cl, PCDD/F, PAK). Ergänzend zu den dargestellten Brennstoffuntersuchungen wurden Kupferanalysen bei zwei Brennstoffproben durchgeführt. Die ermittelten Konzentrationen lagen unterhalb von 5 mg/kg TM.

Tab. 17: Brenntechnische Kennwerte und Elementgehalte der eingesetzten Brennstoffe.

Brennstoffart und -form	Heizwert	Flüchtige Bestandteile	Asche- gehalt	Elementgehalte				
	[kJ/kg TM]	[% TM]	[% TM]	C ¹⁾	H	N ¹⁾	S ¹⁾	Cl ¹⁾
[mg/kg TM]								
naturbelassenes Holz mit Rinde								
Buchenholz, Scheite	18.274	83,7	0,57	43,7	6,4	0,14	123	16
Nadelholzgemisch, Scheite	18.688	85,0	0,31	44,7	6,3	0,06	124	10
Fichtenholz, Scheite	18.863	82,0	0,57	46,8	n.b.	0,15	160	41
Fichtenholz, Grobhackgut	18.839	82,3	0,43	44,1	6,5	0,13	77	31
Nadelholzgemisch, Briketts (Fabrikat A)	18.673	83,9	0,21	46,8	6,6	0,05	63	43
Nadelholzgemisch, Briketts (Fabrikat B)	18.711	81,4	1,2	46,9	6,3	0,07	103	27
Mittelwert	18.674	83,1	0,55	45,5	6,4	0,10	108	28
Standardabweichung	193	1,2	0,32	1,4	0,1	0,04	32	12
Hausmüllbestandteile und behandeltes Altholz ²⁾								
Verpackungsmaterial (Karton 1, Tageszeitung, Hochglanzprospekt 1)	14.600	74,8	13,3	38,0	5,5	0,07	1.368	110
Verpackungsmaterial (Karton 2, Tageszeitung, Hochglanzprospekt 2)	14.201	74,9	13,4	37,9	5,5	0,06	1.164	122
Kunststoffe (PP, PE, PS)	41.936	n.b.	n.b.	87,4	12,1	<0,05	<100	<50
PVC-Folie	21.142	n.b.	n.b.	48,9	5,5	0,19	800	178.500
Bahnschwelle (teerimprägniert)	19.128	80,2	3,6	39,3	7,4	0,10	717	133
Hopfenstange (salzimprägniert)	18.339	85,3	1,2	43,9	6,6	0,06	357	35
Fensterstock (lackiert/außenbehandelt)	17.804	81,0	9,0	45,6	6,5	0,07	3.853	33
Türblatt (lackiert)	17.109	76,0	11,5	47,4	6,6	0,09	5.485	94

n.b. nicht bestimmt

¹⁾ Gesamtgehalte (organisch und anorganisch gebundener Anteil).²⁾ Mischbrennstoffe setzen sich aus massengleichen Einzelanteilen zusammen.

Tab. 18: PCDD/F- und PAK-Gehalte der eingesetzten Brennstoffe.

Brennstoffart und -form	PCDD/F		2,3,7,8- Cl ₄ DD	PAK ¹⁾	B(a)P
	[ng TE/kg TM]	[ng/kg TM]	[ng/kg TM]	[µg/kg TM]	[µg/kg TM]
naturbelassenes Holz mit Rinde					
Buchenholz, Scheite	0,24	32	<0,03	232	1,2
Nadelholzgemisch, Scheite	0,18	28	<0,03	192	0,9
Fichtenholz, Scheite	0,57	114	<0,03	474	2,4
Fichtenholz, Grobhackgut	0,16	16	<0,03	120	0,5
Nadelholzgemisch, Briketts (Fabrikat A)	0,33	14	<0,03	137	<0,4
Nadelholzgemisch, Briketts (Fabrikat B)	0,23	8,0	<0,03	775	22
Mittelwert	0,29	35	<0,03	322	4,6
Standardabweichung	0,14	36	---	234	7,8
Hausmüllbestandteile und behandeltes Altholz ²⁾					
Verpackungsmaterial (Karton 1, Tageszeitung, Hochglanzprospekt 1)	1,1	292	<0,03	937	7,4
Verpackungsmaterial (Karton 2, Tageszeitung, Hochglanzprospekt 2)	0,32	41	<0,03	1.550	16
Kunststoffe (PP, PE, PS)	3,7	189	<0,3	31.528	<6,1
PVC-Folie	1,3	33	<0,4	1.800	7,6
Bahnschwelle (teerimprägniert)	9,6	2.783	0,13	3.110.500	22.000
Hopfenstange (salzimprägniert)	0,87	119	<0,03	365.096	1.500
Fensterstock (lackiert /außenbehandelt)	82	2.352	<0,05	378	<0,1
Türblatt (lackiert)	5,5	840	0,3	2.694	3,1

¹⁾ 16 Einzelverbindungen nach EPA²⁾ Mischbrennstoffe setzen sich aus massengleichen Einzelanteilen zusammen.

Auffallend ist jedoch der deutlich erhöhte PAK-Gehalt des Holzbriketts von Fabrikat B. Die dunkelbraune Farbe der Briketts deutet darauf hin, daß die PAK nicht durch Fremdeintrag in den Brennstoff gelangt sind. Vielmehr ist zu vermuten, daß beim Holz durch die Reibungswärme bei der Brikettherstellung bereits thermische Zersetzungsvorgänge stattgefunden haben.

Die **Hausmüllbestandteile und behandelten Althölzer** zeigen im Gegensatz zu den naturbelassenen Holzbrennstoffen erhebliche Unterschiede in ihren chemisch-stofflichen Eigenschaften. Die meisten der Brennstoffe weisen einen vielfach höheren Aschen-, Schwefel- und Chlorgehalt auf. Auch die PCDD/F- und PAK-Konzentrationen liegen zum Teil deutlich höher. Dabei sind die Bahnschwelle (PAK: 3 g/kg TM) und der holzschutzmittelbehandelte Fensterstock (PCDD/F: 82 ng TE/kg TM) als besonders belastet einzustufen.

Die PCDD/F- und PAK-Kontaminationen der behandelten Althölzer zeigen sich nicht nur in den bisher dargestellten Summenwerten. Wie Tabelle 19 und Abbildung 17 verdeutlichen, lassen sich bei den PCDD/F auch im PCDD/PCDF-Verhältnis sowie im Homologenprofil (s. Kap. 2.2.1) Unterschiede zu den naturbelassenen Holzbrennstoffen erkennen. Diese treten auch in den quantitativen Verteilungen der Einzelverbindungen bei den PAK auf (Abb. 20). Hinsichtlich PCDD/PCDF-Verhältnis lassen sich bei den PCDD/F-kontaminierten Brennstoffen gegenüber den naturbelassenen deutliche Verschiebungen zu größeren und auch kleineren Verhältniszahlen feststellen.

Tab. 19: PCDD/PCDF-Verhältniszahlen des naturbelassenen Holzes im Vergleich zu ausgewählten PCDD/F-kontaminierten Althölzern.

	Buche und Fichte (naturbelassen)	Fensterstock (lackiert/außenbehandelt)	Bahnschwelle (teerimprägniert)
	PCDD/F in ng TE/kg TM		
	0,34	9,6	82
	PCDD/PCDF-Verhältnis		
Mittelwert	2,9	0,6	61
Anzahl	6	1	1

Die PCDD/F-Homologengruppen zeigen bei den naturbelassenen Hölzern für Dibenzofurane einen Zusammenhang zwischen dem Chlorierungsgrad der Einzelverbindung und ihrem Anteil an der PCDD/F-Gesamtkonzentration auf. Dieser Zusammenhang ist beim PCDD/F-kontaminierten Fensterstock nicht erkennbar.

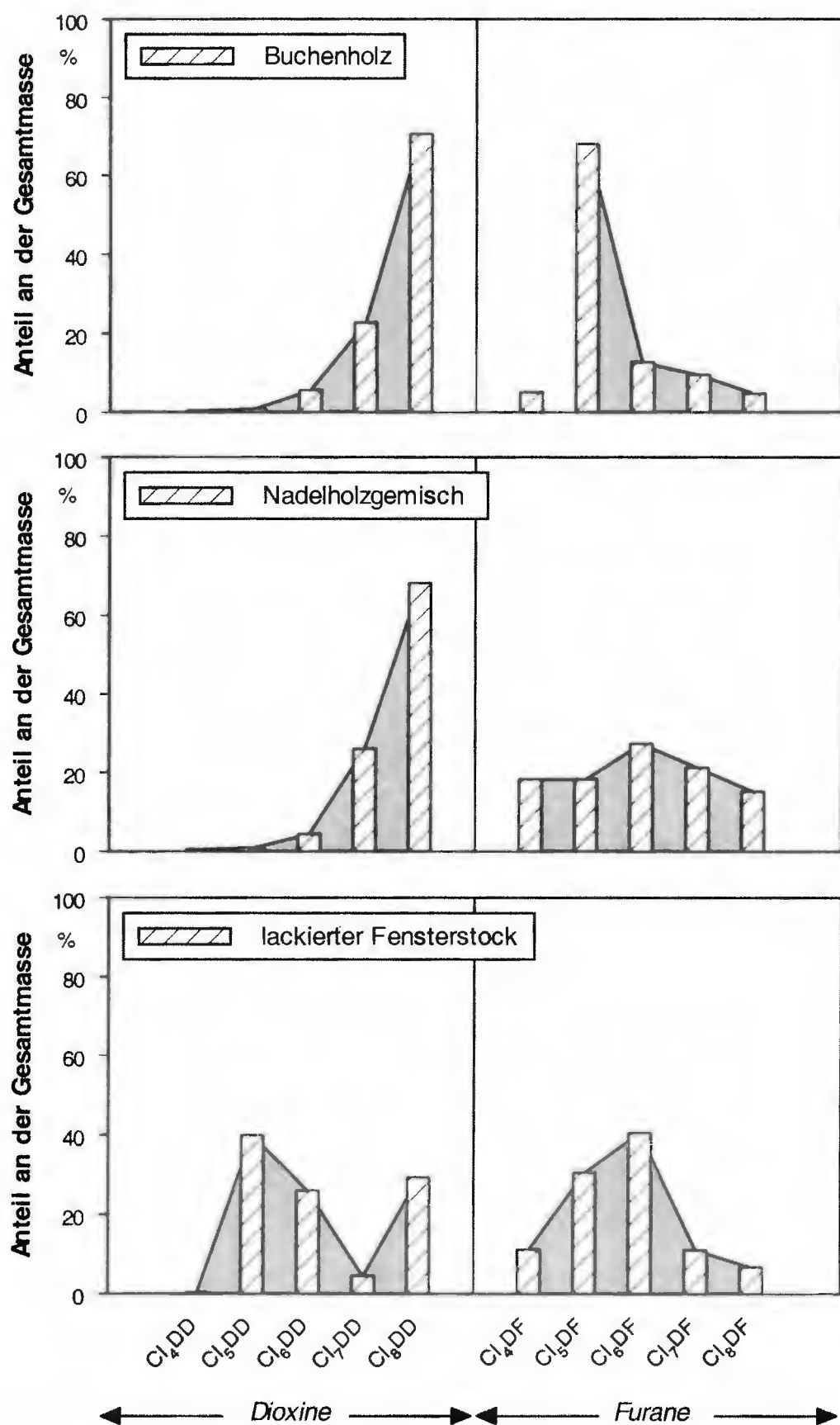


Abb. 17: Homologenprofile des naturbelassenen Holzes im Vergleich zu PCDD/F-kontaminiertem Altholz.

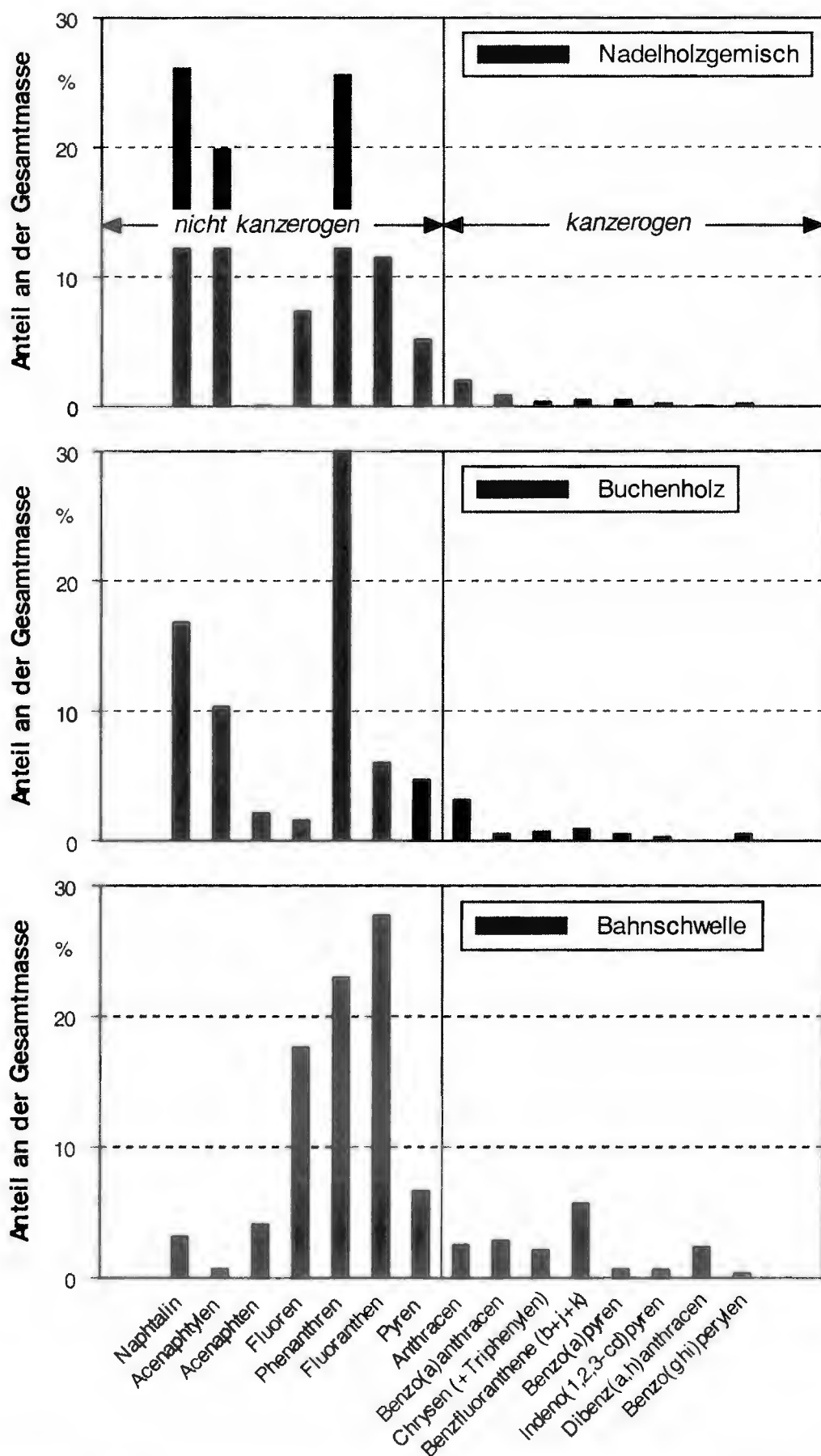


Abb. 18: PAK-Profile des naturbelassenen Holzes im Vergleich zu PAK-kontaminiertem Altholz.

Eine Interpretation der PAK-Profile der naturbelassenen Brennstoffproben ist aufgrund der sehr geringen Konzentrationen nur eingeschränkt möglich. Da die Konzentrationen der Einzelverbindungen häufig unter der Nachweisgrenze liegen, ergeben sich zwangsläufig Verzerrungen in den Profilen. Dennoch zeigt sich, daß hauptsächlich die leicht- bis mittel-flüchtigen Einzelverbindungen, welche nach EPA als nicht kanzerogen eingestuft werden, bei den naturbelassenen Holzbrennstoffen die höchsten Massenanteile am Summenwert besitzen (>95 %). Am Beispiel der PAK-kontaminierten Bahnschwelle ist dagegen eine tendenzielle Zunahme der mittel- bis schwerflüchtigen Verbindungen zu beobachten.

4.2 Abgasemissionen

4.2.1 Ergebnisse mit naturbelassenem Holz

Einen zusammenfassenden Überblick über die Höhe der ermittelten Emissionen von CO, C_nH_m (angegeben als Ges.-C), PAK, PCDD/F, Staub und NO (angegeben als NO₂), bieten die Abbildungen 19 bis 24. In diesen sind die Emissionswerte aus 42 Verbrennungsversuchen als Mittelwerte für die im Rahmen der beschriebenen Versuchsreihen untersuchten Varianten zusammengefaßt. Die Streuung der Einzelwerte wird zusätzlich durch eine Spannweite ausgewiesen.

CO-Emissionen. Anhand der CO-Emissionen, welche üblicherweise als Leitparameter für den Grad des Ausbrandes der Verbrennungsgase herangezogen werden [63, 75], läßt sich ein Gesamtbild über die erzielten Verbrennungsbedingungen gewinnen. Die Größenordnungen der in den Versuchen zu erzielenden CO-Emissionen waren durch die Versuchsvarianten vorbestimmt. Die Feuerungsanlagen wurden vor Beginn des Versuches stets auf einen geringstmöglichen CO-Gehalt bei größtmöglichem CO₂-Gehalt eingestellt. Dieser "eingestellte" CO-Gehalt ist somit weniger als ein Meßergebnis, sondern vielmehr als Führungsgröße einer gezielten Abstufung im Versuchsplan anzusehen.

Wie Abbildung 19 zeigt, liegen die in den Varianten erzielten CO-Emissionen in einem weiten Bereich zwischen 280 mg/Nm³ und 8000 mg/Nm³. Die geringsten Werte erzielt der Stückholzkessel, wenn seine Heizlast 50 % der Nennwärmeleistung nicht unterschreitet und lufttrockenes Scheitholz verwendet wird. Die Einzelfeuerstätten erreichen dagegen bei gleichem Brennstoff ein deutlich höheres Emissionsniveau. Dabei zeigt der "optimierte" Kachelofen, wie erwartet, einen besseren Ausbrand der Verbrennungsgase als das "einfache" Gerät mit veralteter Verbrennungstechnik. Die CO-Emission des "optimierten" Kachelofens liegt hier um das zwei- bis dreifache niedriger.

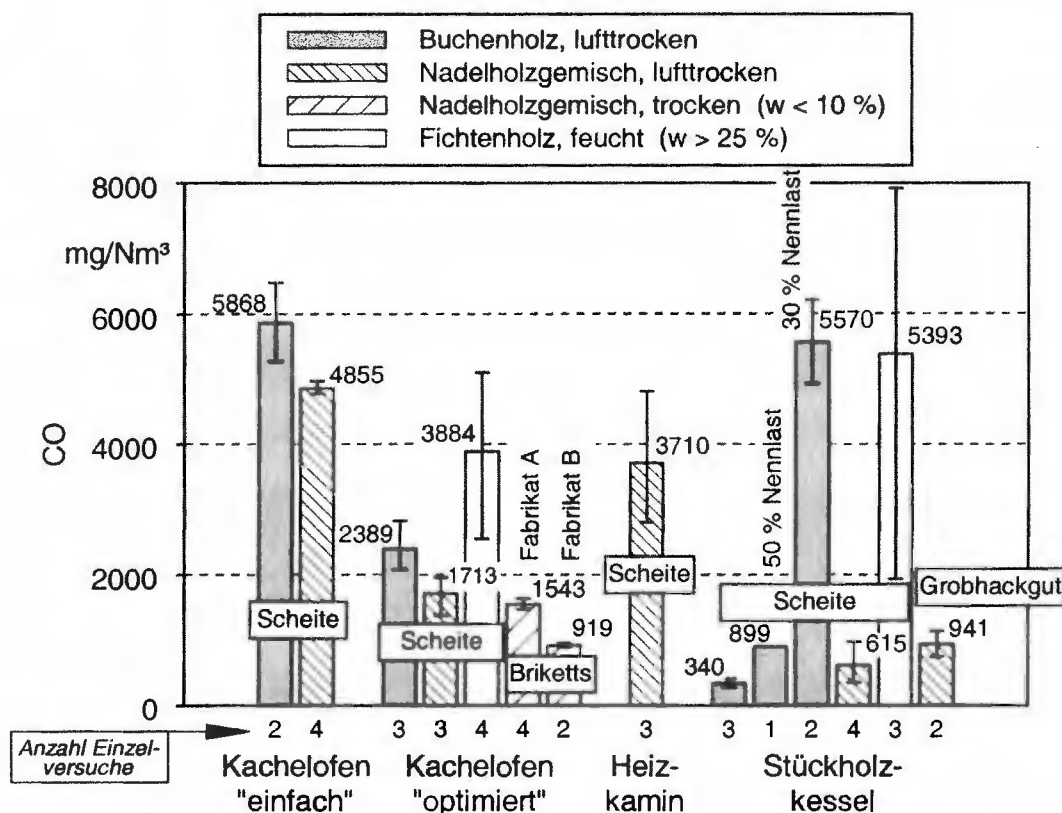


Abb. 19: CO-Emissionen der untersuchten Hausbrandfeuerungen. - Heizlast bei Einzelfeuerstätten: 70 - 110 %, Heizlast beim Stückholzkessel: ca. 100 % sowie zwei Versuche im Teillastbetrieb; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

Die Ergebnisse aus den Verbrennungsversuchen mit "feuchten" Brennstoffen zeigen, daß die CO-Emissionen im Vergleich zum luftgetrockneten Brennstoff erheblich ansteigen. Ein Brennstoff-Wassergehalt von mehr als 35 % FM beeinträchtigte selbst beim Stückholzkessel den Ausbrand der Verbrennungsgase derart, daß die CO-Emissionen sogar die hohen Werte des "einfachen" Kachelofens übertrafen. Ein Dauerbetrieb des Kessels war mit diesen feuchten Brennstoffen kaum möglich. In einem Versuch kam die Verbrennung sogar bereits nach kurzer Zeit zum Erliegen, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte. Die Versuche am Stückholzkessel zeigen zudem, daß der Anlagenbetrieb mit Anlagenauslastungen unterhalb des Schwachlastpunktes ebenfalls sehr emissionskritisch ist und zu ähnlich hohen CO-Emissionen wie bei den "feuchten" Brennstoffen geführt hat.

Im Vergleich der Brennstoffaufbereitungsformen ist festzustellen, daß die Verbrennungsqualität der Anlage steigt, wenn Briketts anstelle der Scheite verfeuert werden. So liegen die CO-Emissionen bei den beiden Nadelholzbriketts (Fabrikat A und B) um 10 % bzw. 46 % niedriger als beim vergleichbaren Scheitholz. Die Verbrennungsversuche mit luftgetrocknetem Grobhackgut am Stückholzkessel zeigen, daß die Anlage für diesen Brennstoff grundsätzlich geeignet ist, aber im Vergleich zur Scheitholzverbrennung zu einer Ver-

schlechterung des Emissionsverhaltens führt. Die zum Teil sehr großen Spannweiten zeigen, daß bei chargenweise beschickten Feuerungen eine geringe Reproduzierbarkeit vorliegt. Bei den "feuchten" Brennstoffen sind sie jedoch auf mehrfache Abstufungen der Wassergehalte zurückzuführen. In diesem Fall stellen die Verbrennungsversuche keine echten Wiederholungen dar.

C_nH_m - und PAK-Emissionen. Die emittierten Kohlenwasserstoffe stellen eine der zu bewertenden Zielgrößen der Untersuchung dar. Einen Überblick über die ermittelten Konzentrationen an Gesamtkohlenwasserstoffen (C_nH_m) sowie an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) geben die Abbildungen 20 und 21. Die hier dargestellten PAK-Summen umfassen lediglich 15 der 16 EPA-Verbindungen. Auf die Einbeziehung der Einzelverbindung Naphthalin mußte verzichtet werden, da sie aufgrund eines Defektes am Analysengerät nicht in allen Abgasproben bestimmt werden konnte. Ein direkter Vergleich der Werte aus Abbildung 21 zu den Meßergebnissen anderer Versuchsansteller ist daher nicht ohne weiteres zulässig, allerdings werden die Unterschiede innerhalb der hier vorgestellten Versuchsserie deutlich. Für einen Vergleich der absoluten Meßwerte mit Ergebnissen Dritter können jedoch die Daten aus Tabelle 20 herangezogen werden, bei denen die teilweise fehlenden Naphthalinwerte aus anderen lückenlosen Analysenwerten abgeschätzt wurden.

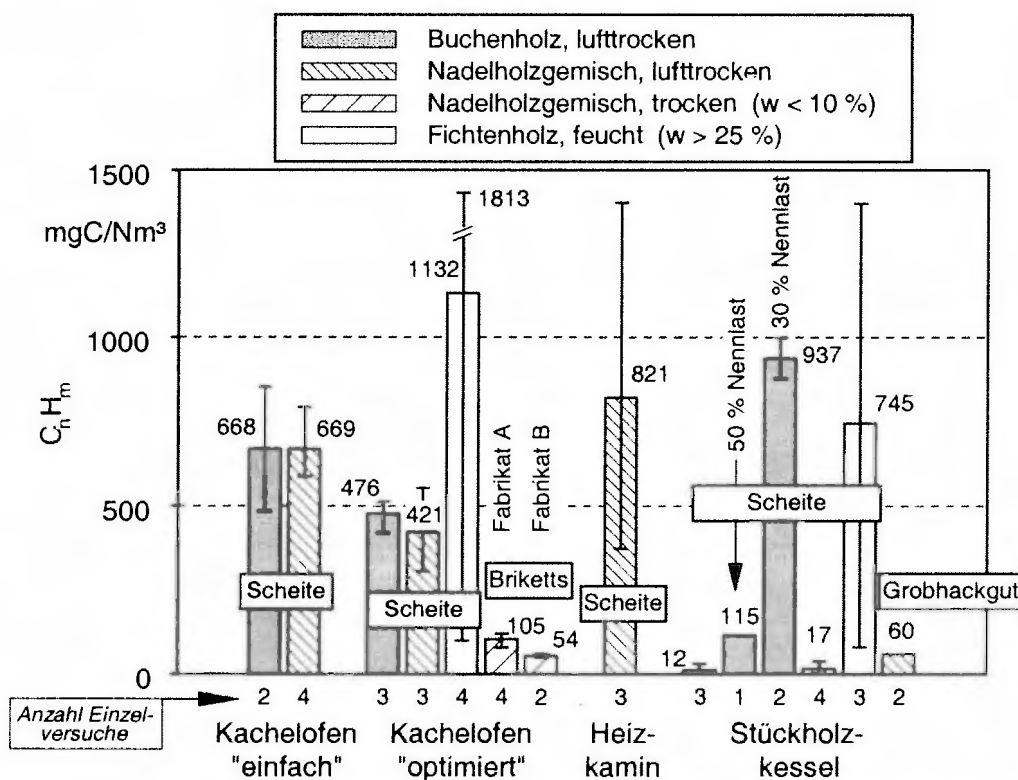


Abb. 20: C_nH_m -Emissionen der untersuchten Hausbrandfeuerungen. - Heizlast bei Einzelfeuerstätten: 70 - 110 %, Heizlast beim Stückholzkessel: ca. 100 % sowie zwei Versuche im Teillastbetrieb; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O_2 .

Als Produkte einer unvollständigen Verbrennung wird die Höhe der Kohlenwasserstoffemissionen maßgeblich von der Verbrennungsqualität der Feuerungsanlagen beeinflusst. Die Konzentrationen der Gesamtkohlenwasserstoff-Emissionen lagen in den Einzelversuchen zwischen 2 mgC/Nm^3 und 1800 mgC/Nm^3 . Für PAK (EPA-Verbindungen ohne Naphthalin) wurden Konzentrationen zwischen $7 \text{ } \mu\text{g/Nm}^3$ und $10400 \text{ } \mu\text{g/Nm}^3$ ermittelt.

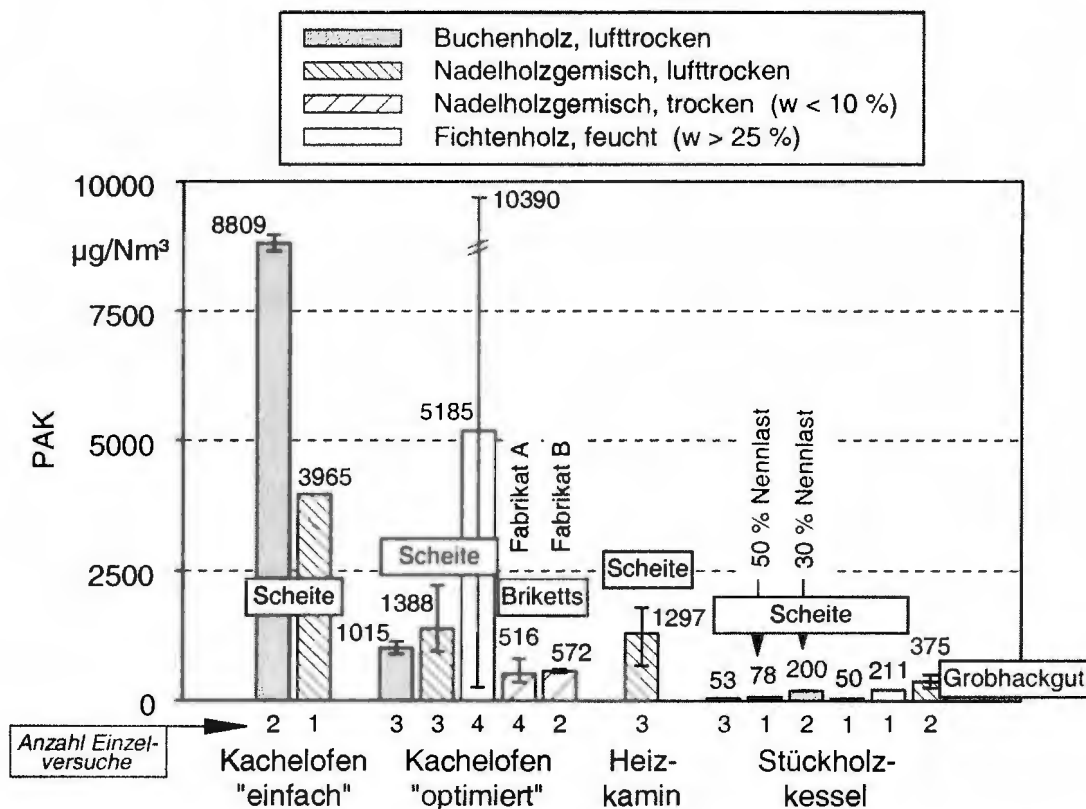


Abb. 21: PAK-Emissionen (Summenwert nach EPA ohne Naphthalin) der untersuchten Hausbrandfeuerungen. - Heizlast bei Einzelfeuerstätten: 70 - 110 %, Heizlast beim Stückholzkessel: ca. 100 % sowie zwei Versuche im Teillastbetrieb; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O_2 .

PCDD/F-Emissionen (gasförmiger und partikelgebundener Anteil). Eine weitere Zielgröße der Untersuchungen waren die Emissionen an polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen. Die ermittelten Konzentrationen sind in Abbildung 22 zusammenfassend dargestellt. Im Gegensatz zu den Emissionen von CO , C_nH_m und PAK liegen die PCDD/F-Emissionen in einem engen Bereich zwischen 2 pg TE/Nm^3 und 26 pg TE/Nm^3 . Die niedrigsten PCDD/F-Werte wurden in den Versuchen mit lufttrockenem Scheitholz am Stückholzkessel sowie am "optimierten" Kachelofen ermittelt. Dagegen lagen die PCDD/F bei der Verbrennung von "feuchtem" Holz und Holzbriketts am höchsten.

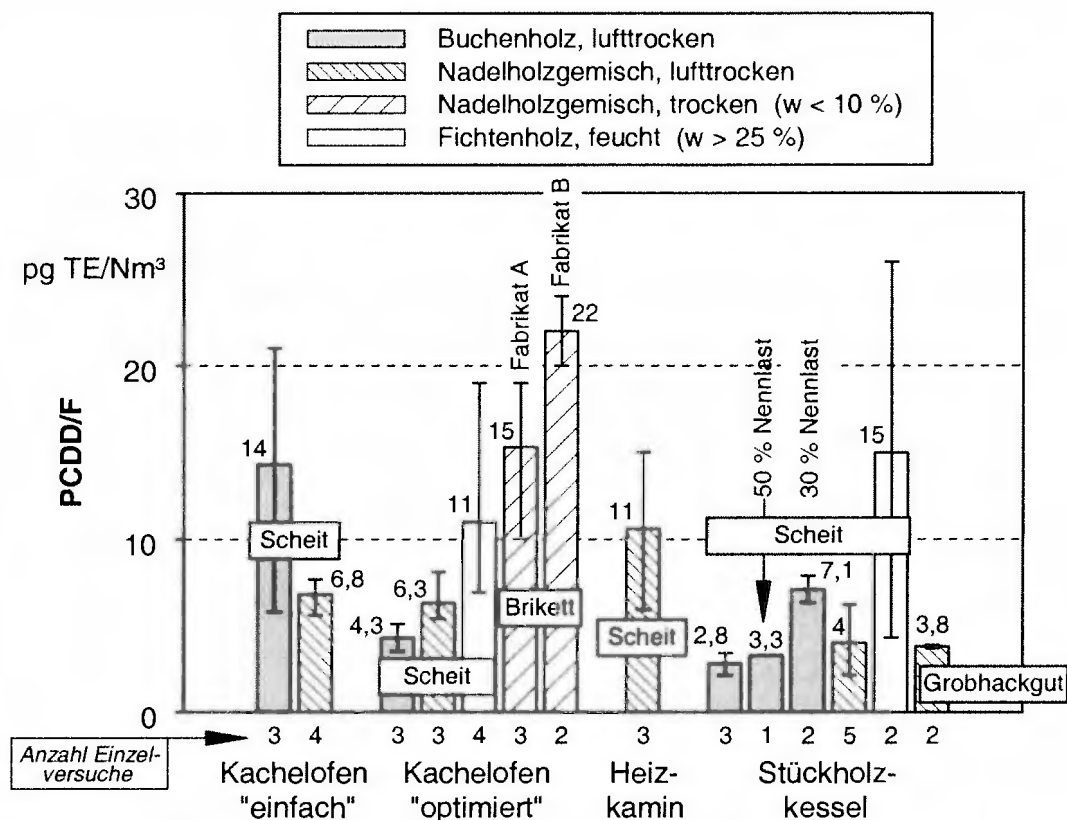


Abb. 22: PCDD/F-Emissionen der untersuchten Hausbrandfeuerungen. - Heizlast bei Einzelfeuerstätten: 70 - 110 %, Heizlast beim Stückholzkessel: ca. 100 % sowie zwei Versuche im Teillastbetrieb; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

HCl-Emissionen. Die Chlorwasserstoffsäure (HCl) ist ein Verbrennungsprodukt, das beim Einsatz von chlorhaltigen Brennstoffen gebildet wird. Die Bedeutung von HCl liegt zum einen in seiner korrosiven Wirkung und zum anderen in seinem Einfluß auf die Bildung von PCDD/F. Wie man heute weiß, finden die Chlorierungsreaktionen, in denen Organohalogenverbindungen wie PCDD/F entstehen, bei der unvollständigen Verbrennung in Folgereaktionen über das primär gebildete HCl statt (siehe auch Kap. 2.2.3) [1, 7].

In den Verbrennungsversuchen, die in diesem Projektabschnitt ausschließlich mit naturbelassenen Holzbrennstoffen durchgeführt wurden, lagen die Konzentrationen der HCl-Emissionen grundsätzlich unter 1 mg/Nm³. Sie waren beim Stückholzkessel mit <0,2 mg/Nm³ tendenziell niedriger als bei den drei Einzelfeuerstätten.

Staubemissionen. Eine Vielzahl von PCDD/F- und PAK-Einzelverbindungen besitzen hohe Siedepunkte ($<350\text{ }^{\circ}\text{C}$; vgl. Kap. 2.2 und 2.3). Sie kondensieren bei der Abkühlung des Heizgases aus und lagern sich an Asche- und Flugstaubpartikel an. Die staubgebundenen PCDD/F- und PAK-Anteile stellen somit eine nicht unbedeutende Einflußkomponente der Gesamtfracht dar.

Einen Überblick über die Höhe der Staubemissionen gibt Abbildung 23. Die ermittelten Konzentrationen liegen insgesamt in einem Bereich zwischen 18 mg/Nm^3 und 168 mg/Nm^3 . Die höchste Staubfracht im Abgas zeigte der "einfache" Kachelofen. Seine Staubemissionen lagen zum Teil um mehr als das zweifache höher als beim "optimierten" Kachelofen. Die niedrigsten Staubemissionen wies der Stückholzkessel auf.

Bei der Verbrennung von "feuchtem" Holz wurde ein deutlicher Anstieg der Konzentrationswerte im Vergleich zu den luftgetrockneten Brennstoffen festgestellt. Ebenso führte die Verbrennung von Holzbriketts gegenüber den Holzscheiten zu erhöhten Staubemissionen.

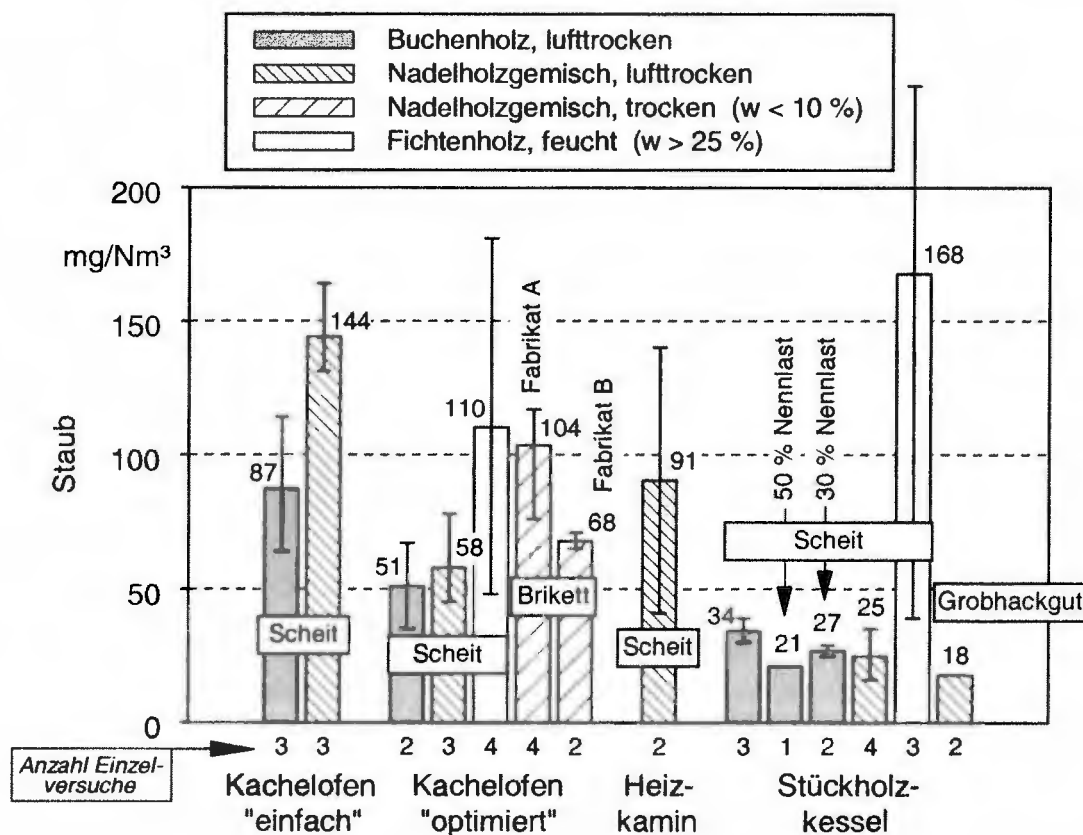


Abb. 23: Staubemissionen der untersuchten Hausbrandfeuerungen. - Heizlast bei Einzelfeuerstätten: 70 - 110 %, Heizlast beim Stückholzkessel: ca. 100 % sowie zwei Versuche im Teillastbetrieb; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

NO-Emissionen. Die NO-Emissionen waren zwar für die in diesem Projekt zu bearbeiten den Fragestellungen von untergeordneter Bedeutung, sie wurden aber zur Abrundung des Gesamtbildes erfaßt.

Wie bereits von NUSSBAUMER 1988 [75] aufgezeigt wurde, entstehen die Stickoxidemissionen bei der Holzverbrennung hauptsächlich aus dem Stickstoff des Brennstoffes. Die thermische und "prompte" NO_x -Bildung ist dagegen weniger relevant, da die hierfür erforderlichen Reaktionstemperaturen ($\vartheta > 1300^\circ\text{C}$) bei der Holzverbrennung nicht erreicht werden.

In den Verbrennungsversuchen lagen die NO -Konzentrationen zwischen 35 und 180 $\text{mg NO}_2/\text{Nm}^3$ (Abb. 24). Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluß der Brennstoffart bzw. seines Stickstoffgehaltes sowie der Anlagenleistung auf die Höhe der NO -Werte. Aus diesem Grund lagen die Konzentrationen mit 90 bis 180 $\text{mg NO}_2/\text{Nm}^3$ bei der Verbrennung von Buchenholz um etwa das Zweifache höher als bei der Verbrennung von Nadelholz (s. Stickstoffgehalt im Brennstoff, Tab. 17 auf S. 56). Die Teillastversuche am Stückholzkessel zeigen zudem, daß die Absenkung der Heizleistung eine Verringerung der NO -Emission bewirkt. Dies ist im wesentlichen auf die erniedrigten Feuerraumtemperaturen in diesen Lastzuständen zurückzuführen.

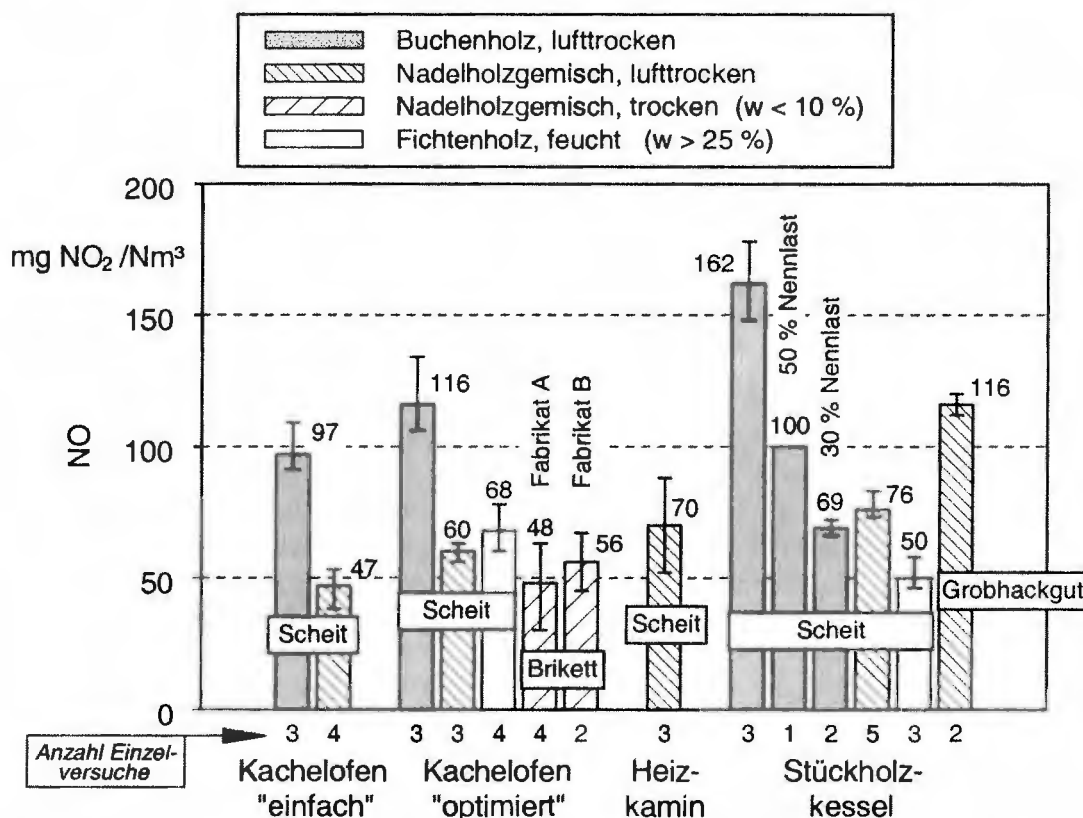


Abb. 24: NO -Emissionen der untersuchten Hausbrandfeuerungen. - Heizlast bei Einzelfeuerstätten: 70 - 110 %, Heizlast beim Stückholzkessel: ca. 100 % sowie zwei Versuche im Teillastbetrieb; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O_2 .

Emissionsfaktoren und Massenströme. Um Emissionsvergleiche mit Feuerungsanlagen anderer Leistungsklassen oder fossil befeuerten Feuerungsanlagen durchführen zu können, sind Emissionsangaben in Massenkonzentrationen nicht ausreichend. Je nach Vergleichsgegenstand kann daher auch die Zeit (Massenstrom) oder der Energieinhalt im Brennstoff (Emissionsfaktor) als Bezugsgröße für die emittierte Schadstoffmasse verwendet werden.

In der vorliegenden Untersuchung wurde eine Umrechnung der Emissionswerte auf Emissionsfaktoren und Massenströme für die Verbrennungsversuche mit den lufttrockenen Scheitholzbrennstoffen durchgeführt. Die Ergebnisse der Auswertungen sind in Tabelle 20 für die beiden Kachelöfen und den Stückholzkessel zusammengefaßt. Darin werden auch die Konzentrationen der PAK- und PCDD/F-Einzelverbindungen Benzo[a]pyren (B(a)P) und 2,3,7,8-Cl₄DD angegeben. Die Emissionswerte stellen Mittelwerte aus Einzelversuchen mit Buchenholz und Nadelholzgemisch dar, in denen die Feuerungsanlagen in einem praxisüblichen Lastzustand betrieben wurden. Einzelwerte mit großen Abweichungen vom gesamten Wertekollektiv blieben unberücksichtigt.

Tab. 20: Durchschnittliche Abgasemissionen der untersuchten Holzfeuerungsanlagen. - Brennstoff: Buche und Nadelholzgemisch; Heizlast bei Einzelfeuerstätten: 70 - 110 %; Heizlast beim Stückholzkessel: 50 - 110 %.

		Kachelofen "einfach"		Kachelofen "optimiert"		Stückholzkessel	
Luftfaktor λ		---		---		---	
Massenkonzentrationen (13 Vol.-% O ₂)							
CO	mg/Nm ³	5 193	n = 6	2 052	n = 6	547	n = 8
Staub	mg/Nm ³	116	n = 6	55	n = 5	28	n = 8
C _n H _m	mg C/Nm ³	668	n = 6	448	n = 6	27	n = 8
PAK	µg/Nm ³	8 458 ¹⁾	n = 3	1 798 ¹⁾	n = 6	69	n = 5
B(a)P	µg/Nm ³	293	n = 3	94	n = 6	0,9	n = 5
PCDD/F	pg TE/Nm ³	10	n = 7	5	n = 6	4	n = 8
2,3,7,8-Cl ₄ DD	pg/Nm ³	1	n = 7	1	n = 6	0,5	n = 8
HCl	mg/Nm ³	0,6	n = 7	0,4	n = 6	<0,2	n = 8
NO ²⁾	mg NO ₂ /Nm ³	97 (47)	n = 3	116 (60)	n = 3	162 (76)	n = 3
NO _x ²⁾	mg NO ₂ /Nm ³	111 (71)	n = 3 (1)	n.b.	n = 0	172 (93)	n = 1 (3)
Emissionsfaktoren (anlagenbezogen)							
CO	mg/MJ H _u	3 632		1 346		370	
Staub	mg/MJ H _u	87		39		19	
C _n H _m	mg C/MJ H _u	465		296		18	
PAK	µg/MJ H _u	5 089 ¹⁾		1 288 ¹⁾		46	
B(a)P	µg/MJ H _u	189		68		0,6	
PCDD/F	pg TE/MJ H _u	7		4		2	
2,3,7,8-Cl ₄ DD	pg/MJ H _u	0,7		0,8		0,3	
HCl	mg/MJ H _u	0,4		0,3		<0,1	
NO ²⁾	mg NO ₂ /MJ H _u	59 (36)		70 (43)		105 (53)	
NO _x ²⁾	mg NO ₂ /MJ H _u	68 (51)		n.b.		107 (64)	
Massenströme							
CO	g/h	166		84		43	
Staub	g/h	4,0		2,4		2,5	
C _n H _m	g C/h	21		19		1,7	
PAK	mg/h	268 ¹⁾		82 ¹⁾		5,1	
B(a)P	mg/h	9,8		4,4		0,07	
PCDD/F	pg TE/h	347		239		299	
2,3,7,8-Cl ₄ DD	pg/h	33		48		42	
HCl	mg/h	19		18		<4	
NO ²⁾	g NO ₂ /h	3,2 (1,5)		4,3 (2,8)		16 (6,5)	
NO _x ²⁾	g NO ₂ /h	3,6 (2,4)		n.b.		15 (8,2)	

n Anzahl der zugrundeliegenden Verbrennungsversuche, *n.b.* nicht bestimmt

PAK angegeben als Summenwerte von 16 Einzelverbindungen nach EPA.

¹⁾ Naphthalinwert fehlt wegen Meßgerätedefektes bei insgesamt 7 Versuchen. Er wurde daher aus Ergebnissen der verbliebenen 2 Versuche am "optimierten" Kachelofen sowie aus Literaturdaten [68] nachträglich abgeschätzt und eingerechnet.

²⁾ Werte in Klammern: Nadelholz, ansonsten Buchenholz.

4.2.2 Ergebnisse mit Altholz und Hausmüllbestandteilen

Die Verbrennungsversuche dieser Versuchsreihe wurden ausschließlich am "optimierten" Kachelofen durchgeführt. Als Brennstoffe wurden lackiertes und mit Holzschutzmitteln behandeltes Altholz sowie Mischungen aus Verpackungsmaterialien und Kunststoffen verwendet (s. Kap. 3.3). Ihre chemisch-stofflichen Eigenschaften wurden bereits in Kapitel 4.1 vorgestellt.

Die folgenden Abbildungen 25 bis 27 geben einen zusammenfassenden Überblick über die Höhe der ermittelten Emissionen an CO, Staub, C_nH_m (angegeben als Ges.-C), PAK, PCDD/F und HCl. Den Werten aus den Versuchen mit Altholz und Hausmüll werden zudem die Emissionswerte mit naturbelassenem Holz gegenübergestellt. Die Ergebnisse der einzelnen Verbrennungsversuche werden wiederum als arithmetische Mittelwerte für jede Versuchsvariante angegeben, wobei die Streuungen der Einzelwerte durch Spannweiten ausgewiesen werden.

CO- und Staubemissionen. Die Verbrennung der "Abfallchargen" führte mehrfach zu einer Minderung der Verbrennungsqualität, verbunden mit einer Zunahme der CO- und Staubemissionen (Abb. 25). Ausnahmen waren lediglich die Hopfenstange und das lackierte Holz. Bei der Hopfenstange lagen die CO-Emissionen auf dem Niveau des naturbelassenen Holzes, beim lackierten Holz sogar noch deutlich niedriger. Die geringeren Werte bei letztgenannten Brennstoffen sind dabei auf ihre verhältnismäßig hohe Trockenheit zurückzuführen. Mit Wassergehalten von 11 % FM waren sie um durchschnittlich 5 % Prozentpunkte trockener als die lufttrockenen Brennstoffe.

Die Zunahme der CO-Emissionen in den Versuchen mit Kunststoffen (PP, PE, PS und PVC) ist im wesentlichen auf die Tatsache zurückzuführen, daß die im Kachelofen erreichte Flammentemperatur für eine vollständige Verbrennung des großen Teer- bzw. Ölanteiles der Brennstoffe zu niedrig war.

Die große Spannweite in den Versuchen mit Verpackungsmaterial wurde weniger durch die eingesetzten Verpackungen als vielmehr durch die Art ihrer Aufschichtung im Feuerraum verursacht. Von den vier durchgeführten Versuchen wurden jeweils zwei mit vergleichbarem Aufbau der Brennstoffchargen durchgeführt. In diesen Versuchen waren die CO-Emissionswerte vergleichbar.

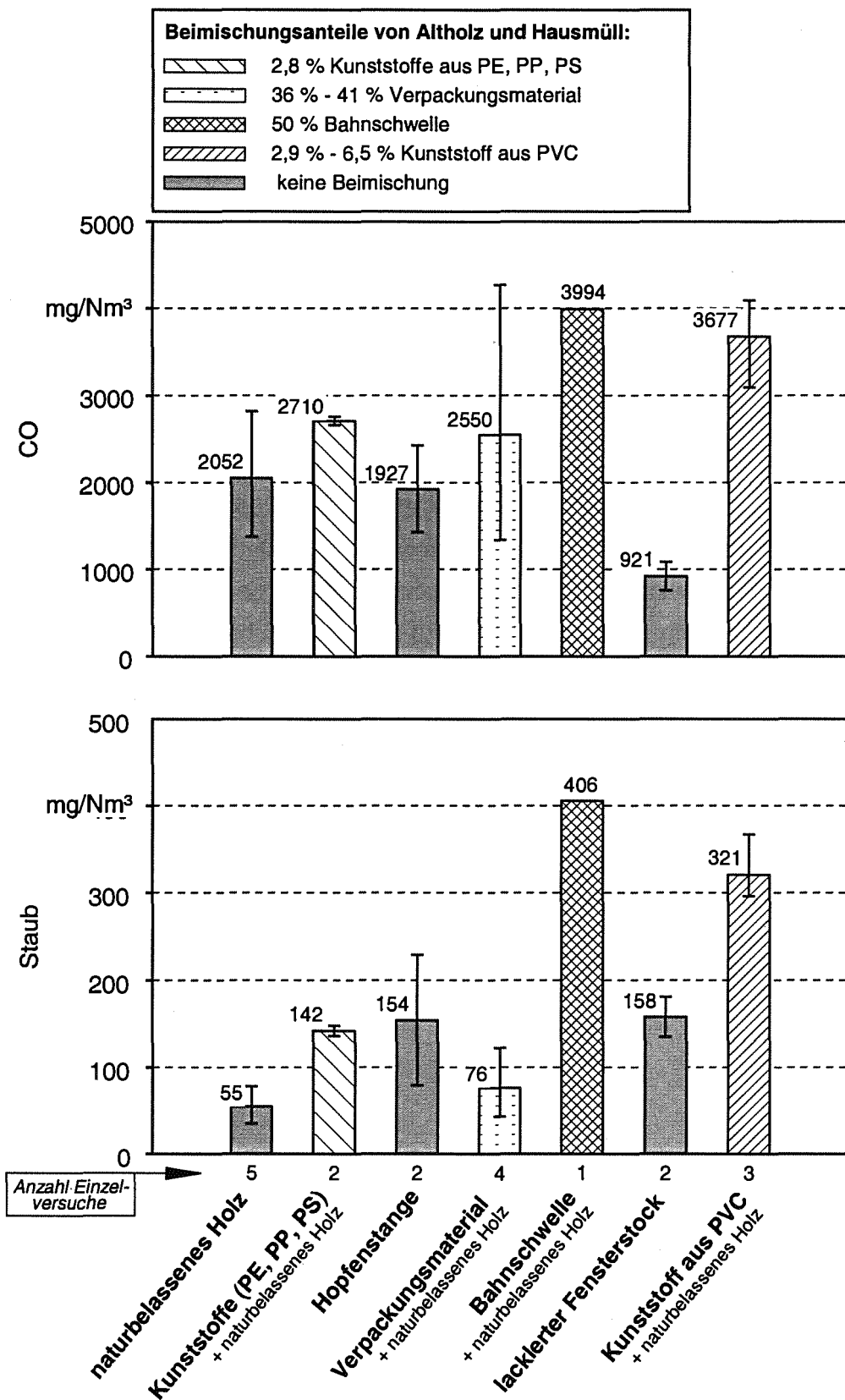


Abb. 25: CO- und Staubemissionen bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz, behandeltem Altholz und Hausmüllbestandteilen. - Feuerungsanlage: "optimierter" Kachelofen, Heizlast: 70 - 110 %, mittlere Wassergehalte im Brennstoff: 12 - 18 % FM; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

C_nH_m- und PAK-Emissionen. Auch bei der Verbrennung von behandeltem Altholz und Hausmüllbestandteilen lassen die Emissionen an Gesamtkohlenwasserstoffen einen grundsätzlichen Zusammenhang zur Höhe der CO-Emissionen erkennen (Abb. 26, vgl. Kap. 4.2.1). Dabei liegen die ermittelten Konzentrationswerte für C_nH_m ebenfalls höher als bei naturbelassenem Holz. Eine Ausnahme stellen wiederum die lackierten Hölzer dar, deren C_nH_m-Emissionen in den Versuchen um das Dreifache niedriger waren, was wohl auf ihren besonders trockenen Zustand (w = ca. 11 % FM) zurückzuführen ist.

Die beiden untersuchten Brennstoffgruppen ("naturbelassenes Holz" und "Abfall") zeigen besonders in der Höhe der PAK-Emissionen deutliche Unterschiede (Abb. 26). Mit Konzentrationswerten zwischen 2,7 mg/Nm³ und 83 mg/Nm³ liegen die PAK-Emissionen sowohl bei den Hausmüllbestandteilen als auch bei den behandelten Althölzern um ein Mehrfaches höher als bei den naturbelassenen Holzbrennstoffen. Das gilt auch für den prozentualen Anteil der PAK an der Gesamtkohlenwasserstoffemission. Während bei den in Abb. 26 zugrundegelegten Referenzversuchen (naturbelassenes Holz) der PAK-Anteil im Mittel nur 0,3 % der C_nH_m-Gesamtemission ausmacht, liegt dieser Anteil bei den Versuchen mit den "Abfallbrennstoffen" zwischen 0,7 % und 12 %. Die mit Abstand höchsten PAK-Emissionen wurden bei der Verbrennung der PAK-haltigen Bahnschwellen festgestellt. Die ermittelten Konzentrationen lagen fast 70fach höher als bei den naturbelassenen Holzbrennstoffen.

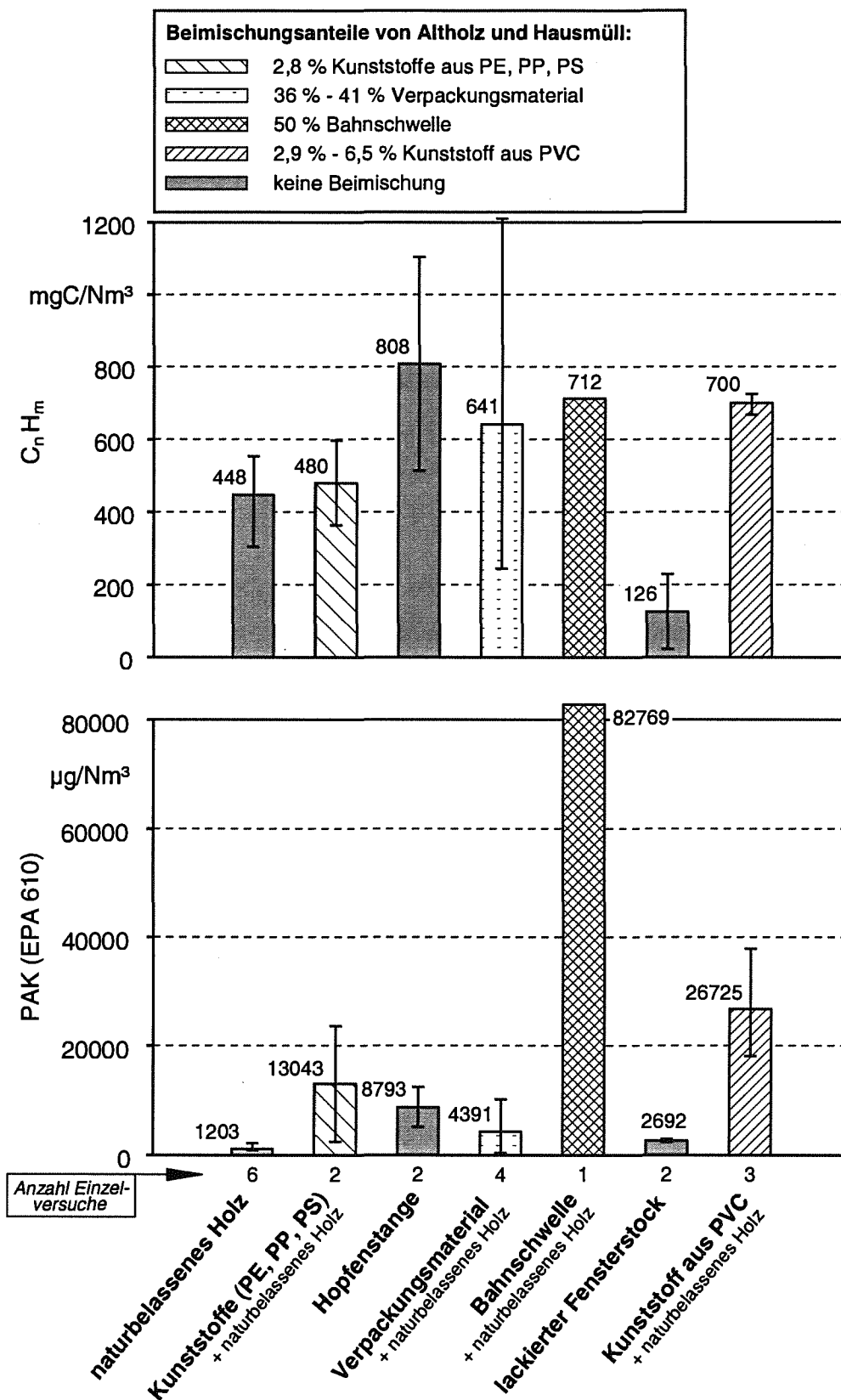


Abb. 26: C_nH_m - und PAK-Emissionen bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz, behandeltem Altholz und Hausmüllbestandteilen. - Feuerungsanlage: "optimierter" Kachelofen, Heizlast: 70 - 110 %, mittlere Wassergehalte im Brennstoff: 12 - 18 % FM; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O_2 .

PCDD/F- und HCl-Emissionen. Bei den "Abfallversuchen" lagen auch die PCDD/F- und HCl-Konzentrationen im Abgas höher als bei den Versuchen mit naturbelassenen Brennstoffen (Abb. 27). Die höchsten Emissionswerte wurden durch die PVC-haltigen Brennstoffmischungen verursacht. Ein Beimischungsanteil von lediglich 6,5 %⁵⁾ PVC-Folie zur Buchenholzcharge führte bereits zu PCDD/F-Emissionen von 8851 pg TE/Nm³ sowie zu HCl-Werten von 1036 mg/Nm³. Selbst die lackierten Hölzer, die aufgrund ihres geringen Wassergehaltes besser brannten als das naturbelassene Holz (s. CO-Emissionen in Abb. 25), verursachten PCDD/F-Emissionen von bis zu 4850 pg TE/Nm³. Besonderer Beachtung gilt in diesem Zusammenhang auch den verfeuerten Verpackungsmaterialien. Ihre Beimischung führte ebenfalls zu höheren PCDD/F- und HCl-Emissionen, wenngleich die Konzentrationen deutlich niedriger als in den PVC-Versuchen liegen. Bei der Mitverbrennung von PE-, PS- und PP-Kunststoffen konnten keine merklichen Abweichungen von den Versuchen mit naturbelassenem Holz beobachtet werden.

Inwieweit die zum Teil erhöhten PCDD/F- und HCl-Konzentrationen im Abgas auf einen erhöhten Chlorgehalt in den Brennstoffen zurückzuführen ist, kann an dieser Stelle nur vermutet werden (siehe auch Kap. 4.4.6).

⁵⁾ Trockenmasseanteil an der wasserfreien Gesamt-Brennstoffcharge

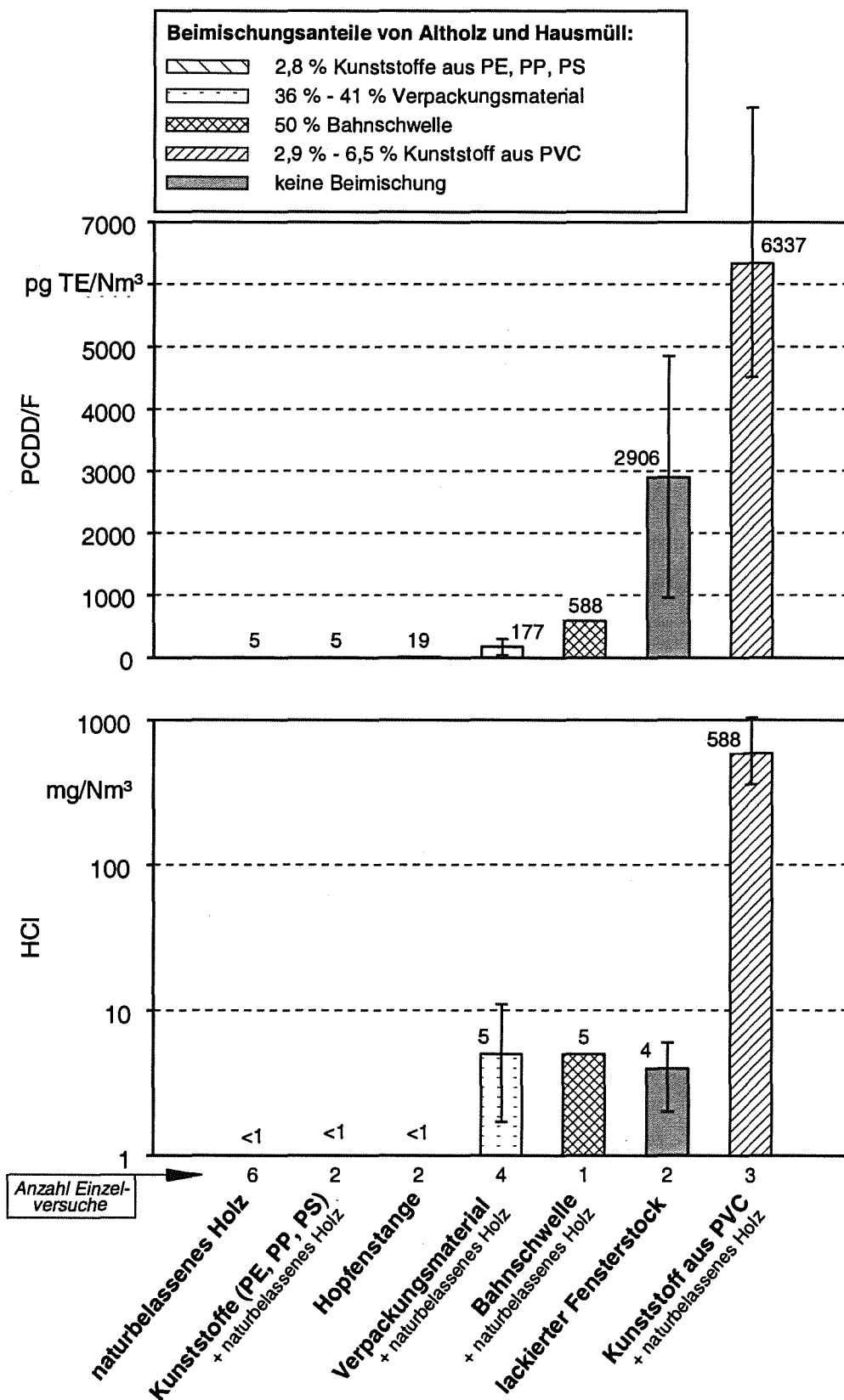


Abb. 27: PCDD/F- und HCl-Emissionen bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz, behandeltem Altholz und Hausmüllbestandteilen. - Feuerungsanlage: "optimierter" Kachelofen, Heizlast: 70 - 110 %, mittlere Wassergehalte im Brennstoff: 12 - 18 % FM; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

4.3 PCDD/F- und PAK-Gehalte in Aschen und Kaminruß

4.3.1 Ergebnisse mit naturbelassenem Holz

PAK und PCDD/F kommen aufgrund ihrer hohen Siedepunkte im Heizgas von Feststofffeuerungen nicht nur gasförmig vor. Je nach Temperatur kondensieren einzelne schwerflüchtige PAK und PCDD/F auf Partikeln der festen Verbrennungsrückstände aus. Bei den PCDD/F ist außerdem eine zusätzliche Neubildung auf den Aschen durch De-novo-Synthese möglich (vgl. Kap. 2.2.3).

Um einen grundsätzlichen Überblick über die PCDD/F- und PAK-Beladung der festen Verbrennungsrückstände zu erhalten, wurde eine Vielzahl der in den Verbrennungsversuchen gewonnenen Rückstandsproben analysiert. Untersucht wurden die Aschen aus dem Feuerraum, dem Wärmetauscher sowie die Feinflugasche ("Kaminruß") aus dem gereinigten Kaminteilstück. Damit wurden alle mengenmäßig relevanten Abscheidungsorte der Feuerungsanlagen berücksichtigt (Abb. 28).

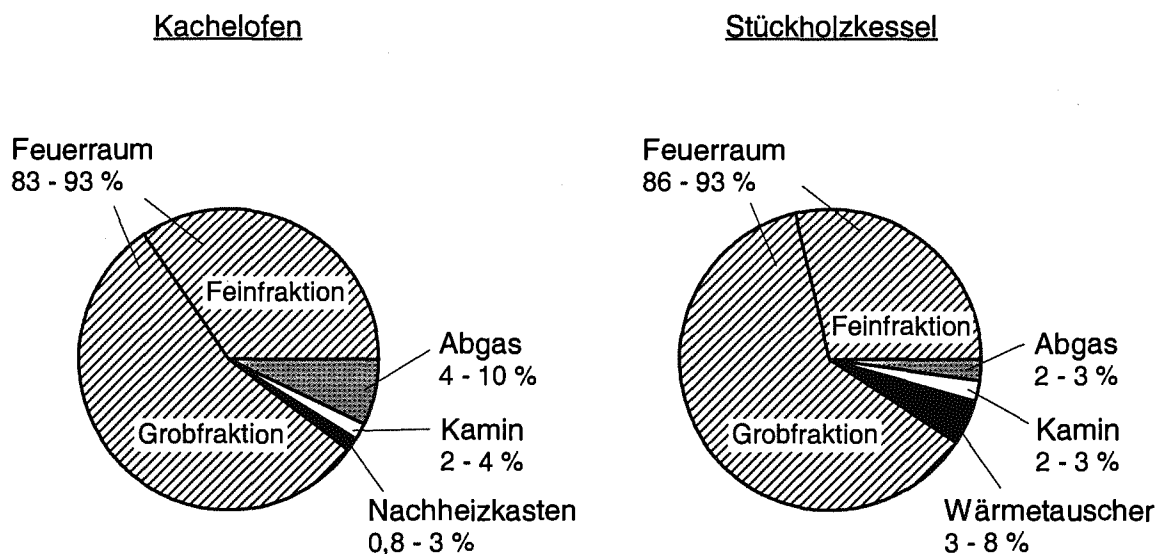


Abb. 28: Aufteilung der Gesamtaschemenge nach Abscheidungsstellen. - Die angegebenen Spannweiten wurden in Verbrennungsversuchen mit Nadel- und Buchenscheitholz bei Anlagenauslastungen zwischen 70 - 110 % ermittelt.

Hinweis: Angaben zur Flugstaubmenge im Abgas und zur Flugstaubablagerung im Kamin beziehen sich auf ein gereinigtes Kaminteilstück von 3,5 m ab Abgasstutzen und einer Staubmeßstelle am Teilstückende.

Feuerraumasche. Der größte Teil des Verbrennungsrückstandes verbleibt als Grobasche im Feuerraum. In den Verbrennungsversuchen mit Scheitholz waren dies 83 - 93 % des Gesamtrückstandes. Die im Siebversuch (s. Kap. 3.4) getrennte Grobfraction hatte dabei fast immer einen Anteil von 50 bis 70 % an der gesamten Feuerraumasche. Anhand von Glühverlustanalysen wurde festgestellt, daß es sich bei diesen Grobfractionen hauptsächlich um unverbrannte Brennstoffreste handelt (Glühverlust >97 % TM). Die Feinfraction der Feuerraumaschen bestand dagegen überwiegend aus dem mineralischen Rückstand der eingesetzten Brennstoffe. Die Glühverluste lagen hier zwischen 15 und 40 % TM.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung wurden beide Fraktionen der Feuerraumaschen auf PCDD/F und PAK analysiert. Um den Analysenumfang in Grenzen zu halten, wurden nur wenige ausgewählte Grobfractionenproben untersucht. Zudem wurden keine Aschenproben aus dem Heizkamin analysiert.

Ergebnisse zu PAK. Die PAK-Gehalte in den Feinfractionen der Feuerraumaschen sind in Abbildung 29 dargestellt. Die ermittelten Konzentrationen liegen zwischen 79 µg/kg TM und 66 mg/kg TM. Damit variieren sie ebenso, wie die im Abgas analysierten Werte (vgl. Abb. 21), in einem weiten Bereich. Die höchste PAK-Beladung zeigten die Aschen des Stückholzkessels, obwohl dieser die besten Ausbrandergebnisse unter allen untersuchten Feuerungen aufwies (s. CO-Emissionen). Die PAK-Konzentrationen der Feinfractionen lagen im Durchschnitt um das *10fache* höher als die der Kachelofenaschen.

Besonders hohe PAK-Gehalte (bis zu 66 mg/kg TM) wiesen die Aschen bei Kesselheizleistungen unterhalb des Schwachlastpunktes im intermittierenden Gebläsebetrieb auf (30 % Nennlast). Bei 50 % Nennlast hatte die Asche dagegen die niedrigste PAK-Beladung. Mit 1,6 mg/kg TM lag sie sogar deutlich unter den bei Nennlast ermittelten Konzentrationen.

Ein Unterschied zwischen den untersuchten Brennstoffarten und Aufbereitungsformen ist aufgrund der wenigen und zudem stark streuenden Einzelwerte nicht erkennbar. Das gilt auch für die Varianten mit feuchtem Brennstoff.

Die Analysen der Grobfractionen ergaben ähnliche PAK-Konzentrationen wie in der Feinfraction, obwohl es sich bei diesem Rückstand ausschließlich um unverbrannte Brennstoffreste handelte (s. oben). Die Gehalte in der Grobfraction lagen bei beiden Kachelöfen höher als in der Feinfraction, beim Stückholzkessel konnten dagegen tendenziell niedrigere Werte gefunden werden.

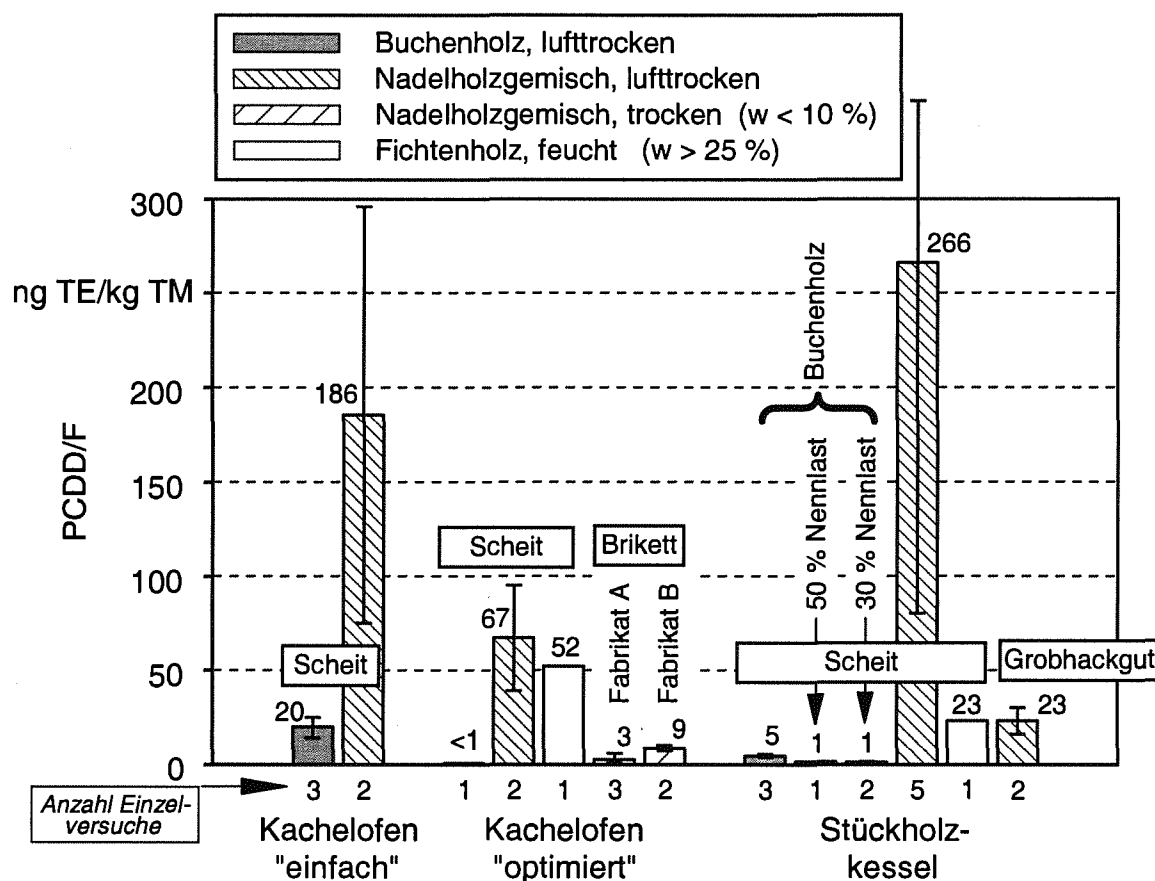


Abb. 30: PCDD/F-Gehalte in den Feinfraktionen der Feuerraumaschen aus den untersuchten Hausbrandfeuerungen. - Heizlast bei Einzelfeuerstätten: 70 - 110 %, Heizlast beim Stückholzkessel: ca. 100 % sowie zwei Versuche im Teillastbetrieb.

Wärmetauscherasche und Kaminruß. Nur ein kleiner Teil des Verbrennungsrückstandes verläßt mit dem Heizgas den Feuerraum (Abb. 28). Dieser wird als Flug- und Feinflugasche an den Wänden des Wärmetauschers und des Kamins abgeschieden. Die feinsten Partikel (Staub) werden jedoch mit dem Abgas in die Umgebung getragen. Bei den untersuchten Feuerungsanlagen lag der Anteil der im Heizgas mitgeführten Aschen in einer Größenordnung von 7 bis 17 % (bezogen auf die Gesamtrückstandsmenge). Es zeigte sich, daß gerade der Wärmetauscherbereich durch seine ascheabscheidende Wirkung zur Reduzierung der im Abgas verbleibenden Staubmenge beitragen kann. Während der Anteil des Kaminrußes 2 bis 4 % des Gesamtrückstandes betrug, lagen die Mengenanteile der Wärmetauscheraschen zwischen 0,8 und 8 % (Abb. 28).

Obwohl die Abscheidungsorte erst nach mehreren Verbrennungsversuchen gereinigt wurden (s. Kap. 3.4), waren die entnommenen Aschenmengen für eine Analyse oft zu gering. Die wenigen untersuchten Proben lassen dennoch eine grundsätzliche Bewertung der Wärmetauscheraschen und des Kaminrußes zu.

Ergebnisse zu PAK. Insgesamt wurden 18 Flugaschenproben aus den Bereichen des Wärmetauschers und Kamines ("Entrußungsstelle") untersucht. Aufgrund der geringen angefallenen Aschenmengen mußten jedoch mehrfach Mischproben von beiden Aschenfraktionen für die Analyse gebildet werden. Die ermittelten PAK-Konzentrationen lagen bei 15 Proben zwischen 22 und 79 mg/kg TM (Mittelwert: 48 mg/kg TM). Bei 3 Proben wurden PAK-Gehalte zwischen 160 und 201 mg/kg TM (Mittelwert: 180 mg/kg TM) festgestellt.

Der Vergleich der Aschen aus den Abscheidungsorten Feuerraum, Wärmetauscher und Kamin zeigt, daß die PAK-Konzentrationen mit zunehmendem Heizgas- bzw. Abgasweg steigen (Abb. 31), wobei die Gastemperaturen erwartungsgemäß sinken. Ebenso werden die Korngrößen der abgeschiedenen Aschen mit zunehmendem Gasweg kleiner. Der Konzentrationsanstieg wird somit durch die zunehmende Kondensation der PAK hervorgerufen. Die höheren spezifischen Oberflächen der feineren Flugaschen begünstigen zudem die Anlagerung an Partikel.

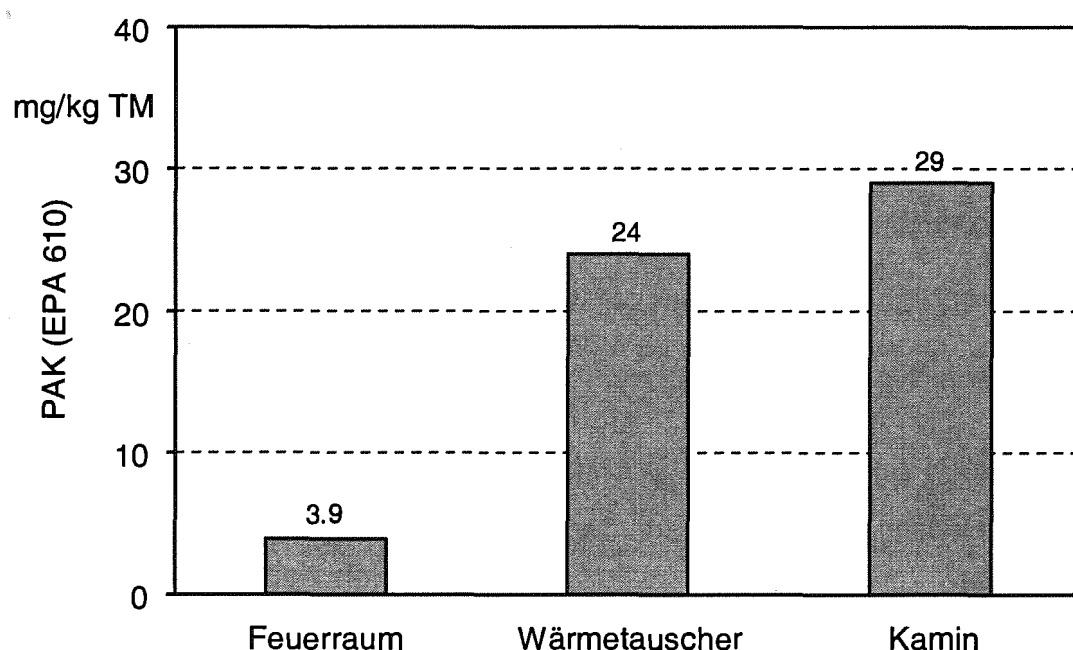


Abb. 31: PAK-Gehalte von Aschen aus verschiedenen Abscheidungsorten des untersuchten Stückholzkessels. - Brennstoff: Buchenscheitholz, Heizleistung: Nennwärmeleistung (Ergebnisse eines einzelnen Verbrennungsversuches).

Ergebnisse zu PCDD/F. Der PCDD/F-Gehalt der 18 untersuchten Flugaschenproben variierte zwischen 6,1 und 88 ng TE/kg TM (Mittelwert: 29 ng TE/kg TM). Wie Abbildung 32 am Beispiel der untersuchten Kesselaschen zeigt, ist bei den PCDD/F kein Zusammenhang zwischen der Konzentrationshöhe in den Aschen und dem Heizgas- bzw. Abgasweg festzustellen. Das bestätigen auch die Analysenergebnisse der Einzelofenaschen. Aufgrund der ähnlichen Stoffeigenschaften von PCDD/F und PAK hätte dieser Zusammenhang grundsätzlich auch bei den PCDD/F beobachtet werden müssen. Daraus läßt sich folgern, daß die hohen PCDD/F-Konzentrationen der Feuerraumaschen bei Nadelholz sowie der Wärmetauscheraschen bei Buchenholz nur durch eine zusätzliche Synthese (De-novo-Synthese) auf den Aschen zustande gekommen ist. Die deutlichen Unterschiede zwischen den Buchenholz- und Nadelholzaschen lassen auf eine Brennstoffabhängigkeit schließen (s. Kap. 4.4.4). Einen abschließenden Überblick über die PCDD/F- und PAK-Gehalte der untersuchten Aschen gibt Tabelle 21.

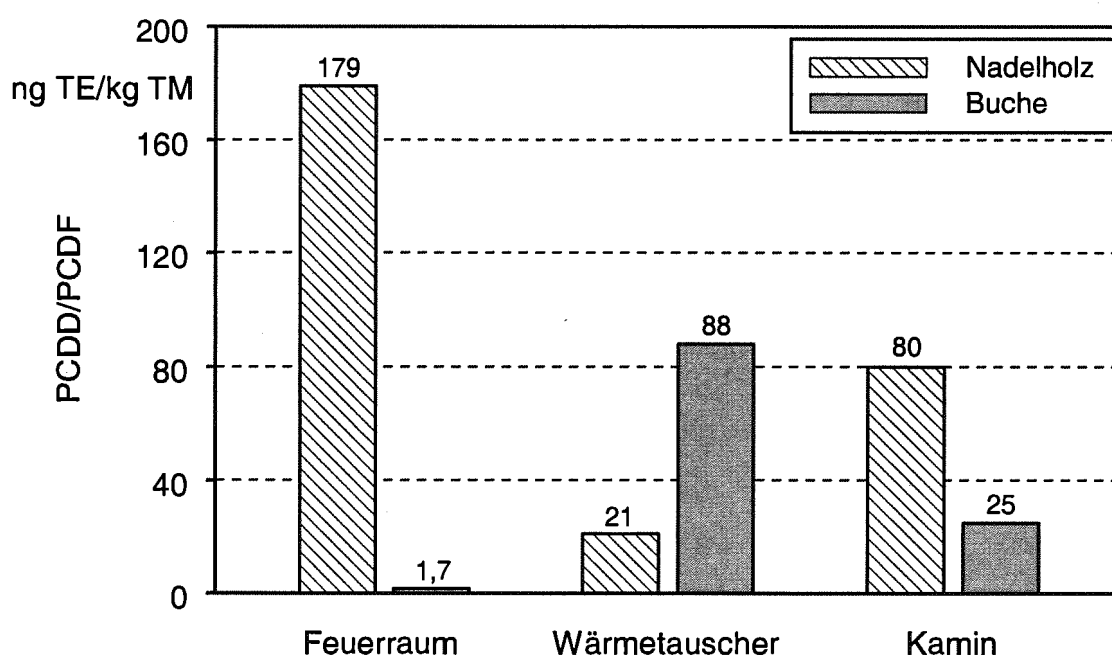


Abb. 32: PCDD/F-Gehalte von Aschen aus verschiedenen Abscheidungsarten des untersuchten Stückholzkessels. - Heizleistung: Nennwärmeleistung (Ergebnisse eines einzelnen Verbrennungsversuches).

Tab. 21: Durchschnittliche organische Schadstoffgehalte in festen Verbrennungsrückständen der untersuchten Holzfeuerungsanlagen. - Heizlast: 100 %; Brennstoff: lufttrockenes Scheitholz.

Abscheidungsart	Kachelofen "einfach"		Kachelofen "optimiert"		Stückholzkessel	
	Nadelholz	Buche	Nadelholz	Buche	Nadelholz	Buche
Glühverluste in Gew.-%*) (Anzahl Proben in Klammern)						
Feuerraum						
Feinfraktion ¹⁾	23 (1) ⁴⁾	35 (3)	16 (1) ⁴⁾	39 (1) ⁴⁾	14 (2)	32 (1)
Grobfraktion ²⁾	98 (1) ⁴⁾	97 (1)	94 (1) ⁴⁾	98 (1) ⁴⁾	97 (1)	98 (1)
PCDD/F in ng TE/kg TM						
Feuerraum						
Feinfraktion ¹⁾	75 (1) ⁴⁾	20 (3)	39 (1) ⁴⁾	0,8 (1) ⁴⁾	310 (2)	4,3 (1)
Grobfraktion ²⁾	0,7 (1) ⁴⁾	1,2 (1)	0,9 (1) ⁴⁾	0,6 (1) ⁴⁾	1,6 (1)	0,9 (1)
Wärmetauscher						
Kamin ³⁾	12 (1) ⁴⁾	6,5 (1) ⁴⁾	n.b.	3,9	35 (2)	88 (1)
		7,9 (1) ⁴⁾	n.b.		84 (2)	25 (1)
2,3,7,8-Cl ₄ DD in ng/kg TM						
Feuerraum						
Feinfraktion ¹⁾	11	6,7	7,0	0,3	37	2,0
Grobfraktion ²⁾	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1	0,14	<0,2
Wärmetauscher						
Kamin ³⁾	2,8	1,6	n.b.	<0,4	6,3	33
		1,6	n.b.		17	2,3
PAK ⁵⁾ in mg/kg TM						
Feuerraum						
Feinfraktion ¹⁾	1,1	0,5	0,2	0,3	1,7	4,6
Grobfraktion ²⁾	3,2	0,6	1,0	1,3	n.b.	3,7
Wärmetauscher						
Kamin ³⁾	77	79	n.b.	n.b.	22	24
		29	n.b.	n.b.	48	29
B(a)P in µg/kg TM						
Feuerraum						
Feinfraktion ¹⁾	20	<4,5	<3,9	<3,6	29	9,1
Grobfraktion ²⁾	<0,9	<0,3	<1,0	37	n.b.	<1,1
Wärmetauscher						
Kamin ³⁾	8900	6300	n.b.	n.b.	1300	390
		810	n.b.	n.b.	2000	830

*) Glühtemperatur $\vartheta = 815\text{ °C}$, Glühdauer $t = 6\text{ h}$.

n.b. nicht bestimmt

¹⁾ Durchgang aus Siebung mit Siebmaschenweite von $d = 3,15\text{ mm}$.

²⁾ Rückstand aus Siebung mit Siebmaschenweite von $d = 3,15\text{ mm}$.

³⁾ Mengenangaben bezogen auf ein definiertes Kaminteilstück von 1m Länge ("Entrußungsstrecke").

⁴⁾ Mischproben aus den Aschen von zwei bis vier Verbrennungsversuchen.

⁵⁾ Summe von 16 Einzelverbindungen nach EPA.

4.3.2 Ergebnisse mit Altholz und Hausmüllbestandteilen

Die Untersuchungen der festen Verbrennungsrückstände beschränkten sich nicht nur auf die Naturholzaschen. Zur Analyse kamen ebenso eine Vielzahl von Aschenproben aus den Verbrennungsversuchen mit Altholz und Hausmüllbestandteilen. Dabei wurden die angefallenen Feinfraktionen der Feuerraumaschen (je 1 pro Versuch), die Wärmetaucheraschen und der Kaminruß (je 1 pro Versuchsvariante) untersucht. Die Grobfraktionen der Feuerraumaschen wurden wiederum nur durch ausgewählte Proben berücksichtigt. Einen Überblick über die ermittelten PCDD/F-Konzentrationen gibt Abbildung 33. Zum Vergleich wurden darin auch die PCDD/F-Gehalte der analysierten Naturholzaschen (5 Proben) dargestellt.

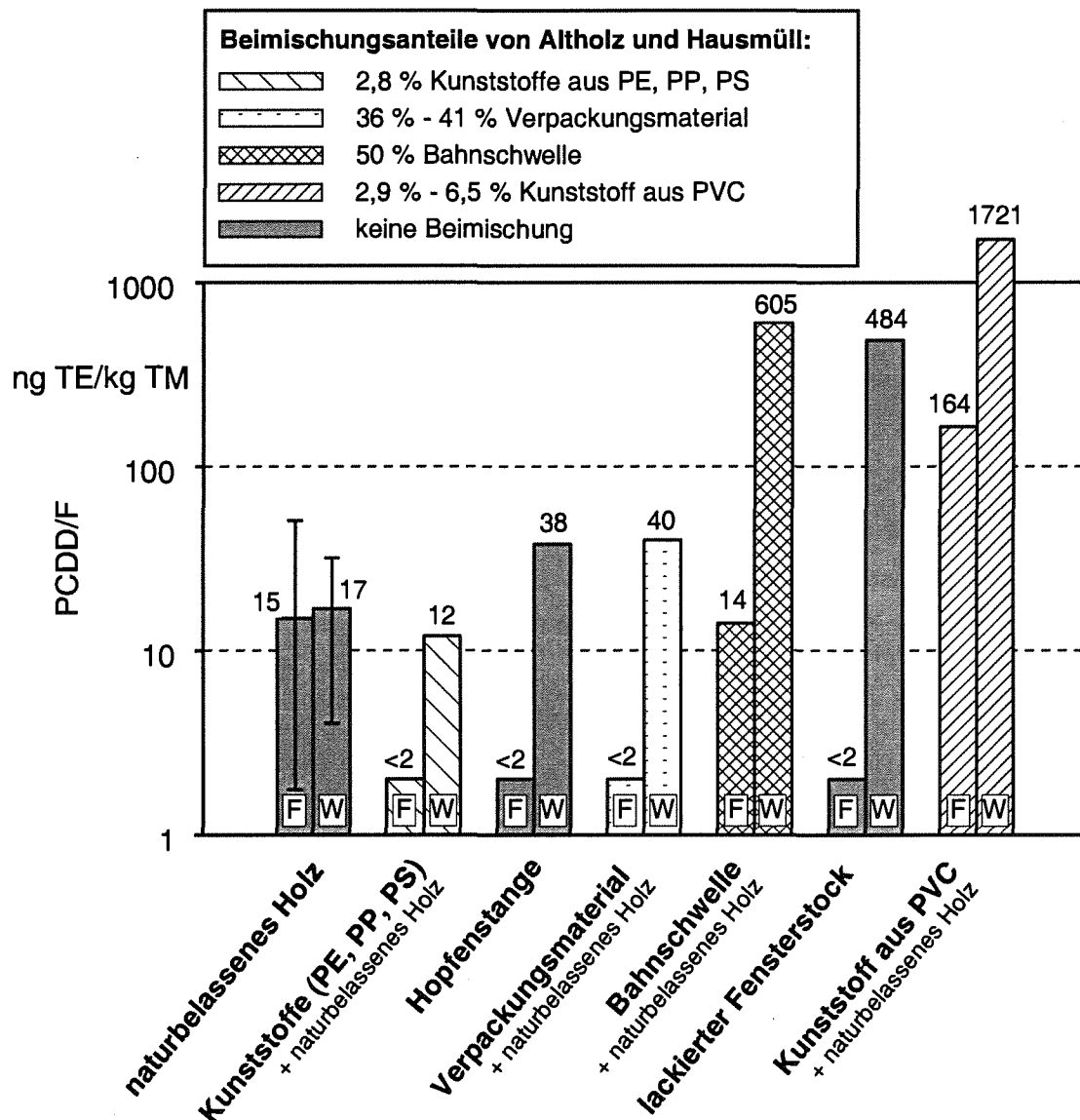


Abb. 33: PCDD/F-Gehalte von Aschen aus der Verbrennung von behandeltem Altholz und Hausmüllbestandteilen, aufgeteilt nach den Abscheidungsstellen Feuerraum (F) und Wärmetauscher/Kamin (W). - Feuerungsanlage: "optimierter" Kachelofen, Heizlast: 70 - 110 %, mittlere Wassergehalte im Brennstoff: 12 - 18 % FM.

Die Grob- und Flugaschen aus den Müllverbrennungsversuchen weisen deutliche Unterschiede im PCDD/F-Gehalt auf. In den Grobaschen wurden insgesamt nur geringe PCDD/F-Gehalte festgestellt. Die Konzentrationswerte lagen in mehreren Fällen sogar unterhalb der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens (<2 ng TE/kg TM). Selbst die Grobaschen aus der Verbrennung des naturbelassenen Holzes lagen im dargestellten Mittelwert von 5 Proben höher. Lediglich bei den Versuchen mit PVC war die Feuerraumasche stärker belastet.

Eine höhere PCDD/F-Beladung zeigten dagegen die Flugaschen. Mit Konzentrationswerten zwischen 484 und 1721 ng TE/kg TM wiesen die Flugaschen der lackierten Hölzer, Bahnschwellen und PVC-Kunststoffen den höchsten PCDD/F-Gehalt auf. Diese Brennstoffe hatten auch die höchsten PCDD/F-Gehalte im Abgas (vgl. Abb. 22). In den Flugaschen der restlichen Müllbrennstoffe wurden PCDD/F-Konzentrationen zwischen 12 und 40 ng TE/kg TM analysiert. Damit lagen sie in dem Konzentrationsbereich, der auch für die Flugaschen des naturbelassenen Holzes ermittelt wurde.

Ein merklicher Unterschied in der PCDD/F-Beladung wurde auch bei diesen Brennstoffen zwischen den Wärmetauscheraschen und dem Kaminruß festgestellt (vgl. Abb. 32 in Kap. 4.3.1). Dabei lagen die PCDD/F-Gehalte in der Wärmetauscherasche 1,5fach bis 4,5fach höher.

Hinsichtlich der PAK-Gehalte in den Grob- und Flugaschen der Müllbrennstoffe wurden kaum Unterschiede zum naturbelassenen Holz festgestellt (Abb. 34). Lediglich die teer- und ölhaltigen Brennstoffe, wie die Bahnschwellen und der Kunststoffmix, wiesen in den PAK-Gehalten der Flugaschen deutlich höhere Konzentrationen (290 und 600 mg/kg TM) auf.

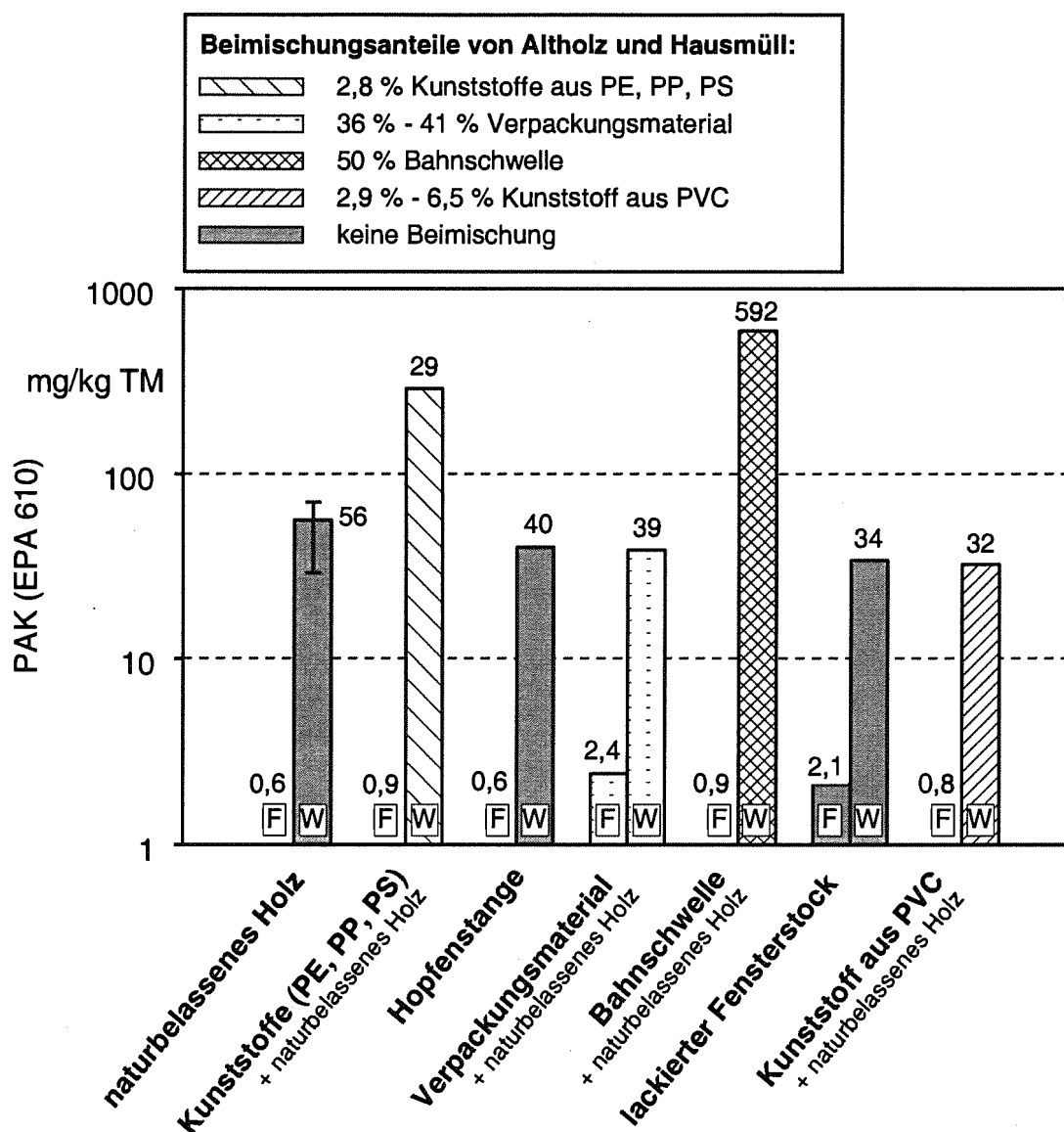


Abb. 34: PAK-Gehalte von Aschen aus der Verbrennung von behandeltem Altholz und Hausmüllbestandteilen, aufgeteilt nach den Abscheidungsorten Feuerraum (F) und Wärmetauscher/Kamin (W) . - Feuerungsanlage: "optimierter" Kachelofen, Heizlast: 70 - 110 %, mittlere Wassergehalte im Brennstoff: 12 - 18 Gew.-%.

4.4 Identifikation von Einflüssen auf die PCDD/F- und PAK-Bildung

In den vorangegangenen Kapiteln 4.2 und 4.3 wurde ein umfassender Überblick über die Höhe der ermittelten PCDD/F- und PAK-Gehalte in den Verbrennungsrückständen gegeben. Dabei konnte besonders bei den PAK, zum Teil aber auch bei den PCDD/F, eine hohe Variabilität in den Konzentrationswerten festgestellt werden.

Ziel dieses Kapitels ist die Analyse der in den Verbrennungsversuchen untersuchten Brennstoffe und Feuerungsanlagen hinsichtlich ihres Einflusses auf die PCDD/F- und PAK-Bildung. Dabei werden im einzelnen folgende brennstoff- und feuerungsspezifischen Parameter betrachtet:

- Anlagentechnik
- Anheizen
- Lastzustand
- Brennstoffart
- Brennstoffform
- Wassergehalt des Brennstoffs
- Chlorgehalt des Brennstoffs.

Eine varianzanalytische Auswertung zur Überprüfung statistisch gesicherter Zusammenhänge zwischen Einflußfaktoren und Zielgrößen war nicht Gegenstand des Vorhabens. Sie hätte zudem eine größere Anzahl von Versuchswiederholungen erfordert.

Als Kenngrößen für den Verbrennungsprozeß werden die Luftverhältniszahl λ , die CO- und Staub-Konzentrationen im Abgas sowie die Temperaturen im Glutbett- und Nachverbrennungsbereich herangezogen. Aussagen über die Abkühlung des Rauchgases geben die Temperaturen am Wärmetauschereingang, im Entrußungsbereich und an der Abgasprobenahmestelle (s. Abb. 16).

Nachfolgend wird aufgrund der zum Teil sehr niedrigen PCDD/F-Gehalte keine Umrechnung mit toxischen Äquivalentfaktoren (I-TEF) vorgenommen. Die Konzentrationen werden lediglich als Summenwerte der tetra- bis octachlorierten Verbindungen angegeben.

4.4.1 Anlagentechnik

Zur Bewertung von Einflüssen durch die Anlagentechnik werden im folgenden die Untersuchungsergebnisse von den beiden Kachelöfen sowie vom Stückholzkessel herangezogen. Sie ermöglichen einen Vergleich der verbrennungstechnisch sehr unterschiedlichen Systeme Ofen (oberer Abbrand, kleine Brennstoffchargen, Naturzugbetrieb, Wärmeabgabe an Luft, usw.) und Kessel (unterer Abbrand, große Brennstoffchargen, Gebläsebetrieb, Wärmeabgabe an Wasser, usw.). Durch gezielte Auswahl zweier unterschiedlicher Ofenmodelle, die sich auch in ihrem Baujahr und somit in ihrem Entwicklungsstand stark unterscheiden, wurde versucht, den Faktor Verbrennungsqualität bewußt abzustufen, um erste Auswirkungen dieser Einflußgröße auf die PCDD/F- und PAK-Bildung feststellen zu können (vgl. Anlagenbeschreibung in Kap. 3.3.1). Eine abgesicherte Bewertung dieses Einflusses wird jedoch erst mit einer größeren Anzahl untersuchter Feuerungen möglich.

Die charakteristischen **Verbrennungswerte und Temperaturen** der drei Feuerungsanlagen sind in Tabelle 22 am Beispiel der Verbrennungsversuche mit Buchenscheitholz zusammengefaßt. Der Kachelofen mit einfacher Verbrennungstechnik weist die niedrigste Verbrennungsqualität auf. Eine bessere Verbrennung erzielt der "optimierte" Kachelofen, der wiederum deutlich schlechter als der moderne Stückholzkessel abschneidet (s. CO, ϑ_{GLUT} , ϑ_{NVBR}). Die feuerungstechnisch optimierten Anlagen weisen zudem geringere Staubkonzentrationen im Abgas auf.

Tab. 22: Verbrennungswerte und Temperaturen der untersuchten Feuerungstypen. - Angegeben sind Mittelwerte aus drei Verbrennungsversuchen; Heizlast: 70 - 110 %; Brennstoff: lufttrockenes Buchenscheitholz.

Anlage/System	λ [---]	CO [mg/Nm³]	Staub [mg/Nm³]	$\vartheta_{\text{GLUT}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{NVBR}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{WTein}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{KAMIN}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{ABGAS}}^*$ [°C]
Kachelofen "einfach"	3,8	5026	87	580	447	438	221	181
Kachelofen "optimiert"	4,7	2390	51	667	537	435	228	193
Stückholzkessel	2,1	340	34	879	1005	n.b.	183	162

n.b. nicht bestimmt

* Temperaturmeßstellen (vgl. Kap. 3.4): GLUT: Glutbettbereich, NVBR: Nachverbrennungsbereich, WT_{ein}: Wärmetauschereingang, KAMIN: Entzündungsbereich, ABGAS: Abgasprobenahmestelle.

Die anlagentechnischen Unterschiede beschränken sich bei den beiden Kachelöfen in erster Linie auf die Feuerungskomponente (Heizeinsatz). Da keine wesentlichen konstruktiven Unterschiede in den Wärmetauschern (= Nachheizkasten) bestehen, können vergleichbare Abkühlungsraten im Heizgas festgestellt werden (s. $\dot{V}_{WTein}$, $\dot{V}_{KAMIN}$, $\dot{V}_{ABGAS}$). Systembedingte Unterschiede im Abkühlvorgang sind erwartungsgemäß zwischen dem Kachelofen und dem Stückholzkessel zu erkennen.

Vergleich “einfache” und “optimierte” Kachelofenfeuerung. Bei den beiden Kachelöfen zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen den PCDD/F- und PAK-Konzentrationen des Abgases sowie der festen Verbrennungsrückstände (beide im folgenden als Gesamt-Output bezeichnet) und dem Stand ihrer Verbrennungstechnik (Tab. 22, Abb. 35 und 36). Die Konzentrationen der beiden Substanzklassen liegen beim Kachelofen mit verbrennungstechnisch optimiertem Heizeinsatz grundsätzlich niedriger als beim “einfachen” Kachelofen.

Vergleich “optimierter” Kachelofen und Stückholzkessel. Zwischen dem Kachelofen und dem Heizkessel ist kein einheitlicher Unterschied bei den PCDD/F- und PAK-Gehalten des Gesamt-Outputs festzustellen. So ist der PCDD/F-Anteil beim Stückholzkessel größer als beim “optimierten” Kachelofen, obwohl die Verbrennung beim Kessel vollständiger abläuft. Ein genereller Zusammenhang zwischen dem PCDD/F-Gehalt und der Verbrennungsqualität läßt sich damit aus den vorliegenden Ergebnissen nicht ableiten. Vielmehr scheinen systembedingte Effekte einen größeren Einfluß zu haben.

Der Vergleich der Dioxin-Furanverhältnisse in den Abgas- und Feuerraumaschenproben (im folgenden als D/F-Verhältnis abgekürzt), zeigt ebenfalls keinen einheitlichen Trend zwischen den beiden Feuerungssystemen (Abb. 23). Während der relative Furananteil im Abgas des Kessels größer ist als beim Kachelofen ($D/F_{Kessel} < D/F_{Ofen}$), kehrt sich dieser Trend in der Feuerraumasche um ($D/F_{Kessel} > D/F_{Ofen}$).

Der Vergleich der PAK-Gehalte zwischen den Verbrennungsrückständen des Kessels und des “optimierten” Kachelofens zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen dem Abgas und der Feuerraumasche. Während die PAK-Konzentrationen im Abgas des Stückholzkessels, wie erwartet, niedriger sind als beim Kachelofen, liegen sie in der Feuerraumasche deutlich höher. Der verhältnismäßig hohe Glühverlust der Kesselfeuerraumasche läßt erkennen, daß der Brennstoffabbrand beim Kessel bei weitem nicht so vollständig ist wie der Ausbrand der Verbrennungsgase. Somit zeigt sich, daß die CO-Konzentration als Leitparameter für den Grad des Ausbrandes der Verbrennungsgase keine Aussage über den Grad des Brennstoffabbrandes gibt.

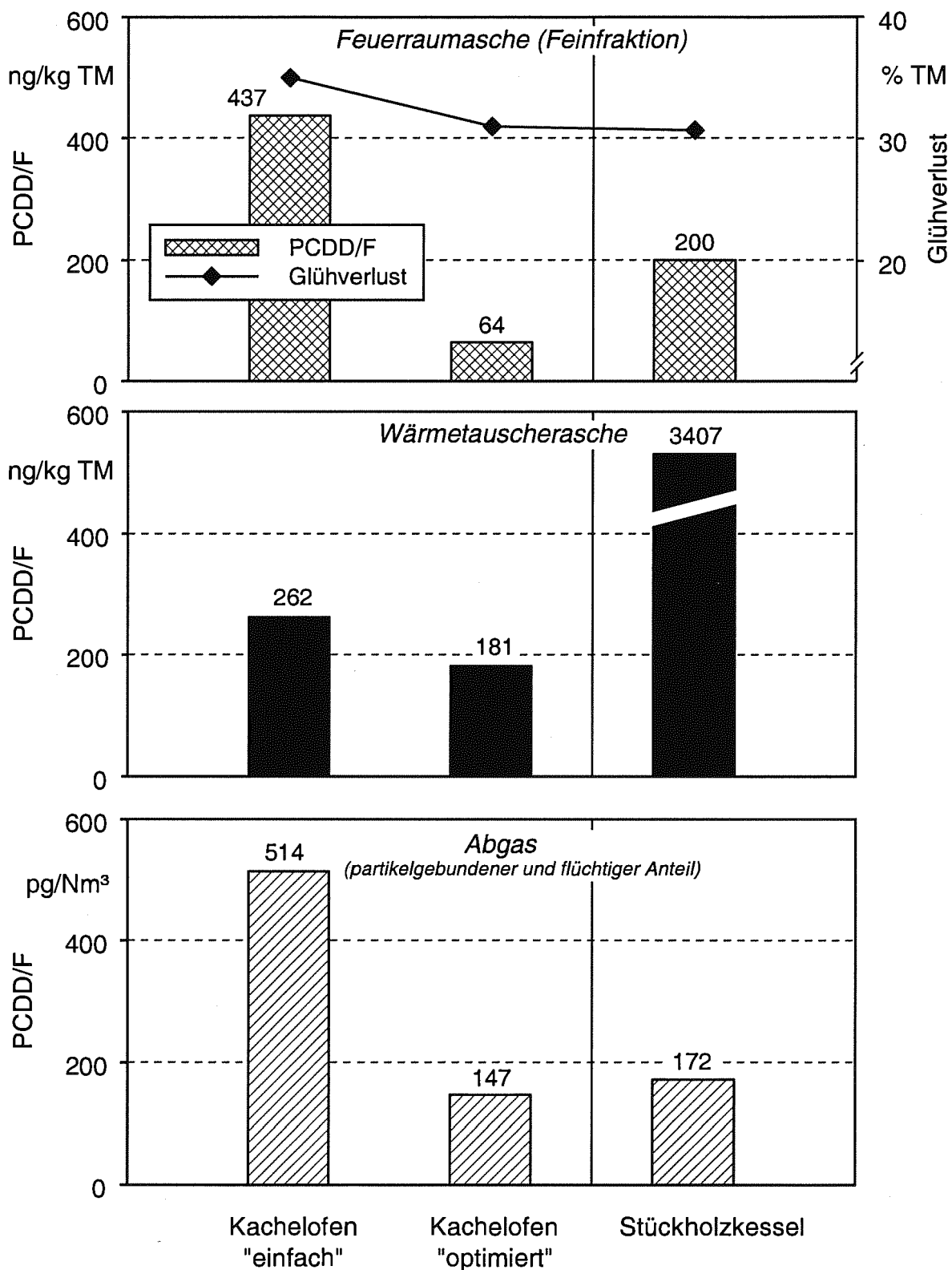


Abb. 35: Vergleich der PCDD/F-Gehalte in den Verbrennungsrückständen der untersuchten Feuerungstypen. - Dargestellt sind Mittelwerte aus drei Verbrennungsversuchen; Heizlast: 70 - 110 %; Brennstoff: lufttrockenes Buchenscheitholz.

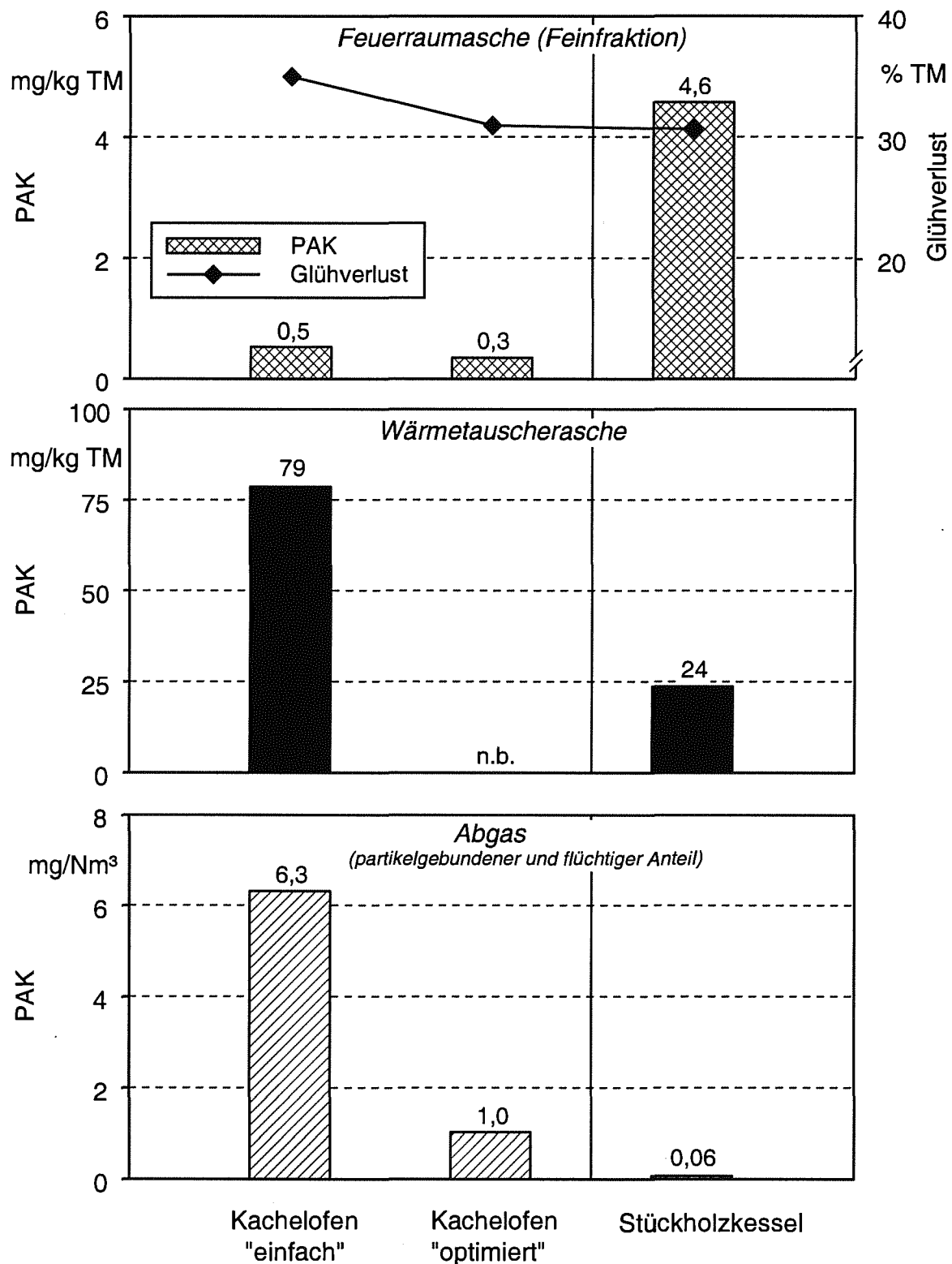


Abb. 36: Vergleich der PAK-Gehalte in den Verbrennungsrückständen der untersuchten Feuerungstypen. - Dargestellt sind Mittelwerte aus drei Verbrennungsversuchen; Heizlast: 70 - 110 %; Brennstoff: luftgetrocknetes Buchenscheitholz; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂; PAK angegeben als Summenwert von 16 Einzelverbindungen nach EPA.

Tab. 23: PCDD/PCDF-Verhältnis in Abgas- und Aschenproben der untersuchten Feuerungstypen. - Angegeben sind Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (σ) von n analysierten Proben aus drei Verbrennungsversuchen; Heizlast: 70 - 110 %; Brennstoff: lufttrockenes Buchenscheitholz.

Feuerungssystem	Abgas			Feuerraumasche ¹⁾		
	MW	σ	n	MW	σ	n
Kachelofen ("einfach")	0,51	0,05	3	0,037	0,003	3
Stückholzkessel	0,22	0,02	2	0,35	0,12	2

n.e. nicht ermittelbar

¹⁾ Feinfraktion.

4.4.2 Anheizen

Die Ermittlung der PCDD/F- und PAK-Emissionen für die Dauer des Anheizens war aufgrund der erforderlichen mehrstündigen Probenahmezeit (vgl. Kap. 3.1.2) nicht möglich. Um dennoch eine quantitative Bewertung der Anheizphase durchführen zu können, werden im folgenden die Ergebnisse von Verbrennungsversuchen mit der ersten Abbrandperiode solchen ohne diese gegenübergestellt.

In der Anheizphase hat die Feuerungsanlage ihre optimalen Betriebstemperaturen im Verbrennungsbereich noch nicht erreicht. Dadurch läuft die Verbrennung weniger vollständig und mit höherem Luftüberschuß als im betriebswarmen Zustand ab (Tab. 24). Wie Abbildung 37 zeigt, wirken sich die suboptimalen Betriebsbedingungen während der Anheizphase auch auf die PCDD/F- und PAK-Bildung aus. In der ersten Abbrandperiode liegen die PCDD/F- und PAK-Emissionen deutlich höher. Dieser Unterschied zeigt sich auch in den PCDD/F- und PAK-Gehalten der Aschen.

Ein Einfluß der Anheizphase auf das D/F-Verhältnis ist nicht festzustellen. Die wenigen vorhandenen Daten lassen zumindest keinen merklichen Unterschied zwischen den Versuchen mit und ohne Berücksichtigung der ersten Abbrandperiode erkennen.

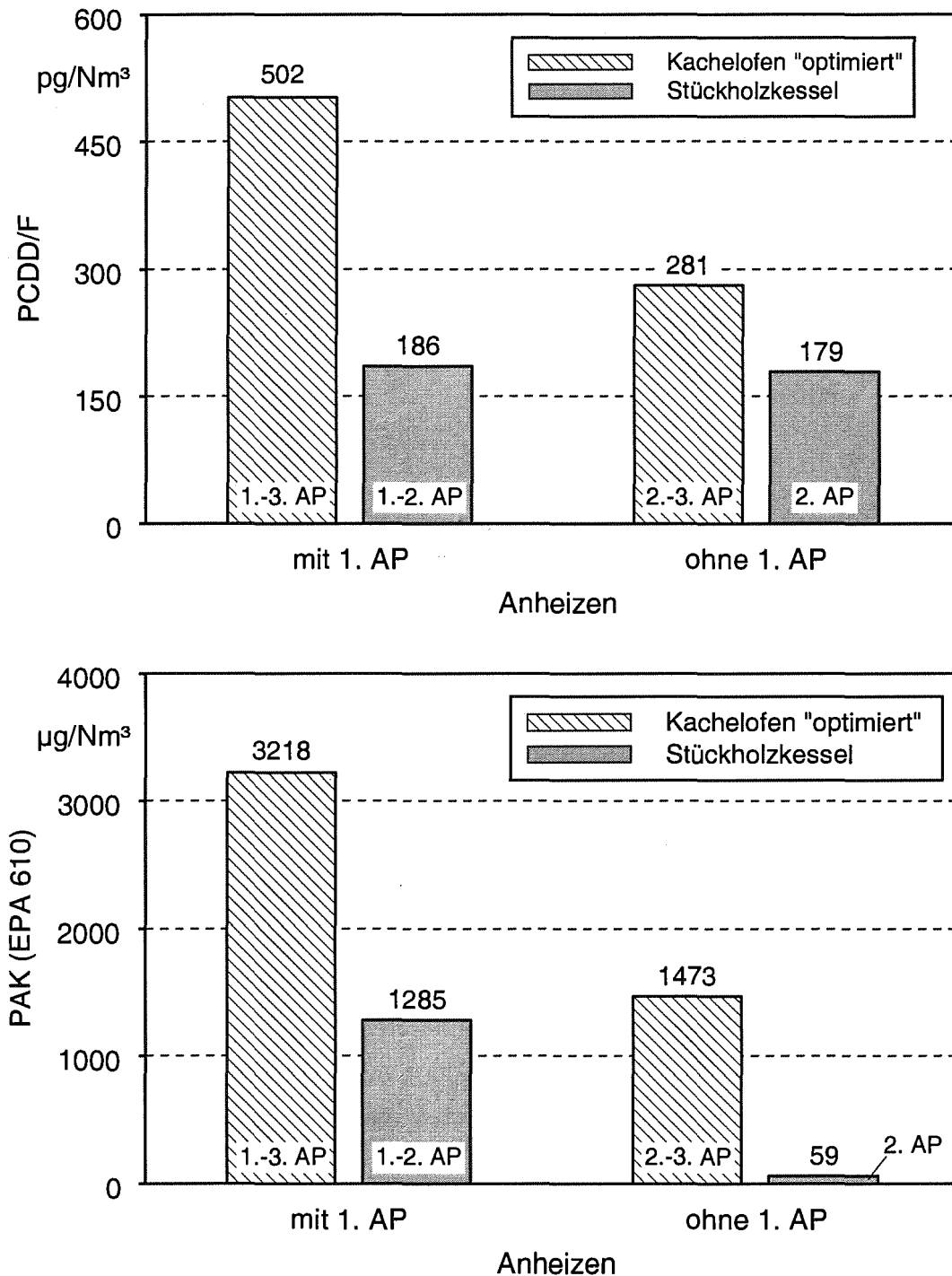


Abb. 37: PCDD/F- und PAK-Emissionen in Abhängigkeit vom Betriebszustand der Feuerungsanlage. - Gegenübergestellt sind Mittelwerte aus Verbrennungsversuchen "mit" und "ohne" die erste Abbrandperiode (AP); Heizlast im betriebswarmen Zustand: ca. 100 %; Brennstoff: lufttrockenes Nadelstehholz.

Tab. 24: Verbrennungswerte und Temperaturen in Abhängigkeit vom Betriebszustand der Feuerungsanlage. - Gegenübergestellt sind Mittelwerte aus Verbrennungsversuchen "mit" und "ohne" die erste Abbrandperiode (AP); Heizlast im betriebswarmen Zustand: ca. 100 %; Brennstoff: lufttrockenes Nadelstehholz.

Variante	λ ---	CO [mg/Nm ³]	Staub [mg/Nm ³]	$\vartheta_{\text{GLUT}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{NVBR}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{WTein}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{KAMIN}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{ABGAS}}^*$ [°C]
Kachelofen ("optimiert")								
mit Anheizen (1.-3. AP**)	3,9	1951	78	826	621	510	263	220
ohne Anheizen (2.-3. AP)**	3,8	1375	45	844	663	558	286	242
Stückholzkessel								
mit Anheizen (1.-2. AP**)	2,4	1075	55	889	810	n.b.	160	140
ohne Anheizen, (2. AP**)	2,1	597	7	954	820	n.b.	165	147

n.b. nicht bestimmt

* Temperaturmeßstellen (s. Kap. 3.4): GLUT: Glutbettbereich, NVBR: Nachverbrennungsbereich, WTein: Wärmetauschereingang, KAMIN: Entzündungsbereich, ABGAS: Abgasprobenahmestelle.

** Versuchszeitraum, angegeben in Anzahl Abbrandperioden.

4.4.3 Lastzustand

Mit dem Stückholzkessel wurden fünf Verbrennungsversuche in unterschiedlichen Lastzuständen durchgeführt. In drei Versuchen wurde die Heizlast in einem praxisüblichen Bereich von 50 % bis >100 % variiert. In zwei weiteren Versuchen wurde der Kessel im betriebs- und emissionskritischen Bereich unterhalb des Schwachlastpunktes (<50 % der Nennwärmeleistung) betrieben. Insgesamt wurden die Heizlaststufen 130 %, 98 %, 49 %, 32 % und 29 % untersucht. Die Ergebnisse aus diesen Verbrennungsversuchen sind für die PCDD/F- und PAK-Gehalte des Abgases und der Feuerraumaschen sowie für ausgewählte prozeßbeschreibende Größen in den Abbildungen 38 und 39 dargestellt.

Der Stückholzkessel zeigt hinsichtlich seiner CO- und CO₂-Emissionen und Temperaturen einen für den Chargenabbrand typischen lastabhängigen Verlauf. Mit kleiner werdenden Heizlasten sinken die Verbrennungstemperaturen bei steigenden CO-Emissionen. Im praxisüblichen Lastbereich bleibt jedoch der CO-Anstieg verhältnismäßig gering (Anstieg von 283 mg/Nm³ bei 130 % auf 899 mg/Nm³ bei 50 % Heizlast). Das ist auf den verbrennungstechnisch hohen Stand der Feuerungsanlage zurückzuführen. Bei Unterschreitung des Schwachlastpunktes steigen dagegen die CO-Emissionen auf Werte bis 6000 mg/Nm³ (Maximum bei 29 % Auslastung) drastisch an.

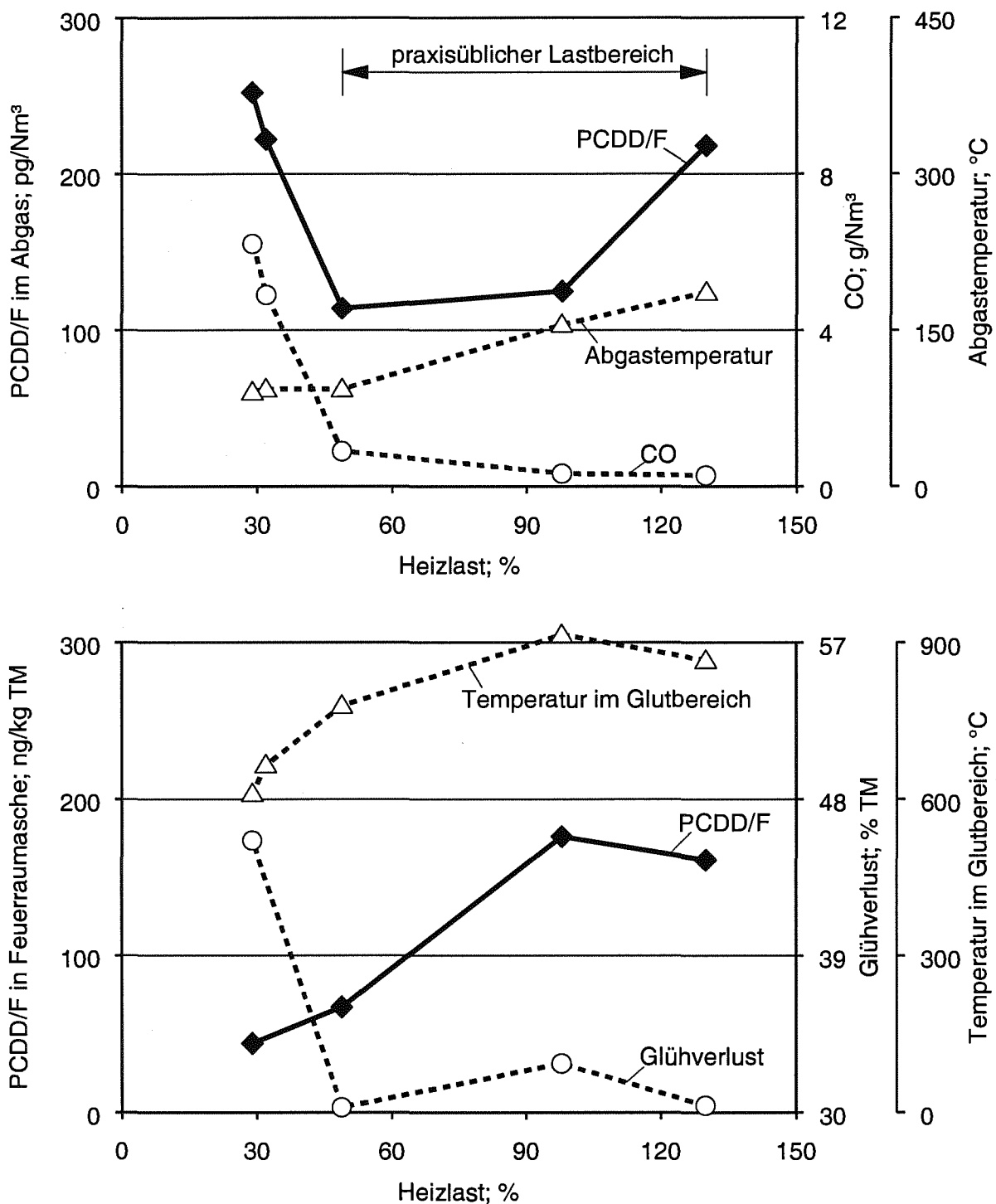


Abb. 38: Abhängigkeit des PCDD/F-Gehaltes der Verbrennungsrückstände von der Heizlast und der damit verbundenen Verbrennungsqualität und Temperatur. - Brennstoff: lufttrockenes Buchenscheitholz; Feuerung: Stückholzkessel.

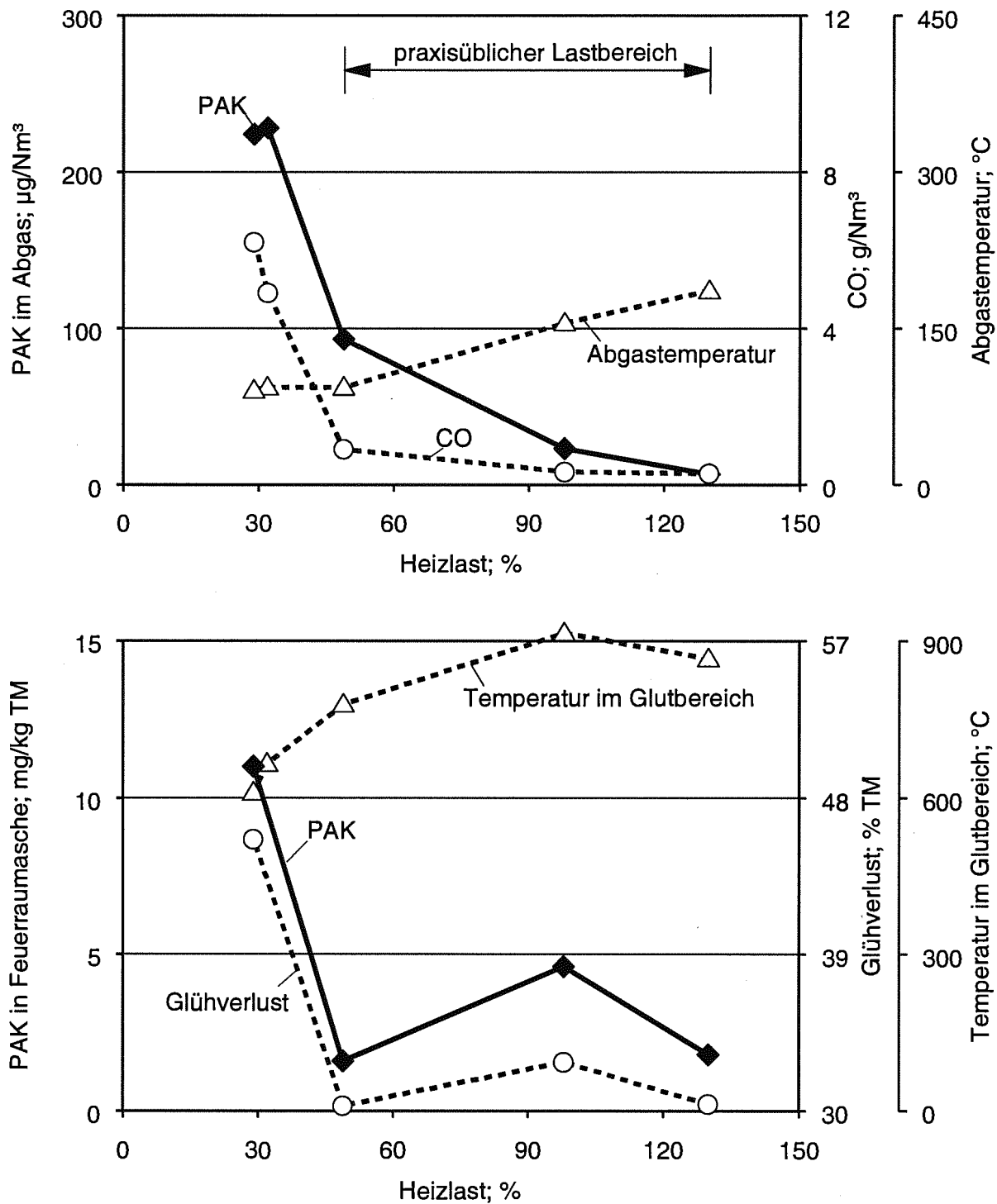


Abb. 39: Abhängigkeit des PAK-Gehaltes der Verbrennungsrückstände von der Heizlast und der damit verbundenen Verbrennungsqualität und Temperatur. - Brennstoff: lufttrockenes Buchenscheitholz; Feuerungsanlage: Stückholzkessel; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O_2 ; PAK angegeben als Summenwerte nach EPA.

PCDD/F. Die von den Lastwechseln hervorgerufenen Änderungen der Betriebsbedingungen wirken sich ebenfalls auf die Höhe der PCDD/F-Gehalte in den Verbrennungsrückständen aus. Dabei lassen sich Unterschiede zwischen den lastabhängigen Verläufen im Abgas und in der Feuerraumasche feststellen.

Die PCDD/F-Konzentrationen im Abgas nehmen im praxisüblichen Lastbereich zwischen 130 % und 50 % zunächst von 218 pg/Nm³ auf 114 pg/Nm³ ab und steigen bei weiterer Lastreduzierung auf 29 % wieder deutlich an (258 pg/Nm³). Bei Auslastungen von mehr als 50 % zeigt der lastabhängige PCDD/F-Verlauf qualitativ eine hohe Übereinstimmung mit dem Verlauf der mittleren Abgastemperaturen. Mit höher werdenden Temperaturen im Bereich des Wärmetauschers und Kamines scheinen daher offensichtlich günstigere Voraussetzungen für eine PCDD/F-Bildung gegeben zu sein. Bei Heizlasten unterhalb des Schwachlastpunktes (50 %) sind dagegen offenbar vielmehr die schlechten Ausbrandbedingungen (vgl. CO) entscheidend für den PCDD/F-Anstieg.

Die PCDD/F-Konzentrationen in der Feuerraumasche nehmen im Gegensatz zum Abgas auch unterhalb des Schwachlastpunktes mit sinkender Heizlast ab. Dieser Trend gilt jedoch nicht für den Lastbereich zwischen 100 und 130 %. Hier nehmen die PCDD/F-Konzentrationen mit zunehmender Heizlast wieder ab. Der PCDD/F-Verlauf zeigt einen direkten Zusammenhang zum lastabhängigen Verlauf der Glühverluste und Feuerraumtemperaturen. Im betriebskritischen Lastbereich von 30 bis 50 %, der wie das Abgas durch einen drastischen Anstieg von unverbranntem Kohlenstoff gekennzeichnet ist, scheinen die im Feuerraum herrschenden Temperaturverhältnisse (niedriges mittleres Temperaturniveau und starke Temperaturschwankungen aufgrund intermittierenden Gebläses) eine PCDD/F-Bildung zu verhindern.

Die Heizlast beeinflusst nicht nur die Höhe der PCDD/F-Konzentrationen, sondern auch das D/F-Verhältnis. Mit abnehmender Heizlast wird der PCDD/PCDF-Quotient größer, d.h. der relative Furananteil steigt.

PAK. Auch bei den PAK sind, wie erwartet, lastabhängige Verläufe festzustellen. Im Abgas nehmen die PAK-Gehalte mit zunehmender Heizlast ab. Damit zeigen sie einen deutlichen Zusammenhang zum lastabhängigen CO-Verlauf. Tendenziell ist der PAK-Verlauf in der Feuerraumasche dem im Abgas ähnlich. Der bei 100 % Heizlast im Vergleich zu den Laststufen 50 % und 130 % verminderte Brennstoffausbrand (höherer Glühverlust) bewirkt jedoch in dieser Laststufe einen PAK-Anstieg. Grundsätzlich zeigt sich beim PAK-Gehalt in der Feuerraumasche eine enge positive Korrelation zum lastabhängigen Verlauf des Glühverlustes.

4.4.4 Brennstoffart und Aufbereitungsform

Zur Bewertung von Einflüssen durch die Brennstoffart werden nachfolgend die Verbrennungsversuche mit Buchenholz und dem Nadelholzgemisch herangezogen. Sie ermöglichen einen Brennstoffvergleich zwischen Hart- und Weichholz, die in ihrer stofflichen Zusammensetzung Unterschiede aufweisen. Um mögliche Einflüsse durch die Aufbereitungsform zu bewerten, werden außerdem die Versuche mit Briketts und Scheitholz der gleichen Brennstoffart verglichen.

Brennstoffvergleich. Anhand der in Abbildung 40 zusammengefaßten Versuchsergebnisse läßt sich kein brennstoffabhängiger Unterschied in den PAK-Gehalten der Verbrennungsrückstände ableiten. Es ist vielmehr der bereits in Kapitel 4.4.1 beschriebene Einfluß durch Anlagentechnik auf die Konzentrationshöhe der PAK festzustellen.

Bei den PCDD/F werden dagegen erhebliche Unterschiede in den Aschen zwischen Buchen- und Nadelholz deutlich (vgl. Abb. 32 auf Seite 81). Dabei zeigt sich jedoch kein einheitlicher Trend in der Höhe der PCDD/F-Konzentrationen zwischen den Aschen aus dem Feuerraum, dem Wärmetauscher und dem Kamin. Während bei der Nadelholzverbrennung die Feuerraumaschen (Abb. 41) und der Kaminruß höhere PCDD/F-Gehalte aufweisen, sind beim Buchenholz die Wärmetauscheraschen stärker PCDD/F-beladen. Wie bereits in Kapitel 4.3.1 (S. 81) festgestellt wurde, sind diese PCDD/F offensichtlich durch De-novo-Synthese auf den Aschen gebildet worden.

Die auffällig hohe PCDD/F-Beladung der Feuerraumaschen aus der Nadelholzverbrennung ist offenbar erst nach dem Versuchsende, d.h. während der Abkühlung der Anlage, gebildet worden. Aufgrund der hohen Feuerraumtemperaturen (vgl. ϑ_{GLUT} und ϑ_{NVBR} in Tab. 25), die deutlich über dem für die PCDD/F-Bildung relevanten Temperaturbereich lagen, kann eine Synthese während des Heizbetriebes ausgeschlossen werden. Die niedrigen PCDD/F-Konzentrationen in den Wärmetauscheraschen beim Nadelholz bestätigen die These, daß die PCDD/F-Bildung im Anlagenstillstand stattfindet. Bei einer Bildung im Anlagenbetrieb wären PCDD/F-beladene Partikel aus dem Feuerraum ausgetragen worden und hätten sich zumindest im Wärmetauscher abgesetzt oder wären durch höhere Konzentrationen im Abgas aufgefallen (s. Abb. 41 unteres Diagramm). Die Ursachen der brennstoffartabhängigen PCDD/F-Konzentrationen in den Feuerraumaschen konnten im Rahmen dieses Vorhabens nicht geklärt werden. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß die stoffliche Zusammensetzung des Nadelholzes, die sich besonders im Lignin- und Harzanteil vom Buchenholz unterscheidet, hierbei eine Rolle spielt.

Die brennstoffabhängigen PCDD/F-Unterschiede bei den Flugaschen (Wärmetauscher und Kamin) können aufgrund der wenigen untersuchten Aschenproben nicht zufriedenstellend interpretiert werden. Es liegt jedoch auch hier die Vermutung nahe, daß nicht nur Temperatureinflüsse, sondern auch Einflüsse durch die unterschiedlichen stofflichen Eigenschaften der Brennstoffe von Bedeutung sind.

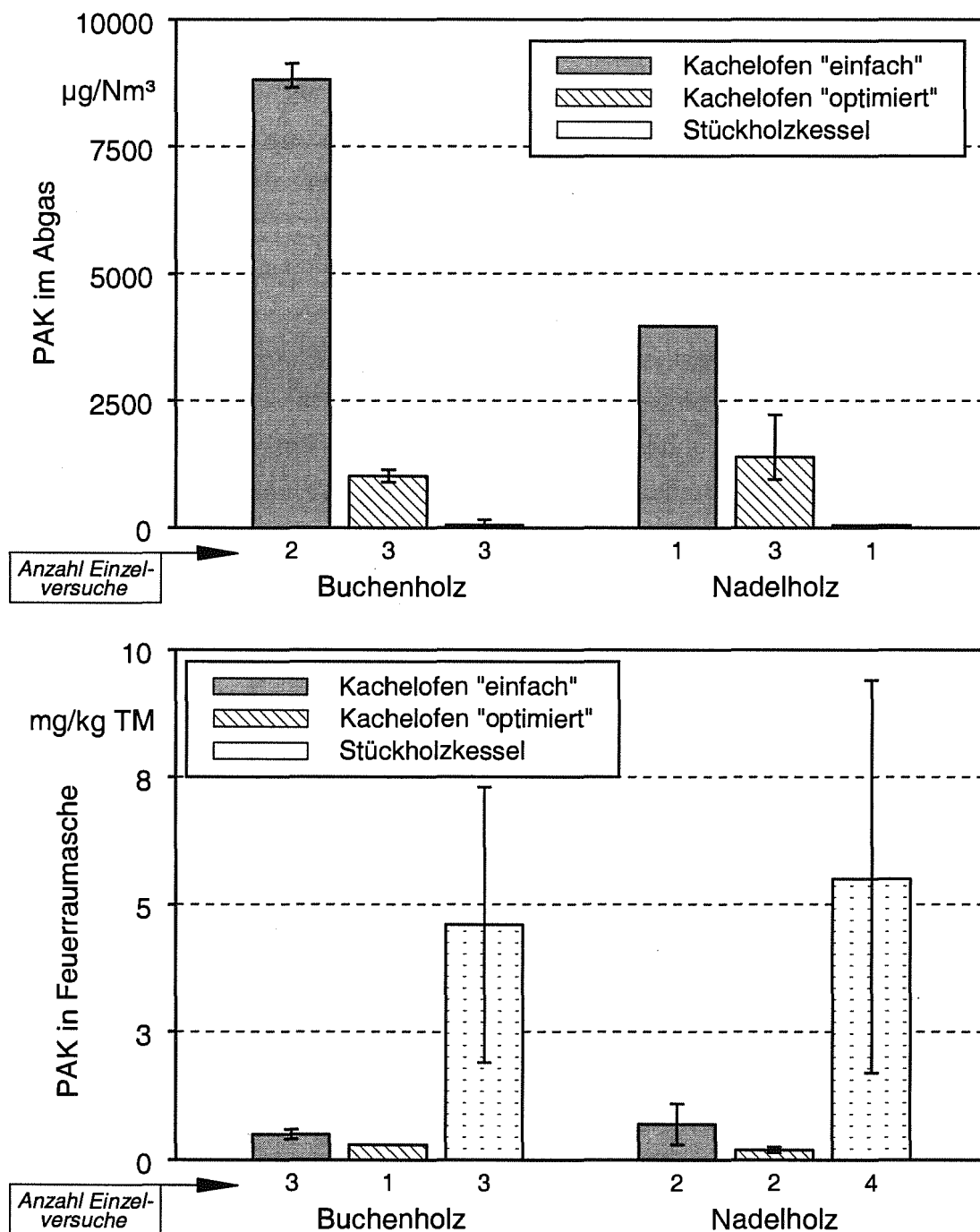


Abb. 40: PAK-Gehalte in Abgas und Feuerraumasche von Verbrennungsversuchen mit Hart- und Weichholz. - Heizlast: 70 - 110 %; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O_2 ; PAK angegeben als Summenwerte nach EPA ohne Naphthalin.

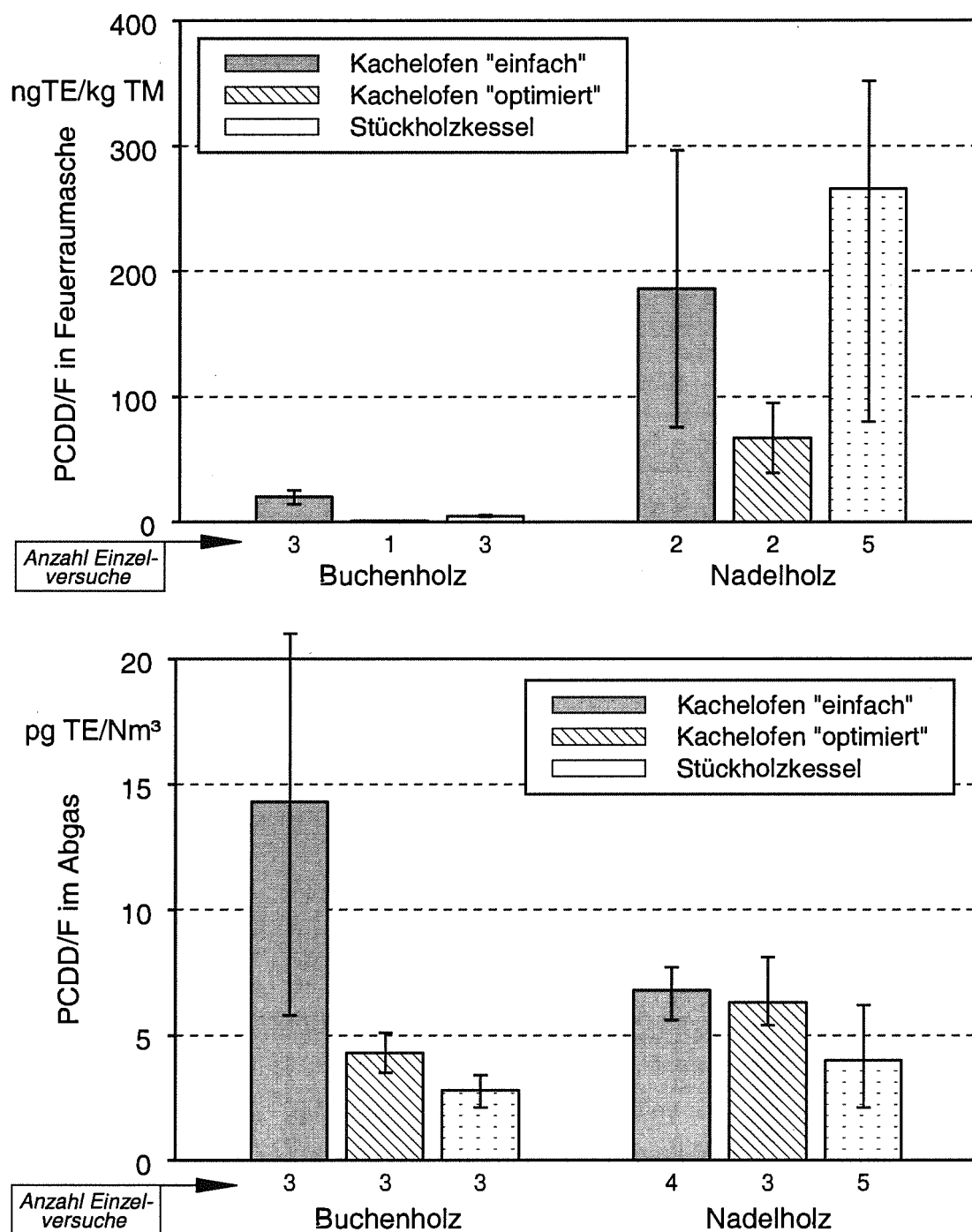


Abb. 41: PCDD/F-Konzentrationen in Abgas und Feuerraumasche von Verbrennungsversuchen mit Hart- und Weichholz. - Heizlast: 70 - 110 %; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

Tab. 25: Verbrennungswerte und Temperaturen in Abhängigkeit von der Brennstoffart. - Gegenübergestellt sind Mittelwerte aus drei bis vier Verbrennungsversuchen; Heizlast: 70 - 110 %.

Brennstoffart	λ [---]	CO [mg/Nm³]	Staub [mg/Nm³]	$\vartheta_{\text{GLUT}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{NVBR}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{WTein}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{KAMIN}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{ABGAS}}^*$ [°C]
Kachelofen ("einfach")								
Buchenholz	3,8	5026	87	580	447	438	221	181
Nadelholz	3,5	4855	144	721	416	407	204	172
Kachelofen ("optimiert")								
Buchenholz	4,7	2390	51	667	537	435	338	193
Nadelholz	3,8	1713	58	843	638	533	274	232
Stückholzkessel								
Buchenholz	2,1	340	34	879	1005	n.b.	183	162
Nadelholz	2,2	615	25	928	854	n.b.	172	152

n.b. nicht bestimmt

* Temperaturmeßstellen (vgl. Kap. 3.4): GLUT: Glutbettbereich, NVBR: Nachverbrennungsbereich, WT_{ein}: Wärmetauschereingang, KAMIN: Entzündungsbereich, ABGAS: Abgasprobenabnahmestelle.

Vergleich der Aufbereitungsformen. Holzpreßlinge wie Briketts oder Pellets unterscheiden sich von Scheitholz vor allem in ihrer Rohdichte und im Wassergehalt. Die üblichen Rohdichten der Preßlinge liegen zwischen 1000 bis 1400 kg/m³ [23]. Im Vergleich zur Rohdichte von Buche (680 kg/m³ [78]) und Fichte (430 kg/m³ [78]) sind die Preßlinge damit im Mittel um das 1,7fache bzw. 2,8fache pro Volumeneinheit schwerer. Durch den Verdichtungsvorgang besitzen sie zudem einen niedrigeren Wassergehalt ($w < 10\%$) als die luftgetrockneten Holzbrennstoffe ($w = 14 - 18\%$).

Nachfolgend sind die Ergebnisse aus den Verbrennungsversuchen mit Nadelholzbriketts den Versuchen mit Nadelholzscheiten vergleichend gegenübergestellt. In Tabelle 26 werden die ermittelten Verbrennungswerte (λ , CO, C_nH_m, Staub) und -temperaturen zusammengefaßt. Da die Brikettversuche mit etwa 15 % weniger Brennstoffmenge durchgeführt wurden, liegen die Verbrennungstemperaturen (s. ϑ_{GLUT} und ϑ_{NVBR}) im Mittel niedriger und der λ -Wert etwas höher.

Tab. 26: Verbrennungswerte, Temperaturen und Wassergehalte (w) der untersuchten Aufbereitungsformen Scheit und Brikett. - Angegeben sind Mittelwerte aus jeweils zwei bzw. vier Verbrennungsversuchen; Feuerungsanlage: "optimierter" Kachelofen; Heizlast: 70 - 110 %; Brennstoff: Nadelholz.

Aufbereitungsform	λ [---]	CO [mg/Nm ³]	C _n H _m [mgC/Nm ³]	Staub [mg/Nm ³]	$\vartheta_{\text{GLUT}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{NVBR}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{WTein}}^*$ [°C]	$\vartheta_{\text{ABGAS}}^*$ [°C]
Scheite, w = 14,3 %	3,8	1713	421	58	843	638	533	232
Briketts (Fabrikat A), w = 6,5 %	4,5	1544	105	104	636	556	447	200
Briketts (Fabrikat B), w = 8,5 %	4,3	919	54	68	572	612	474	219

* Temperaturmeßstellen (s. Kap. 3.4): GLUT: Glutbettbereich, NVBR: Nachverbrennungsbereich, WT_{ein}: Wärmetauschereingang, ABGAS: Abgasprobenahmestelle.

Der größte Unterschied zwischen beiden Aufbereitungsformen zeigte sich in den C_nH_m-Emissionen. Die gemessenen Konzentrationen lagen bei den Briketts um das 4- bis 8fache niedriger als bei den Scheiten. Dementsprechend wurden auch bei den PAK-Emissionen mit Briketts deutlich geringere Konzentrationen festgestellt (Abb. 42). Der Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt des Brennstoffs und den Kohlenwasserstoffemissionen wird hier offensichtlich (s. Kap. 4.4.5).

In den Feuerraumaschen zeigten sich diese formspezifischen Vorteile der Briketts nicht mehr. Die Aschen der Brikettversuche wiesen tendenziell höhere Glühverluste auf (z.B. 66 % bei Fabrikat A). Der unvollständigere Brennstoffausbrand zeigte sich wiederum in höheren PAK-Konzentrationen.

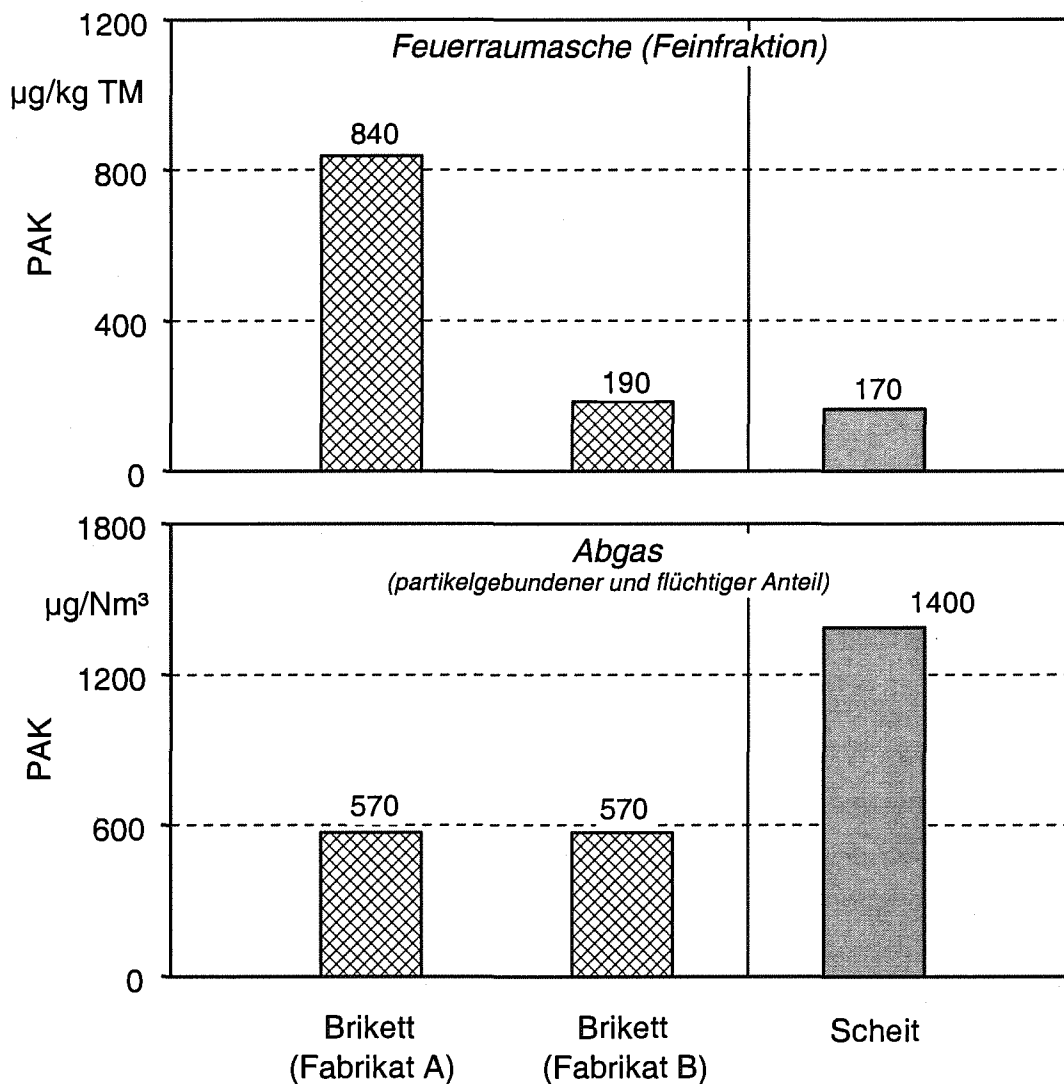


Abb. 42: PAK-Gehalt im Abgas und in der Feuertemasche bei unterschiedlichen Aufbereitungsformen des Brennstoffs. - Dargestellt sind Mittelwerte aus zwei bis vier Versuchen; Heizlast: 70 - 110 %; Brennstoff: Nadelholz; PAK angegeben als Summenwerte nach EPA (Angaben der Abgaskonzentrationen ohne Naphthalin).

Bei den Briketts wurden höhere PCDD/F-Konzentrationen im Abgas (Abb. 43) und in den Wärmetauscheraschen festgestellt, obwohl aufgrund der tendenziell besseren Verbrennungsqualität niedrigere Werte zu erwarten gewesen wären. Dieser Effekt kann zum einen von den veränderten Temperaturverhältnissen hervorgerufen worden sein (s.o.). Zum anderen ist jedoch nicht auszuschließen, daß die höheren PCDD/F-Konzentrationen auf die höheren gemessenen Chlorgehalte der Briketts zurückzuführen sind (vgl. Kap. 4.1 auf Seite 55 und Kap. 4.4.6).

Anders als beim Abgas war die PCDD/F-Beladung der Feuertemaschen bei den Briketts deutlich geringer als beim Scheitholz. Der relativ große Unterschied zwischen Brikett- und Scheitholzverbrennung läßt vermuten, daß die hohen Konzentrationen der Scheitholzaschen durch De-novo-Synthese gebildet wurden (s. Kap. 4.4.6)

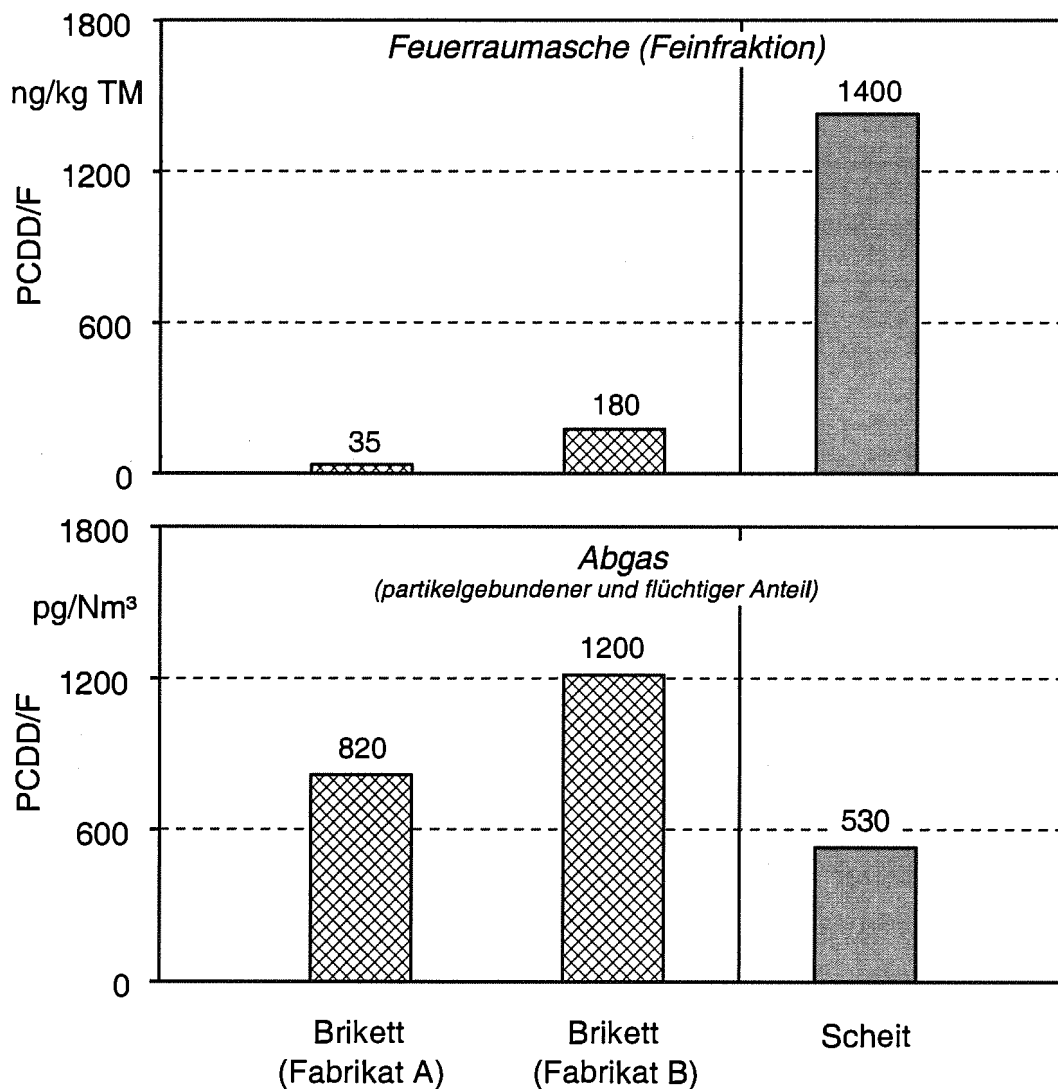


Abb. 43: PCDD/F-Gehalt der Verbrennungsrückstände bei unterschiedlichen Aufbereitungsformen des Brennstoffs. - Dargestellt sind Mittelwerte aus zwei bis vier Verbrennungsversuchen; Heizlast: 70 - 110 %; Brennstoff: Nadelholz.

Ein formspezifischer Unterschied ist auch bei den D/F-Verhältnissen der Abgasproben festzustellen. Wie die in Tabelle 27 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, ist der relative Dioxinanteil bei der Brikettverbrennung geringer. Die untersuchten Feuertrockenmassen, die erst nach dem Ausglühen des Glutbettes entnommen wurden, wiesen diese Unterschiede jedoch nicht mehr auf.

Tab. 27: PCDD/PCDF-Verhältnis in Abgas- und Aschenproben der untersuchten Aufbereitungsformen. - Angegeben sind Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (σ) von n analysierten Proben; Feuerungsanlage: "optimierter" Kachelofen; Heizlast: 70 - 110 %; Brennstoff: Nadelholz.

Aufbereitungsform	Abgas			Feuerraumasche ¹⁾		
	MW	σ	n	MW	σ	n
Scheit	0,26	0,06	3	0,052	0,028	2
Brikett (Fabrikat A)	0,11	0,05	4	0,097	0,056	3
Brikett (Fabrikat B)	0,076	0,001	2	0,077	0,002	2

¹⁾ Feinfraktion

4.4.5 Wassergehalt des Brennstoffs

Um den Einfluß des im Brennstoff enthaltenen Wassers auf die Bildung von PCDD/F und PAK zu bewerten, werden im folgenden die Ergebnisse von jeweils vier Verbrennungsversuchen am "optimierten" Kachelofen sowie am Stückholzkessel herangezogen. Die eingesetzten Brennstoffe waren luft- und waldtrockene sowie erntefrische Fichtenhölzer gleicher Herkunft (s. Kap. 3.3.2). Eine künstliche Trocknung oder Anfeuchtung zur Einstellung einer definierten Feuchte wurde nicht durchgeführt. Die erzielten Abstufungen im Wassergehalt der Brennstoffe sind somit als zufällig anzusehen. Sie lagen beim Kachelofen bei 15 %, 26 %, 33 % und 38 % und beim Stückholzkessel bei 16 %, 19 %, 30 % und 49 %.

Wie Abbildung 44 zeigt, nimmt der PCDD/F-Gehalt im Abgas mit steigendem Brennstoffwassergehalt zu. Dieser Trend ist bei beiden Feuerungsanlagen festzustellen. Erwartungsgemäß steigen auch die CO- und Staubemissionen mit zunehmendem Wassergehalt an, während die Verbrennungstemperaturen - hier am Beispiel der Temperatur in der Nachbrennkammer dargestellt - sinken. Die gute Übereinstimmung der temperaturabhängigen PCDD/F- und CO- bzw. Staubverläufe legt die Schlußfolgerung nahe, daß der PCDD/F-Anstieg primär auf den weniger vollständig ablaufenden Verbrennungsvorgang bei höheren Brennstofffeuchten zurückzuführen ist (vgl. Kap. 2.2.3).

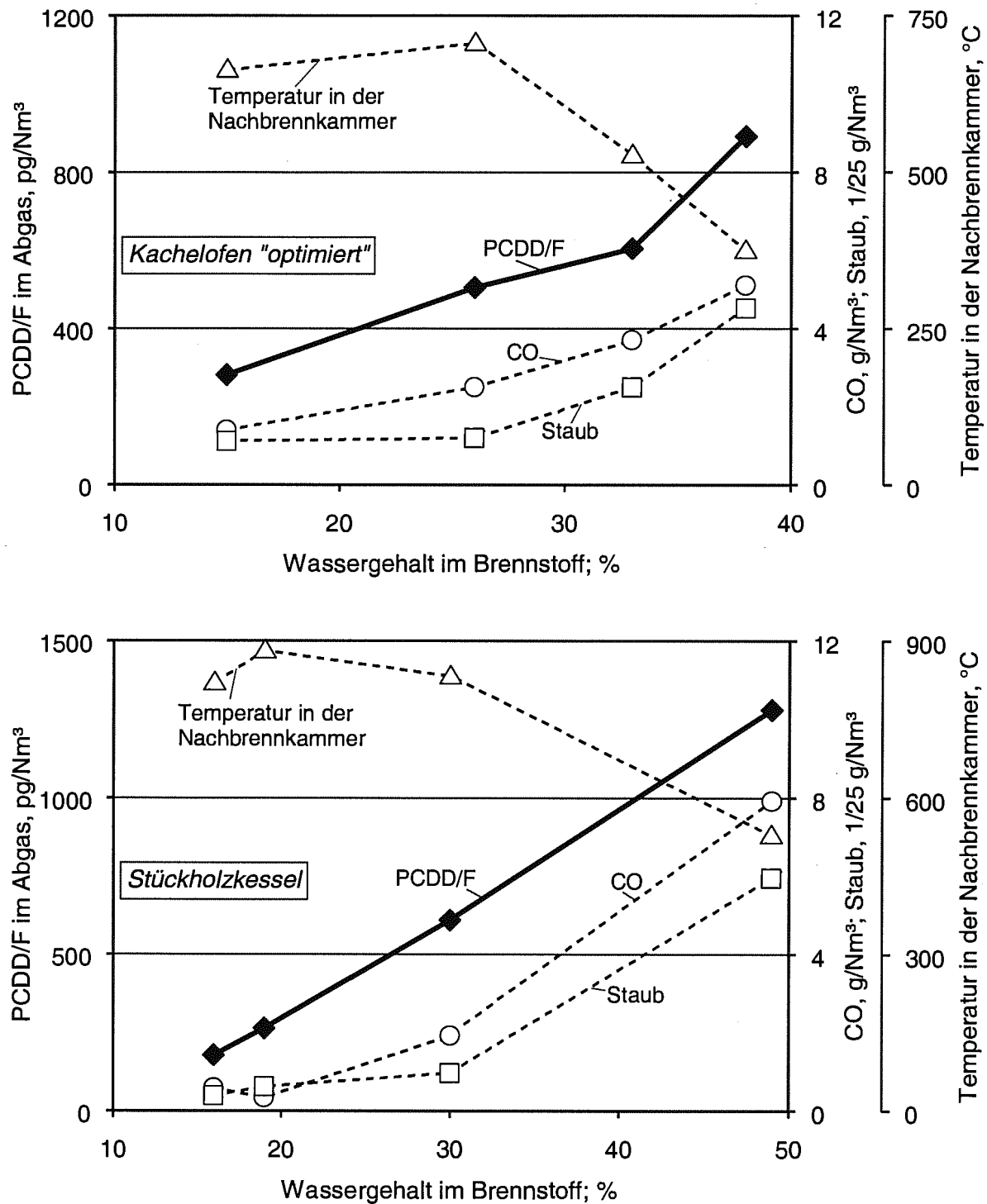


Abb. 44: Abhängigkeit der PCDD/F-Emissionen sowie der Verbrennungsqualität und -temperatur vom Brennstoffwassergehalt. - Brennstoff: Fichtenscheitholz.; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

Ein Einfluß auf das PCDD/PCDF-Verhältnis ist in den Abgasproben des Kachelofens festzustellen. Sie weisen mit zunehmendem Wassergehalt einen im Verhältnis zum Furananteil größeren Dioxinanteil auf:

$$D/F_{w=15\%} = 0,229$$

$$D/F_{w=26\%} = 0,319$$

$$D/F_{w=33\%} = 0,322$$

$$D/F_{w=38\%} = 0,627.$$

Mit zunehmendem Brennstoffwassergehalt steigen auch die PAK-Emissionen (Abb. 45). Als Produkte einer unvollständigeren Verbrennung sind sie in ihrem Verlauf mit den CO- und Staubverläufen nahezu identisch.

Ascheuntersuchungen wurden bei den Verbrennungsversuchen mit "feuchten" Brennstoffen nicht durchgeführt.

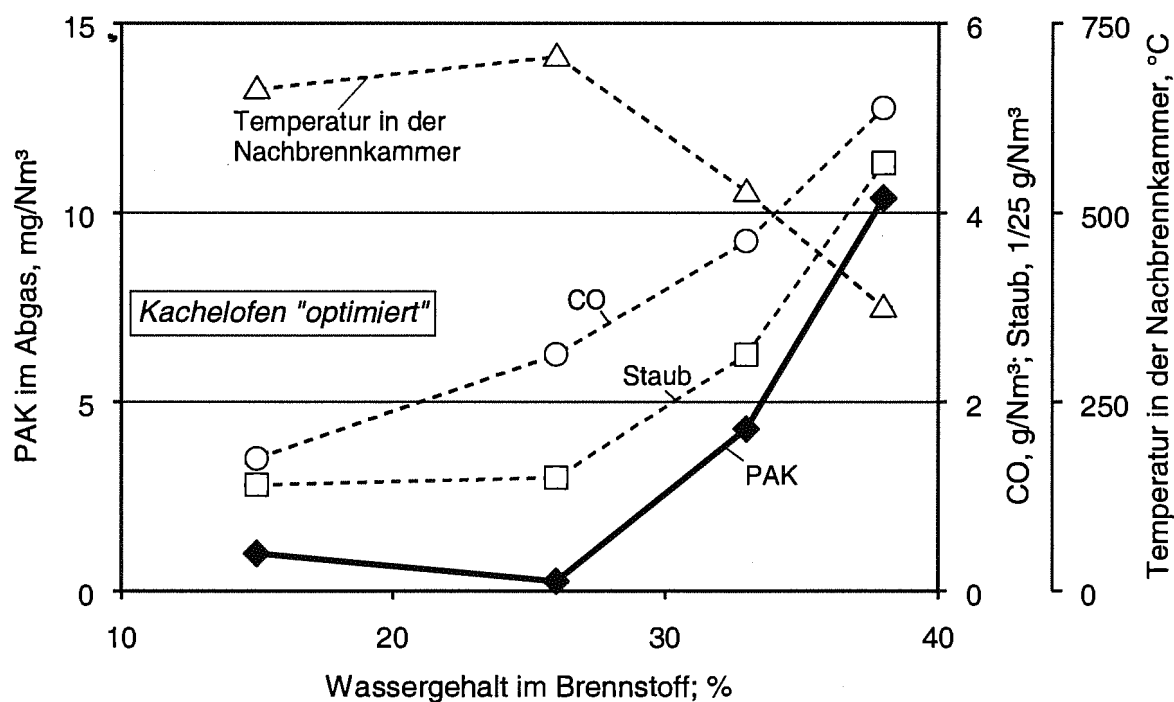


Abb. 45: Abhängigkeit der PAK-Emissionen sowie der Verbrennungsqualität und -temperatur vom Brennstoffwassergehalt. - Brennstoff: Fichtenscheitholz; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂; PAK angegeben als Summenwerte nach EPA ohne Naphthalin.

4.4.6 Chlorgehalt des Brennstoffs

Wie die Brennstoffanalysen gezeigt haben, waren die Hausmüllbestandteile und behandelten Althölzer unterschiedlich stark mit emissionsrelevanten Stoffen wie Chlor kontaminiert. Wenn auch die naturbelassenen Holzbrennstoffe mit betrachtet werden, ergeben sich über zehn Abstufungen im Chlorgehalt. Insgesamt lagen die Konzentrationen zwischen 10 und 7960 mg/kg TM (s. Kap. 3.2.2 und Kap. 4.1).

In Abbildung 46 sind die PCDD/F-Gehalte des Abgases und der Aschen in Abhängigkeit vom Chlorgehalt der Brennstoffe dargestellt. Darin werden ausschließlich Brennstoffe mit ähnlich niedrigen PCDD/F-Gehalten berücksichtigt, da die Verwendung von Brennstoffen mit hohen PCDD/F-Konzentrationen, wie z.B. die außenimprägnierten und lackierten Fenster (82 ng TE/kg TM), zu einem überproportionalen Anstieg der PCDD/F-Werte im Abgas und in den Aschen führte.

Mit steigendem Chlorgehalt im Brennstoff steigen die PCDD/F-Konzentrationen im Abgas und in den Wärmetauscheraschen. Dieser Zusammenhang läßt sich zumindest bis zu einem Chlorgehalt von 100 mg/kg TM deutlich feststellen. Die Verwendung PVC-haltiger Brennstoffmischungen (Cl: 5200 bis 7960 mg/kg TM) erhöhte jedoch die PCDD/F-Konzentrationen nicht in dem Maß, wie das aufgrund der Chlorgehalte zu erwarten gewesen wäre.

Während bei den Wärmetauscheraschen relativ eindeutige Abhängigkeiten beobachtet werden, ist eine funktionale Abhängigkeit zwischen dem Brennstoffchlorgehalt und den PCDD/F-Konzentrationen in der Feuerraumasche nicht erkennbar. Selbst hohe Chlorgehalte führen zu keinem Anstieg der PCDD/F-Konzentrationen, statt dessen treten die höchsten PCDD/F-Werte in der Feuerraumasche von naturbelassenem Nadelholz auf. Im Vergleich zur Wärmetauscherasche liegen die PCDD/F-Konzentrationen in der Feuerraumasche jedoch generell niedriger.

Die PCDD/F-Emissionen zeigen ebenfalls eine hohe Korrelation zum HCl-Gehalt im Abgas (Abb. 27). Die Konzentrationen an PCDD/F steigen dabei mit zunehmender HCl-Konzentration.

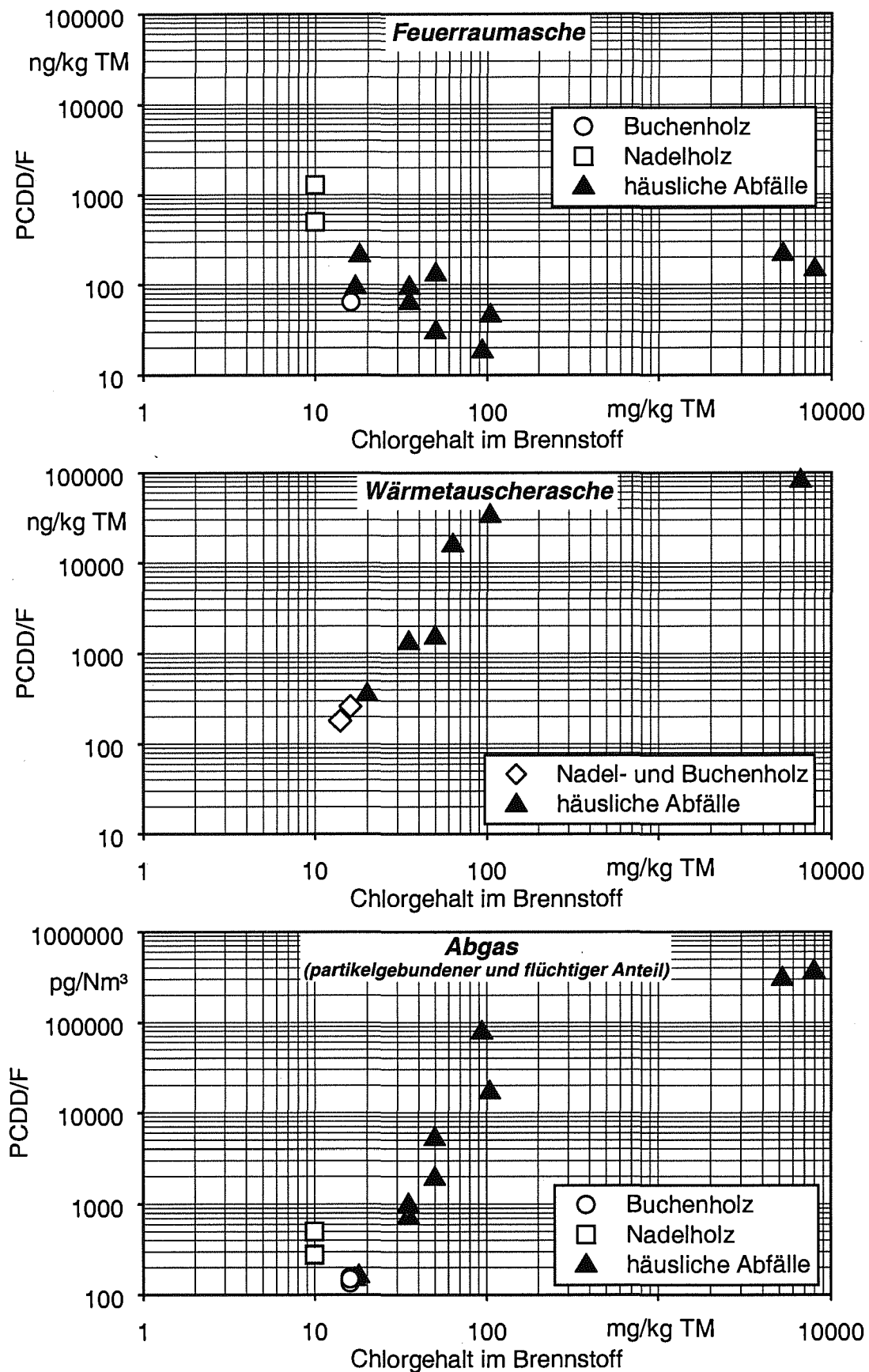


Abb. 46: Abhängigkeit des PCDD/F-Gehaltes des Abgases und der Aschen vom Chlorgehalt im Brennstoff. - Feuerungsanlage: "optimierter" Kachelofen; Brennstoff-PCDD/F: 0,18 - 5,5 ng TE/kg TM; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

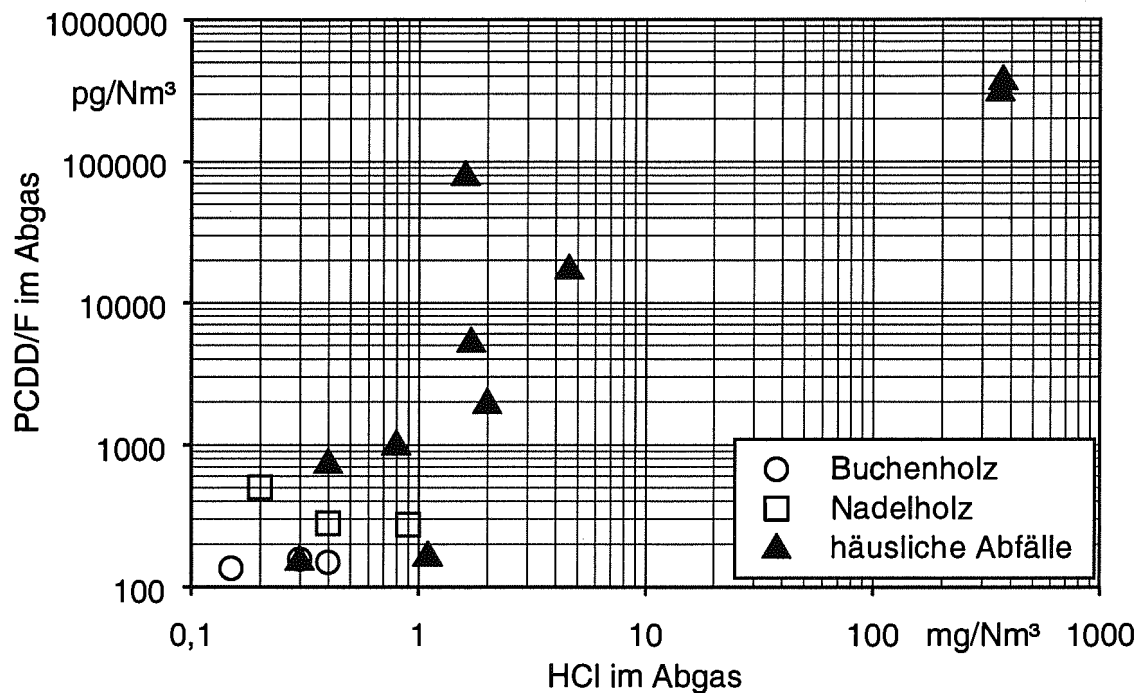


Abb. 47: Korrelation zwischen PCDD/F- und HCl-Emissionen im Abgas. - Feuerungsanlage: "optimierter" Kachelofen; Brennstoff-PCDD/F: 0,18 - 5,5 ng TE/kg TM; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

Die unterschiedliche Verbrennungsqualität der beiden Kachelöfen zeigt keine Wirkung auf die PCDD/F-Emissionen. (Abb. 48). Auch wenn es bei verschiedenen Brennstoffchargen mit häuslichen Abfällen zu einer Verschlechterung der Verbrennungsqualität kommt, ist dieser Einfluß bei den hier betrachteten Versuchen von untergeordneter Bedeutung.

Ein Zusammenhang zwischen dem Chlorgehalt im Brennstoff und dem D/F-Verhältnis in den Abgas- und Ascheproben ist nicht zu erkennen.

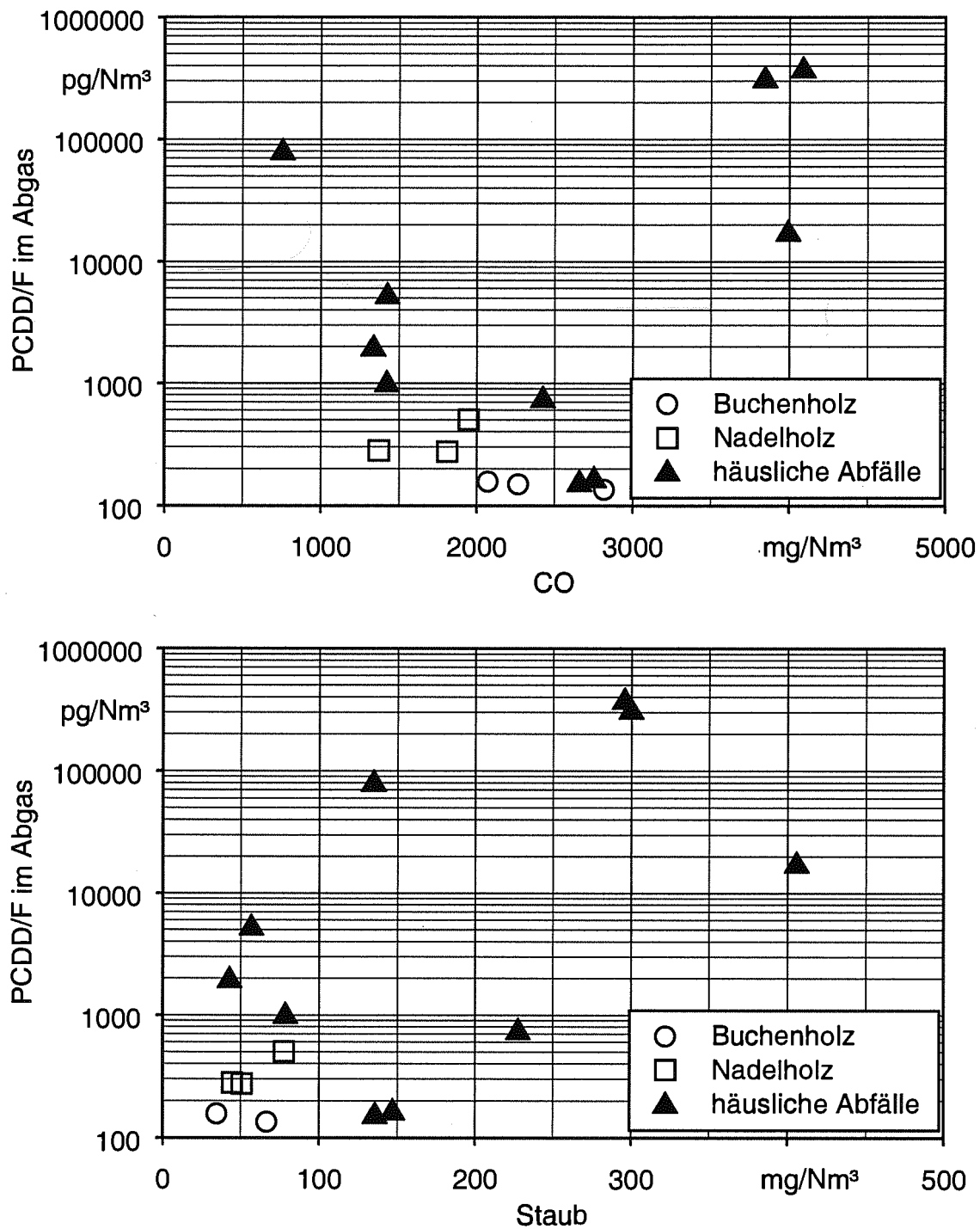


Abb. 48: PCDD/F-Emissionen in Abhängigkeit von CO- und Staubemissionen bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz und Mitverbrennung von häuslichen Abfällen. - Feuerungsanlage: "optimierter" Kachelofen; Emissionswerte bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

4.5 Gesamtbilanzierung der PCDD/F- und PAK-Bildung

Die bisher als Massenkonzentrationen (mg/Nm³) und Massenanteile (mg/kg) dargestellten PCDD/F- und PAK-Gehalte ermöglichen lediglich eine qualitative Bewertung der einzelnen untersuchten Aschefractionen und des Abgases. Um die PCDD/F- und PAK-Beladung des Gesamt-Outputs als Summe zu ermitteln, müssen die Ergebnisse auch quantitativ ausgewertet werden. Hierfür wurden die Massenkonzentrationen und Massenanteile unter Berücksichtigung des Abgasvolumens und der angefallenen Aschenmengen einheitlich auf energiemengenbezogene Stoffkonzentrationen (mg/MJ) umgerechnet (s. Kap. 3.4). Somit konnten die über den Brennstoff zugeführten und die im Gesamt-Output enthaltenen PCDD/F- und PAK-Massenströme im Rahmen einer Input/Output-Analyse (Bilanz) gegenübergestellt werden. Dadurch soll die Bedeutung des Abgases und der einzelnen Aschefractionen hinsichtlich ihres PCDD/F- und PAK-Beitrages am Gesamt-Output sichtbar gemacht werden.

Als Datenbasis für die Bilanzierungen wurden die Versuchsvarianten mit lufttrockenem Buchen- und Nadelscheitholz, die unter vergleichbaren Lastzuständen an den beiden Kachelöfen und dem Stückholzkessel durchgeführt wurden, ausgewählt. Sie stellen hinsichtlich Brennstoff und Heizlast der Feuerungsanlagen typische Praxisfälle dar. Die im Abgas und in den Aschen für diese Varianten ermittelten PCDD/F- und PAK-Konzentrationen wurden bereits in den Tabellen 20 und 21 zusammengestellt. Einen Überblick über die erfaßten Aschenmengen gibt Tabelle 28.

Tab. 28: Anfall von festen Verbrennungsrückständen bei den untersuchten Feuerungstypen.
- Mittelwerte aus drei bzw. vier Verbrennungsversuchen; Heizlast: 70 - 110 %.

Abscheidungsart	Kachelofen "einfach"		Kachelofen "optimiert"		Stückholzkessel	
	Nadelholz	Buche	Nadelholz	Buche	Nadelholz	Buche
spezifische Aschenmenge in g/kg Brennstoff (Anzahl Proben in Klammern)						
Feuerraum, gesamt	9,4 (4)	19,6 (3)	5,8 (3)	15,9 (3)	8,8 (3)	16,8 (3)
davon Feinfraktion ¹⁾	4,5 (4)	6,5 (3)	3,0 (3)	5,3 (3)	3,3 (3)	4,8 (3)
davon Grobfraktion ²⁾	4,9 (4)	13,1 (3)	2,8 (3)	10,6 (3)	5,5 (3)	12,0 (3)
Wärmetauscher	0,2 (1)	0,2 (1)	0,2 (1)	0,2 (1)	0,8 (3)	0,5 (4)
Kamin ³⁾	0,07 (1)	0,09 (1)	0,07 (1)	0,06 (1)	0,08 (1)	0,10 (1)
Gesamt	9,67	19,89	6,07	16,16	9,68	17,4

¹⁾ Durchgang aus Siebung mit Siebmaschenweite von $d = 3,15 \text{ mm}$

²⁾ Rückstand aus Siebung mit Siebmaschenweite von $d = 3,15 \text{ mm}$

³⁾ Mengenangaben bezogen auf ein definiertes Kaminteilstück von 1 m Länge ("Entrußungsstrecke")

PAK. Wie Abbildung 49 zeigt, ist der Gesamt-Output der betrachteten Feuerungsanlagen stärker mit PAK beladen als der Brennstoff ($\text{Output/Input} > 1$). Erwartungsgemäß liegen die im Abgas und in den Aschen enthaltenen PAK-Mengen beim Kachelofen mit "einfacher" Verbrennungstechnik am höchsten ($\text{Output/Input} = 420 - 440$). Beim Stückholzkessel, der in den Versuchen die höchste Feuerungsqualität aufwies (s. Kap. 4.2.1 und 4.4.1), ist die PAK-Beladung des Gesamt-Outputs deutlich niedriger. Die Konzentrationen liegen aber immer noch um das 1,6fache bei Buchenholz und um das 5fache bei Nadelholz höher als im Brennstoff. Alle untersuchten Feuerungsanlagen stellen somit eine "PAK-Quelle" dar. Dabei ist davon auszugehen, daß die im Abgas und in den Aschen enthaltenen PAK durch Neubildung entstanden sind, da die PAK des Brennstoffes während der Verbrennung praktisch vollständig zerstört werden. Am Beispiel der dargestellten Ergebnisse wird zudem deutlich, daß auch beim Gesamt-Output ein direkter Zusammenhang zur Verbrennungsqualität besteht. Die Ergebnisse sind ebenso für den Brennstoff Nadelholz gültig.

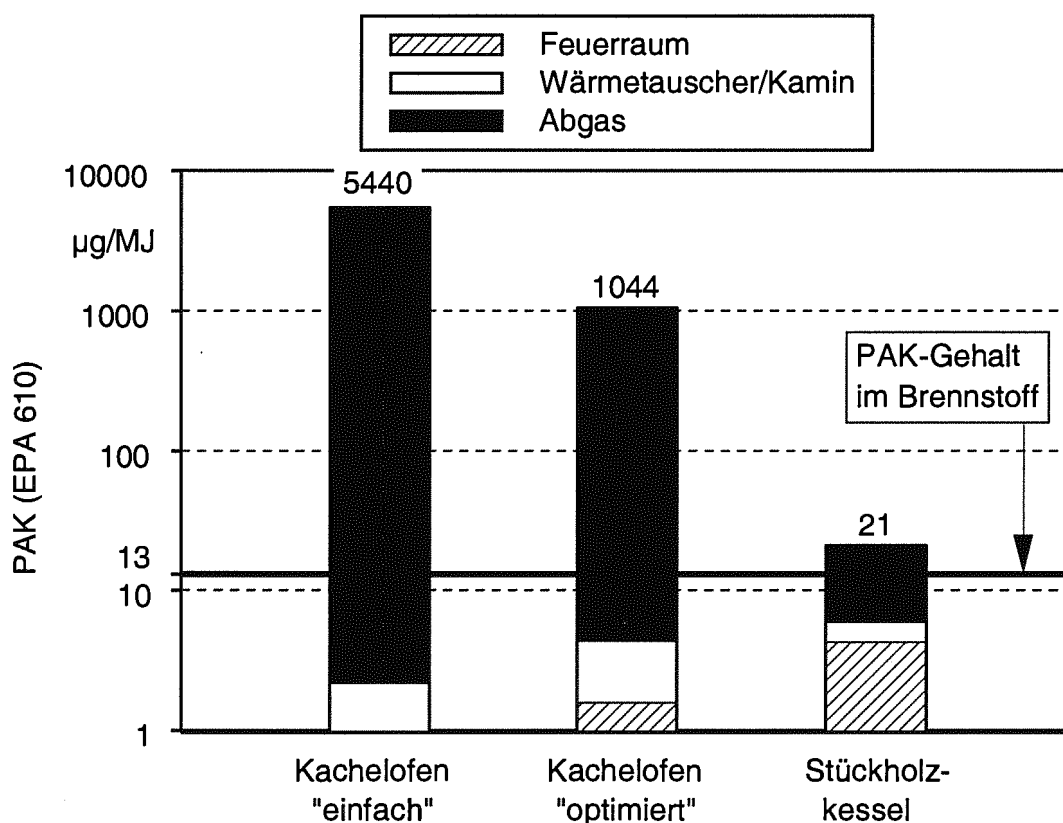


Abb. 49: Summe und Verteilung der PAK im Gesamt-Output und Vergleich mit der im Brennstoff enthaltenen Menge. - Dargestellt sind die Ergebnisse von jeweils einem Verbrennungsversuch mit Buchenscheitholz am Stückholzkessel. Laststufe: Nennwärmeleistung; Konzentrationen bezogen auf den Energiegehalt im Brennstoff.

Die betrachteten Verbrennungsversuche zeigen, daß das Abgas mit 71 bis 99,9 % den weitaus größten Einzelbeitrag am PAK-Gehalt des gesamten Outputs besitzt. Die hohen PAK-Massenanteile in den Flugaschen können dagegen aufgrund ihres sehr geringen Mengenanfalls (s. Tab. 28) in ihrem Anteil am Gesamt-Output vernachlässigt werden. Um die Größenordnung des gasförmig im Abgas vorliegenden PAK-Anteils abschätzen zu können, wurden bei zwei Verbrennungsversuchen die bei der Abgasprobenahme eingesetzten Quarzwatten und Absorptionsflüssigkeiten (vgl. Kap. 3.1.2 auf Seite 33) getrennt voneinander auf PAK analysiert. Die Ergebnisse zeigen, daß die PAK zum Großteil gasförmig im Abgas und weniger partikelgebunden vorliegen. Das bestätigen auch die in der Literatur diskutierten Bildungstheorien, in denen von einer PAK-Bildung durch homogene Gasphasenradikalreaktionen ausgegangen wird (vgl. auch Kap. 2.3) [20, 21, 22].

PCDD/F. In Abbildung 50 sind die Ergebnisse der Input/Output-Analysen für die beiden Brennstoffarten Buche und Nadelholz dargestellt. Der brennstoffspezifische Unterschied, der bereits in Kapitel 4.4.4 festgestellt wurde, zeigt sich auch in der Gesamtbilanzierung.

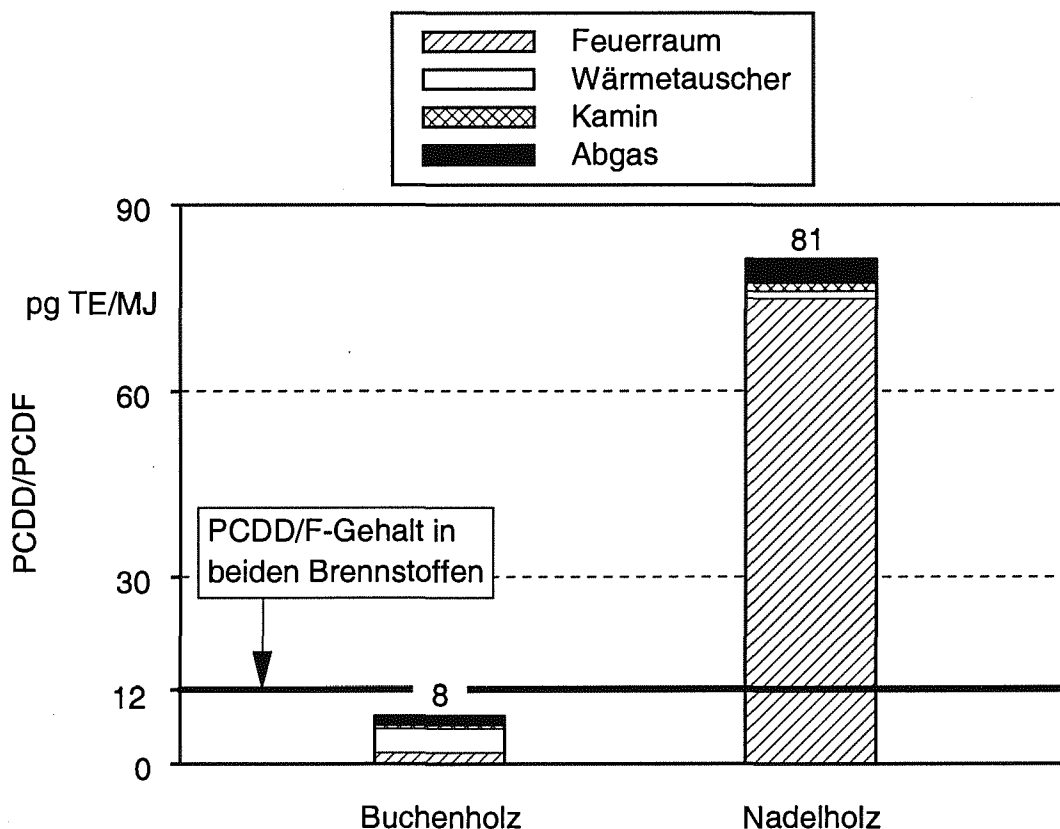


Abb. 50: Summe und Verteilung der PCDD/F im Verbrennungsrückstand und Vergleich mit der im Brennstoff enthaltenen Menge. - Dargestellt sind die Ergebnisse von jeweils einem Verbrennungsversuch am Stückholzkessel. Laststufe: Nennwärmeleistung; Konzentrationen bezogen auf den Energiegehalt im Brennstoff.

Bei den Versuchen mit Buchenholz ist der im Brennstoff enthaltene PCDD/F-Gehalt höher als im gesamten Rückstand. Anders als bei den PAK ist die Verbrennung in diesem Fall als eine "Senke" für PCDD/F anzusehen. Durch die Verbrennung erfolgt quantitativ eine Abnahme der PCDD/F-Menge (Output < Input). Da bekannt ist, daß der PCDD/F-Gehalt im Brennstoff durch den Verbrennungsprozeß weitgehend zerstört wird, kann eine solche "Senke" nur dadurch zustande kommen, daß die PCDD/F-Neubildung auf der Asche bei diesem Brennstoff (Buche) relativ gering ist. Anders dagegen beim Nadelholz: Hier traten vor allem in der Feuerraumasche erhöhte PCDD/F-Konzentrationen auf. Sie sind offensichtlich auf eine erhöhte De-novo-Synthese zurückzuführen, die bevorzugt während des Auskühlens im Anlagenstillstand stattfindet (s. Kap. 4.4.4). Insgesamt lieferte die Feuerraumasche mit rund 92 % den mit Abstand größten Einzelbeitrag am PCDD/F-Gehalt des Gesamt-Outputs. Der brennstoffspezifische Unterschied ist tendenziell auch in den Output/Input-Verhältnissen bei den Messungen an den Kachelöfen festzustellen (Tab. 29). Dabei wird zusätzlich ein Einfluß der Verbrennungsqualität deutlich (s. Kap. 4.4.1).

Tab. 29: PCDD/F-Massenbilanz der Input- und Outputmengen für die Verbrennung von lufttrockenem, naturbelassenem Holz. - Angegeben ist das Verhältnis der PCDD/F-Mengen von Brennstoff und Gesamt-Output.

Feuerungstyp	Heizlast [%]	Brennstoffart	Aufbereitungsform	Output/Input-Verhältnis
Kachelofen "einfach"	70 - 110	Buchenholz mit Rinde	Scheit	1,4
		Nadelholzgemisch mit Rinde	Scheit	ca. 2,4
Kachelofen "optimiert"	70 - 110	Buchenholz mit Rinde	Scheit	ca. 0,7
		Nadelholzgemisch mit Rinde	Scheit	ca. 1,1
Stückholzkessel	100	Buchenholz mit Rinde	Scheit	0,6
	30	Buchenholz mit Rinde	Scheit	0,6
	100	Nadelholzgemisch mit Rinde	Scheit	8,2

Der Einzelbeitrag des Abgases am PCDD/F-Gehalt des Gesamtrückstandes ist im Gegensatz zu den PAK deutlich geringer. Die relativ hohe partikelgebundene PCDD/F-Fracht bestätigt damit die heterogene Bildungstheorie auf der Oberfläche der Flugaschenpartikel (vgl. Kap. 2.2.3).

5 Einordnung der Ergebnisse

Brennstoffuntersuchungen. Die von Brennstoffinhaltsstoffen ausgehenden Streuungsursachen für die gemessenen Schadstoffemissionen können als minimal angesehen werden, da sämtliche in den Verbrennungsversuchen eingesetzten naturbelassenen Holzbrennstoffe in ihren chemisch-stofflichen Eigenschaften vergleichbar waren. Ihre Gehalte an Stickstoff (0,05 bis 0,15 % TM), Schwefel (63 bis 160 mg/kg TM) und Chlor (10 bis 43 mg/kg TM) lagen in dem für naturbelassenes Holz typischen Konzentrationsbereich [63, 70, 74, 76, 85, 97, 114]. In den Hölzern konnten ebenfalls PCDD/F und PAK in kleinsten Mengen (PCDD/F: 0,16 bis 0,57 ng TE/kg TM; PAK nach EPA: 120 bis 775 µg/kg TM) nachgewiesen werden. Eine Einordnung dieser Werte ist aufgrund der wenigen vorhandenen Literaturdaten nur eingeschränkt möglich. So ermittelte OBERNBERGER 1997 [76] bei seinen Stoffflußuntersuchungen in Fichtenhackgut geringfügig höhere PCDD/F- und PAK-Gehalte (PCDD/F: 1,75 ng TE/kg TM; PAK nach EPA: 1610 µg/kg TM).

Mit Ausnahme der PP-, PE- und PS-Kunststoffe wiesen die ausgewählten Hausmüllbestandteile und das behandelte Altholz höhere Schwefel- und Chlorgehalte auf als die naturbelassenen Hölzer. In den Althölzern wurden außerdem deutlich höhere PCDD/F- und PAK-Konzentrationen festgestellt, deren Eintrag durch die anhaftenden Imprägnierungen und Farben hervorgerufen wurde [15, 83, 90]. Insgesamt zeigten die naturbelassenen Holzbrennstoffe die geringsten Konzentrationen an emissionsrelevanten Störstoffen. Das gilt auch im Vergleich zu den naturbelassenen Halmgutbrennstoffen.

Abgasuntersuchungen. In den Verbrennungsversuchen mit naturbelassenem Holz wurden CO-Emissionen zwischen 280 und 8000 mg/Nm³ und Staubemissionen zwischen 18 und 168 mg/Nm³ erzielt. Sie markieren die Bandbreite der in Hausbrandfeuerungen möglichen Verbrennungsbedingungen. Ähnliche Konzentrationswerte wurden bereits in einer früheren Untersuchung von LAUNHARDT et al. 1994 [63] ermittelt. Die in diesem Vorhaben zusätzlich erfaßten Emissionen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigten dabei eine hohe Korrelation zum CO- und C_nH_m-Ausstoß (vgl. [70]). Die Konzentrationssummen der 16 von der amerikanischen Umweltbundesbehörde EPA vorgeschlagenen Einzelverbindungen lagen bei den Versuchen mit lufttrockenem Scheitholz zwischen 69 und 8458 µg/Nm³. Die Bandbreite der Konzentrationswerte wird noch größer, wenn sämtliche Verbrennungsversuche betrachtet werden. Hier lagen bereits die Summenwerte von 15 der 16 Einzelverbindungen nach EPA zwischen 7 und 10400 µg/Nm³ (Angaben ohne Naphthalinanteil). Ein Vergleich der PAK-Emissionen mit Literaturwerten ist

jedoch nur begrenzt möglich, da in den wenigsten Fällen EPA-Summenwerte angegeben werden. In den Arbeiten von MARUTZKY 1991 [70], STRUSCHKA 1993 [97] und MAIR 1996 [68] werden PAK-Emissionen angegeben, die in der vorliegenden Arbeit nur gemessen wurden, wenn aufgrund der voreingestellten Versuchsvariante hohe CO-Emissionen erzielt wurden (z.B. Kachelofen mit "einfacher" Verbrennungstechnik oder bei hohem Wassergehalt im Brennstoff). Die in der genannten Literatur angegebenen Maximalwerte überschreiten die hier gemessenen Maximalwerte deutlich. Die zugrundeliegenden Untersuchungen wurden jedoch zum Teil bereits in den 80er Jahren an Hausbrandfeuerungen durchgeführt, die nicht mehr dem heutigen Stand der Technik entsprechen.

Die gemessenen Emissionswerte für polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane bestätigen grundsätzlich die Ergebnisse der in den letzten sechs Jahren an Hausbrandfeuerungen durchgeführten Dioxinuntersuchungen (vgl. Tab. 10, S. 28). Insgesamt wurden jedoch tendenziell niedrigere Konzentrationen im Abgas gefunden, was vermutlich auf den äußerst geringen Chlorgehalt der eingesetzten naturbelassenen Hölzer (größtenteils lediglich 10 bis 16 mg/kg TM) zurückzuführen ist. Die PCDD/F-Emissionen variieren zudem nur geringfügig zwischen 2 und 26 pg TE/Nm³ bei 13 Vol.-% O₂, obwohl die Bandbreite der in den Versuchen abgedeckten Verbrennungsbedingungen äußerst groß war. Der für Feuerungsanlagen der 17. BImSchV festgelegte Grenzwert von 0,1 ng TE/Nm³ bei 11 Vol.-% O₂ (entspricht 80 pg TE/Nm³ bei 13 Vol.-% O₂), der hier nur als Orientierungswert angesehen werden kann, wurde in allen Fällen deutlich unterschritten.

Bei Verbrennung von Hausmüllbestandteilen und Altholz anstelle von naturbelassenen Hölzern wird die Dioxinbildung nicht zwangsläufig gefördert (vgl. BRÖKER et al. 1992 [16] und HASLER et al. 1993 [50]). Sofern die Zusatzstoffe chlorfrei oder chlorarm waren (z.B. PE-, PS- und PP-Kunststoffe oder Hopfenstangen), zeigt sich kein oder nur ein geringer Einfluß auf die Dioxinmissionen. Bei Mitverbrennung von chlorreichen Stoffen und bei hohen chlororganischen Verunreinigungen im Brennstoff nehmen die Dioxinmissionen dagegen deutlich zu. Ebenso steigen die HCl-Emissionen an. Diese Effekte beschreiben auch STRECKER UND MARUTZKY 1994 [90] in ihren Untersuchungen mit behandelten Althölzern. Da der Betreiber in der Praxis kaum Möglichkeiten zur Beurteilung des Brennstoffs hat, geht von der Beimischung illegaler Brennstoffe eine große Dioxinbildungsgefahr aus. Diese Gefahr besteht auch im Hinblick auf den PAK-Ausstoß. Er lag bei sämtlichen Verbrennungsversuchen aufgrund des höheren PAK-Anteils im Brennstoff und aufgrund der schlechteren Ausbrandbedingungen bei diesen Brennstoffgemischen immer höher als beim naturbelassenen lufttrockenen Holz.

Asche- und Kaminrußuntersuchungen. Eine Einordnung der in den festen Verbrennungsrückständen ermittelten PCDD/F- und PAK-Gehalte ist aufgrund der wenigen bisher an Hausbrandfeuerungen durchgeführten Untersuchungen nur beschränkt möglich. Zum Vergleich werden daher nachfolgend auch Ascheanalysen von Biomasseheizwerken über 1 MW herangezogen (OBERNBERGER 1997 [76]). Dabei zeigt sich, daß die in den Aschen der Hausbrandfeuerungen ermittelten PCDD/F- und PAK-Konzentrationen mit denen aus Großanlagen in ihren Größenordnungen grundsätzlich vergleichbar sind. Eine Ausnahme bilden die Feuerraumaschen aus der Nadelholzverbrennung. Ihre PCDD/F-Konzentrationen liegen mit Werten bis 352 ng TE/kg TM mehrfach höher als in den Grobaschen der Heizwerke, wobei in der genannten Quelle keine Angaben zur eingesetzten Holzart gemacht wird. Die Aschen der Hausbrandfeuerungen weisen insgesamt deutlich höhere Restkohlenstoffgehalte (Glühverluste bis 40 Gew.-%) auf als die Aschen der Großanlagen.

Die von THOMA 1988 [99] und DUMLER-GRADL et al. 1995 [33] im Kaminruß von angeblich holzbefeuerten Einzelöfen und Heizkesseln gefundenen hohen PCDD/F-Konzentrationen (vgl. Abb. 9, S. 27) können durch die vorliegende Untersuchung nicht bestätigt werden. Die höheren PCDD/F-Gehalte in den Aschen aus den Versuchen mit Altholz- und Hausmüllbestandteilen erhärten jedoch den Verdacht, daß bei der genannten Untersuchung aus den 80er Jahren auch Holzfeuerungsanlagen betrachtet wurden, in denen illegal chlorhaltige Abfälle verfeuert wurden.

Gesamtbilanz. Die bisherigen Dioxinuntersuchungen an Hausbrandfeuerungen beschränkten sich ausschließlich auf das Abgas. Input/Output-Analysen für PCDD/F- und PAK-Massenströme wurden bislang für diese kleinen Leistungsklassen nicht durchgeführt. Eine grundsätzliche Einordnung der hier vorgelegten Ergebnisse ist dennoch bei Betrachtung der Stoffflußbilanzierungen an größeren Biomasseheizwerken möglich. So ergaben die Untersuchungen von OBERNBERGER [76] am Heizwerk Lofer deutlich geringere PCDD/F-Mengen im Gesamt-Output (Aschen und Abgas) als im Brennstoff. Sie bestätigen damit die hier vorgelegten Bilanzierungsergebnisse aus Verbrennungsversuchen mit Buchenholz, in denen ebenfalls eine geringe PCDD/F-Beladung in den Feuerraumaschen festgestellt wurde.

6 Beitrag der Holzfeuerungen zum Gesamtausstoß an PCDD/F

Um die jährliche Gesamtemission einer bestimmten Gruppe von Emittenten hinreichend abschätzen zu können, sind genaue Kenntnisse der Bestands- und Anlagenstruktur (Anlagentypen, Bauarten, Alter, Leistung und Heizlast) und der danach differenzierten anlagenspezifischen Emissionskonzentrationen und eingesetzten Brennstoffmengen erforderlich (vgl. [95]). Eine Hochrechnung der in diesem Vorhaben an vier Holzfeuerungsanlagen bestimmten PCDD/F- und PAK-Emissionen auf den jährlichen Gesamtausstoß sämtlicher in Deutschland betriebener Holzfeuerungen im Bereich der Haushalte ist daher nur bedingt möglich, da die zur Zeit vorhandenen Daten keine klare Festlegung der aktuellen Geräte- und Bestandsstruktur zulassen. Eine vorsichtige erste Abschätzung soll dabei lediglich für die Stoffgruppe PCDD/F ausgeführt werden, da sich bei dieser Schadstoffgruppe die feuerungsspezifischen Einflüsse in den Verbrennungsversuchen nur relativ wenig auswirken. Zur Abschätzung der jährlichen Gesamtemission an PCDD/F ist daher keine feuerungsspezifische Aufschlüsselung der Gesamtjahresverbrauchsmengen an Brennholz erforderlich. Somit können die Ergebnisse einer aktuellen Studie des Deutschen Instituts für Wirtschaftsforschung (HRUBESCH 1996 [53]) zum Brennholzverbrauch in den privaten Haushalten Deutschlands als Berechnungsgrundlage herangezogen werden. In dieser Studie wird der Gesamtjahresverbrauch für 1994 auf **92 PJ** geschätzt.

Die berechneten Jahresemissionssummen sind in Tabelle 30 zusammengefaßt. Die Hochrechnung der PCDD/F-Emissionen aus der Verbrennung von naturbelassenen Holzbrennstoffen ergibt eine PCDD/F-Jahresemissionssumme von **0,12 bis 1,8 g TE/a** für Deutschland (Basisjahr 1994).

Um die Auswirkungen einer illegalen, in der Praxis jedoch gelegentlich vollzogenen Mitverbrennung von behandeltem Altholz und Hausmüllbestandteilen auf die Höhe der jährlichen PCDD/F-Gesamtfracht abschätzen zu können, wurden zusätzlich zwei weitere Emissionsszenarien erstellt (Tab. 30). Darin wurde unterstellt, daß in den Hausbrandfeuerungen auch Brennstoffmischungen mit Hausmüllbestandteilen und behandelten Hölzern in der Weise mitverfeuert werden, die auch der Vorgehensweise in der vorliegenden Untersuchung entspricht. Beide Hochrechnungen führen erwartungsgemäß zu einer Zunahme der PCDD/F-Gesamtjahresemission auf rund **12 g TE/a**. Im Vergleich zur Verbrennung von naturbelassenen Holzbrennstoffen liegen die PCDD/F-Jahresemissionen um das 10- bis 100fach höher, wenn die illegale Mitverbrennung verbotener Brennstoffe in

der beschriebenen Weise durchgeführt wird (Tab. 30). Trotz dieser Vervielfachung der Emissionen darf nicht übersehen werden, daß auch im Szenario 2 die PCDD/F-Gesamtjahremission in Deutschland niedriger liegt als in den bisher durchgeführten Bilanzierungsstudien [111] genannt wird.

Tab. 30: Jährliche Gesamtemission an PCDD/F aus Holzfeuerungsanlagen des häuslichen Bereichs in Deutschland für unterschiedliche Szenarien (Basisjahr 1994).

Brennstoffart	Verbrauch [PJ/a]	PCDD/F-Emission ¹⁾ [pg TE/Nm³]		PCDD/F-Jahresemission ²⁾ [g TE/a]	
		Min	Max	Min	Max
		<i>Mengenabschätzung für Holzbrennstoffe im Sinne von § 3 Abs. 1, Nr. 4 bis 5a der 1. BImSchV</i>			
naturbelassenes Holz	92 ³⁾	2	30	0,12	1,8
<i>Szenario 1: Illegale Mitverbrennung von behandeltem Altholz</i>					
naturbelassenes Holz	92 ³⁾	2	30	0,12	1,8
Annahme: 2 % behandeltes Altholz ⁴⁾	1,8	20	2900	0,02	3,6
Summe	93,8	---	---	0,15	5,4
<i>Szenario 2: Illegale Mitverbrennung von behandeltem Altholz und Beimischung von Hausmüll</i>					
naturbelassenes Holz	81,9	2	30	0,11	1,6
Annahmen:					
2 % behandeltes Altholz ⁴⁾	1,8	20	2900	0,02	3,6
1 % Brennstoffmix ⁵⁾ (chlorreicher Hausmüll ⁶⁾ und naturbelassenes Holz)	0,9	4500	8900	2,8	5,5
10 % Brennstoffmix ⁵⁾ (chlorarmer Hausmüll ⁷⁾ und naturbelassenes Holz)	9,2	5	180	0,03	1,1
Summe	93,8	---	---	2,9	11,8

Emissionswerte aus Kapitel 4.2 (zur Vereinfachung gerundet)

¹⁾ bezogen auf 13 Vol.-% O₂.

²⁾ Jahresemission [g TE/a] ≈ Emission [pg TE/Nm³] • Verbrauch [PJ/a] • 0,67 • 10⁻³.

³⁾ nach HRUBESCH 1996 [53].

⁴⁾ Ann.: zusätzlich werden 1,8 PJ (2 % von 92 PJ) behandeltes Altholz illegal mitverbrannt.

⁵⁾ Ann.: 1% bzw. 10 % der eingesetzten naturbelassenen Brennholzenenergiemenge wird im Mix mit Hausmüllbestandteilen illegal verfeuert; die Energiemengen der Hausmüllbestandteile werden in den Verbrauchsangaben vernachlässigt.

⁶⁾ Beimischung von 2,9-6,5 Gew.-% PVC-Kunststoff (vgl. Tab. 16, S. 50).

⁷⁾ Beimischung von 2,8 Gew.-% PP-, PE-, PS-Kunststoffen und 36-41 Gew.-% Verpackungsmaterialien (vgl. Tab. 16, S. 50).

7 Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden 60 Verbrennungsversuche an vier handelsüblichen Hausbrandfeuerungen auf dem Feuerungsprüfstand der Landtechnik Weihenstephan durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, Erkenntnisse über die Höhe der Konzentrationen von polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) sowie von polychlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Abgas, in den anfallenden Aschen und im Kaminruß bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz in Hausbrandfeuerungen zu gewinnen. Dabei wurden brennstoff- und feuerungsbedingte Einflußfaktoren auf die Bildung dieser hochtoxischen Verbindungen identifiziert und bewertet. Durch gezielte Auswahl der Brennstoffe sowie der Feuerungsanlagen und der untersuchten Lastzustände wurde versucht, den Kleinanlagenbetrieb über eine große Bandbreite von Einsatzbedingungen praxisnah abzubilden. Um die Umwelteffekte einer "illegalen" Verbrennung von häuslichen Abfällen zu bewerten, wurden zusätzlich Hausmüllbestandteile und behandeltes Altholz in einem Kachelofen mitverbrannt.

Die Ergebnisse der Verbrennungsversuche mit naturbelassenem Holz zeigen, daß die PAK-Emissionen - als Produkt einer unvollständigen Verbrennung - in ihrer Höhe maßgeblich von der Verbrennungsqualität der Feuerungsanlagen beeinflusst werden. Die große Bandbreite an durchgeführten Versuchsvarianten bewirkte daher auch eine hohe Variation der PAK-Emissionen in einem Bereich zwischen 70 und 8500 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, bezogen auf 13 Vol.-% O_2 (Summenwert nach EPA). Ein noch höherer PAK-Ausstoß wurde bei der Verbrennung von "feuchten" Holzbrennstoffen bestimmt. Im Gegensatz zu den PAK lagen die PCDD/F-Emissionen mit Werten zwischen 2 und 26 $\text{pg TE}/\text{Nm}^3$ in einem engen Bereich und auf sehr niedrigem Niveau. Die für Feuerungsanlagen der 17. BImSchV festgelegte Emissionsbegrenzung auf 80 $\text{pg TE}/\text{Nm}^3$ bei 13 Vol.-% O_2 , die für die Verbrennung von naturbelassenen Holzbrennstoffen keine Gültigkeit besitzt und somit nur als Orientierungswert angesehen werden kann, wurde damit in allen Fällen deutlich unterschritten.

Die organische Schadstoffbeladung der festen Verbrennungsrückstände wurde nicht nur von der großen Bandbreite an durchgeführten Versuchsvarianten beeinflusst. Erhebliche Unterschiede wurden zudem zwischen den Grobaschen aus dem Feuerraum und den Flug- bzw. Feinflugaschen aus dem Wärmetauscher und Kamin festgestellt. Die PAK-Konzentrationen in den anfallenden Aschefractionen nahmen dabei vom Feuerraum über den Wärmetauscherbereich bis zum Kamin zu. Bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz wiesen die Feuerraumaschen in der Feinfraktion PAK-Konzentrationen zwischen 79

µg/kg TM und 15 mg/kg TM auf. Die Analysen der Grobfractionen ergaben ähnliche Konzentrationswerte, obwohl es sich bei diesem Rückstand ausschließlich um unverbrannte Brennstoffreste handelte. Um ein Mehrfaches höher lagen dagegen die aus dem Wärmetauscher und Kamin entnommenen, mengenmäßig aber unbedeutenderen Flugaschen. Sie wiesen PAK-Konzentrationen bis 200 mg/kg TM auf.

Die PCDD/F-Beladung der Verbrennungsrückstände, insbesondere der im Feuerraum anfallenden Aschen, zeigte eine starke Abhängigkeit zur verfeuerten Brennstoffart. Während die PCDD/F-Konzentrationen in den Feinfraktionen der Feuerraumaschen bei der Buchenholzverbrennung unter 20 ng TE/kg blieben, wurden hier bei der Nadelholzverbrennung bis zu 18fach höhere PCDD/F-Konzentrationen festgestellt. Anhand der im Feuerraumbereich gemessenen Temperaturverläufe konnte gezeigt werden, daß diese PCDD/F erst im Zuge einer einsetzenden De-novo-Synthese gebildet werden. Diese Neubildung findet hauptsächlich erst in der endgültigen Auskühlphase statt, die in der Regel erst nach mehreren Abbrandperioden einsetzt. In dieser Phase glimmt die angesammelte Grundglut langsam ab, wobei günstige PCDD/F-Bildungsbedingungen herrschen. Die unverbrannten Holzkohlen, die als Grobfraction von der Feuerraumasche abgesiebt wurden, wiesen nur sehr geringe PCDD/F-Konzentrationen auf.

Die Mitverbrennung von Hausmüllbestandteilen und behandeltem Altholz führte bei allen Verbrennungsversuchen zu höheren PAK-Emissionen. Diese wurden zum einen durch den weniger vollständigen Ausbrand der Brennstoffe und zum anderen durch sehr hohe PAK-Gehalte in einzelnen Brennstoffgemischen hervorgerufen. Die Hausmüll- und Altholzmitverbrennung förderte die Dioxinbildung dagegen nicht zwangsläufig. Erst wenn die mitverbrannten Stoffe einen hohen Chlorgehalt oder hohe chlororganische Verunreinigungen aufwiesen, stiegen die PCDD/F-Emissionen auf bis zu 1000fach höhere Werte an.

Eine quantitative Auswertung der PAK- und PCDD/F-Gehalte ermöglichte eine Input/Output-Analyse der über den Brennstoff zugeführten und der im Gesamt-Output (Abgas und Aschen) enthaltenen PAK- und PCDD/F-Massenströme. Bei den PAK war der Gesamt-Output grundsätzlich stärker beladen als der Brennstoff. Die untersuchten Feuerungsanlagen stellten somit eine "PAK"-Quelle dar. Den weitaus größten Einzelbeitrag am PAK-Gehalt des gesamten Outputs hatte das Abgas. Der Großteil der im heißen Abgas enthaltenen PAK lag dabei gasförmig und weniger partikelgebunden vor. Die Input/Output-Analyse der PCDD/F-Massenströme ergab quantitativ eine Abnahme der PCDD/F-Menge durch den Verbrennungsprozeß, wenn Buchenholz eingesetzt wurde. Anders als bei den PAK war die Verbrennung eine "Senke" für PCDD/F. Zudem war der Einzelbeitrag des Abgases am PCDD/F-Gehalt des Gesamtrückstandes deutlich geringer.

Eine Hochrechnung der PCDD/F-Emissionen aus der Verbrennung von naturbelassenem Holz in Hausbrandfeuerungen ergab eine PCDD/F-Jahresemissionssumme von 0,12 bis 1,8 g TE/a für Deutschland (Basisjahr 1994).

Zusammenfassend sind zu den hochtoxischen und kanzerogenen Emissionen aus häuslichen Stückholzfeuerungen folgende Feststellungen zu treffen:

- Die Verbrennung von naturbelassenem Holz in modernen Feuerungsanlagen mit hoher Verbrennungsqualität verursacht **sehr geringe** Emissionen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen.
- Die illegale Verbrennung von chlorhaltigen Müllbestandteilen und mit chlororganischen Holzschutzmitteln behandelten Althölzern führt zu einem Anstieg der Dioxin- und Furanemissionen auf Konzentrationswerte, die bis zu 1000fach höher liegen können als bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz.
- Feuerungsanlagen, die aufgrund eines niederen Entwicklungsstandes bei der Verbrennungstechnik **hohe** CO-Emissionen verursachen, weisen auch einen **erhöhten** Schadstoffausstoß bei den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf.
- Eine technische Optimierung der Feuerungen zielt gewöhnlich auf eine Minderung der Schadstoffemissionen und weniger auf eine Verbesserung des Brennstoffausbrandes ab. Dadurch enthalten die anfallenden Aschen häufig einen **hohen Anteil an unverbranntem Brennstoff** (Glühverlust >30 %), wodurch günstige Voraussetzungen für eine erhöhte Schadstoffbildung und Schadstoffanlagerung an diese Feststoffpartikel gegeben sind.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Addink, R. und K. Olie (1995): Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems. - In: Environmental Science & Technology, Nr. 6, S. 1425-1435
- [2] Addink, R. und E.R. Altwicker (1995): Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in Waste Combustion: Role of Chlorine - Review. - In: Dioxin 96, 16th Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Amsterdam, 12.-16. August 1996. Hrsg.: University of Amsterdam. Amsterdam: Selbstverlag, S. 1-4 (Organohalogen Compounds 27)
- [3] Altwicker, E.R.; Y. Xun und M.S. Milligan (1994): Dioxin Formation over Fly Ash: Oxygen Dependence, Temperature Dependence and Phase Distribution. - In: Dioxin 94, Environmental Levels, Sources and Formation, Metabolism of PCB and Related Compounds, Polar Environment, National Overviews. Hrsg.: H. Fiedler et al. Kyoto: University of Kyoto/Japan, S. 381-384 (Organohalogen Compounds 20)
- [4] Anonymous (1994): Health Assessment Document for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds. Hrsg.: Office of Research and Development, U.S. EPA. Washington, D.C.: Selbstverlag
- [5] 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. Band 176. Hrsg.: North Atlantic Treaty Organisation und Committee on Challenges of Modern Society (NATO/CCMS).
- [6] Ballschmiter, K. (1985): Entstehung der Polychlordibenzodioxine und -furane bei der Müllverbrennung und anderen Verbrennungsprozessen. - In: Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis - Dioxine: Entstehung, Wirkungen, Beseitigung. Hrsg.: FGU Berlin. Berlin: Schmidt Verlag, S. 33-58
- [7] Ballschmiter, K.H. und R. Bacher (1996): Dioxine - Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane. Weinheim: VHC-Verlag, 507 S.
- [8] Baumbach, G.; U. Zuberbühler; V. Siegle und K. Hein (1997): Luftverunreinigungen aus gewerblichen und industriellen Biomasse- und Holzfeuerungen. Landsberg: ecomed-Verlag, 255 S. (Reihe Umweltforschung in Baden-Württemberg)
- [9] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (1993): Umwelthygiene - Dioxine und Furane. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. München: Selbstverlag, 96 S.
- [10] Becker, S.; M. Kaltschmitt und A. Fröhwald (1995): CO₂-Substitutionspotential und CO₂-Minderungskosten einer energetischen Nutzung fester Biomassen in Deutschland. - In: Brennstoff Wärme Kraft, Nr. 1/2

- [11] Bellin, J.S. und D.G. Barnes (1986): Interim Procedures for Estimation Risks Associated with Exposures to Mixtures of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans. - In: Risk Assessment Forum. Hrsg.: U.S. Environmental Protection Agency. Washington DC: Selbstverlag
- [12] Björseth, A. und T. Ramdahl (1985): Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Band 2. New York: Dekker Verlag, 416 S.
- [13] Björseth, A. und T. Ramdahl (1983): Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Band 1. New York: Dekker Verlag
- [14] Blaha, J. und H. Hagenmaier (1995): Time Dependence of the De-novo-Synthesis of PCDD/PCDF and Potential Precursors on a Model Fly Ash. - In: Dioxin 95, 15th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Edmonton, 21.-25. August 1995. Hrsg.: D. Bolt et al. Edmonton: Selbstverlag, S. 403-406 (Organohalogen Compounds 23)
- [15] Bockelmann, C. (1994): Erkennungs- und Aufbereitungsstrategien bei Altholz. - In: Marktorientiert, schlank und umweltgerecht - Recycling und ökologische Aspekte, Tagungsband zum 9. Holztechnischen Kolloquium (HTK), Braunschweig, 25.-26. Mai 1994. Hrsg.: E. Westkämper. Essen: Vulkan-Verlag (Schriftenreihe des Instituts für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF) der TU Braunschweig, Band 2)
- [16] Bröker, G.; K.J. Geueke; E. Hiester und H. Niesenhaus (1992): Emission polychlorierter Dibenzo-p-dioxine und -furane aus Hausbrand-Feuerungen. Hrsg.: Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein-Westfalen. Essen: Selbstverlag, 69 S. (LIS-Bericht 103)
- [17] Bumb, R.; W. Crummett; S. Cutie; J. Gledhill; R. Hummel et al. (1980): Trace Chemistries of Fire: A Source of Chlorinated Dioxins. In: Science, Band 210, Nr. 4468, S. 385-390
- [18] Bundesgesundheitsamt und Umweltbundesamt (1993): Dioxine und Furane - Ihr Einfluß auf Umwelt und Gesundheit. Erste Auswertung des 2. Internationalen Dioxin-Symposiums und der fachöffentlichen Anhörung des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes, Berlin, 9.-13. November 1992. Bundesgesundheitsblatt, Sonderheft 1993
- [19] Burschel, P.; E. Kürsten und B.C. Larson (1993): Die Rolle von Wald- und Forstwirtschaft im Kohlenstoffhaushalt. (Forstliche Forschungsberichte 126)
- [20] Cole, J.; J. Bittner; J. Longwell und J. Howard (1984): Formation Mechanism of Aromatic Compounds in Aliphatic Flames. - In: Combustion and Flame 56, S. 51-70
- [21] Crittenden, B. und R. Long (1973): Formation of Polycyclic Aromatics in Rich Premixed Acetylene and Ethylene Flames. - In: Combustion and Flame 20, S. 359-368
- [22] Crittenden, B. und R. Long (1976): The Mechanisms of Formation of Polynuclear Aromatic Compounds in Combustion Systems. - In: Carcinogenesis 1, S. 209-223
- [23] DIN 51 730 (05/1984): Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag

- [24] 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
- [25] DIN 51 718 (01/1978): Feste Brennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [26] DIN 18 892, Teil 2 (10/1989): Dauerbrand-Heizeinsätze für feste Brennstoffe - Heizeinsätze zur bevorzugten Verfeuerung von Holz mit verminderten Dauerbrandeigenschaften. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [27] DIN 51 719 (06/1978): Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [28] DIN 18 892, Teil 1 (04/1985): Dauerbrand-Heizeinsätze für feste Brennstoffe zur bevorzugten Verfeuerung von Kohle. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [29] DIN 4702, Teil 1 Entwurf (01/1993): Heizkessel - Begriffe, Anforderungen, Prüfung, Kennzeichnung. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [30] DIN 4702, Teil 2 (03/1990): Heizkessel - Regeln für die heiztechnische Prüfung. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [31] DIN 51 720 (06/1978): Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen. Hrsg.: Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag
- [32] Doucette, W.J. und A.W. Andren (1988): Aqueous Solubility of Selected Biphenyl, Furan and Dioxin Congeners. - In: Chemosphere 17, S. 243-254
- [33] Dumler-Gradl, R.; H. Thoma und O. Vierle (1995): Bayernweites Untersuchungsprogramm über Dioxin/Furan-Gehalte in Ruß von Hausbrandfeuerungen. - In: Dioxin-Informationsveranstaltung - EPA Dioxin-Reassessment. Hrsg.: H. Fiedler und O. Hutzinger. Bayreuth: ECO-INFORMA Press, S. 317-324
- [34] Eikmann, T.; A.B. Fischer und S. Eikmann (1996): Toxikologie und Belastungspfade von Dioxinen. - In: Dioxine - Vorkommen, Minderungsmaßnahmen, Meßtechnik. Tagungsband zum Kolloquium, Fulda, 29.-30. Oktober 1996. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 1-16 (VDI-Berichte 1298)
- [35] Erken, M.; R. Heinen und J. Wawrzinek (1996): N₂O-, VOC- und Dioxin/Furan-Emissionen aus festbrennstoffgefeuerten Kleinfeuerungsanlagen. Abschlußbericht für Umweltbundesamt. Rheinbraun AG, Abt. Forschung und Entwicklung, Köln, 124 S.
- [36] Fiedler, H. (1991): Industrielle Quellen von PCDD/PCDF. - In: Organohalogen Compounds, S. 213-239
- [37] Fiedler, H. und O. Hutzinger (1987): Leitstudie Dioxine. - 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. 299-302 (VDI-Berichte 634)

- [38] Fiedler, H. (1995): Quellen von PCDD/PCDF und Konzentrationen in der Umwelt. - In: Tagungsband zur Dioxin-Informationsveranstaltung EPA Dioxin-Reassessment, Bayreuth, 12.-14. Juni 1995. Hrsg.: H. Fiedler und O. Hutzinger. Bayreuth: ECO-INFORMA Press, S. 7-30 (Organohalogen Compounds 22)
- [39] Gaegauf, C. und B. Salerno (1991): Das Abbrandverhalten von Klein-Holzfeuerungen. Hrsg.: Bundesamt für Energiewirtschaft. Langenbruck: Selbstverlag, 49 S.
- [40] Griffin, R.D. (1986): A New Theory of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion. - In: Chemosphere, Nr. 9-12, S. 1987-1990
- [41] Gullett, B. und K. Raghunathan (1995): Observations on the Effect of Combustion Parameters on Dioxin/Furan Yield. - In: Dioxin 95, 15th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Edmonton, 21.-25. August 1995. Hrsg.: D. Bolt et al. Edmonton: Selbstverlag, S. 397-402 (Organohalogen Compounds 23)
- [42] Gullett, B.K.; K.R. Bruce und L.O. Beach (1990): Formation of Chlorinated Organics during Solid Waste Combustion. - In: Waste Management & Research, Nr. 3, S. 203-214
- [43] Hagenmaier, H. (1989): Herkunft, Messung, Wirkung, Abhilfemaßnahmen. - In: Halogenierte organische Verbindungen in der Umwelt. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 939-978 (VDI-Berichte 745)
- [44] Hagenmaier, H.P.; H. Brunner; R. Haag und M. Kraft (1987): Copper-Catalyzed Dechlorination/Hydrogenation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and Other Chlorinated Aromatic Compounds. - In: Environment Science Technology, Nr. 11, S. 1085-1088
- [45] 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 (VDI-Berichte 634)
- [46] Hagenmaier, H. und R. Beising (1989): Untersuchung von Kraftwerksrauchgasen auf polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane. - In: Kraftwerk und Umwelt, S. 34-37
- [47] Hartmann, H. und A. Strehler (1995): Die Stellung der Biomasse. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Münster: Landwirtschaftsverlag, 396 S. (Nachwachsende Rohstoffe 3)
- [48] Hartmann, H.; U. Madeker und 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.
- [49] Hartmann, H. und T. Launhardt (1997): Kleinfeuerungsanlagen für Holz. - In: Das Schornsteinfegerhandwerk, Nr. 1, S. 15-17
- [50] Hasler, P.; T. Nussbaumer und R. Bühler (1993): Dioxinemissionen von Holzfeuerungen. Hrsg.: Bundesamt für Umwelt Wald und Landschaft. Bern: Selbstverlag, 55 S. (Schriftenreihe Umwelt 208)

- [51] Hellwig, M. (1988): Zum Abbrand von Holzbrennstoffen unter Berücksichtigung der zeitlichen Abläufe. Dissertation. Technische Universität München, 140 S.
- [52] Hofbauer, H. (1992): Vorortmessungen bei Holzbrandkachelöfen - Meßserie 1991. - In: K+R-Magazin, Nr. 5, S. 8-13
- [53] Hrubesch, P. (1996): Holzverbrauch in den Haushalten Deutschlands. Gutachten im Auftrag der Europäischen Kommission. Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung, Berlin, 69 S.
- [54] Hutzinger, O. und H. Fiedler (1988): Formation of Dioxins and Related Compounds in Industrial Processes. Band 173. Hrsg.: North Atlantic Treaty Organization und Committee on Challenges of Modern Society (NATO/CCMS).
- [55] Hutzinger, O.; M.J. Blumich; M. van den Bergh und K. Olie (1985): Sources and Fate of PCDD's and PCDF's: An Overview. - In: Chemosphere, Nr. 14, S. 581-600
- [56] Junge, C.E. (1977): Fate of Pollutants in the Air and Water Environment. Band 1. Hrsg.: I. H. Suffet. New York: Verlag Wiley
- [57] Karasek, F.W. (1995): An Overview of Dioxin Formation in Combustion Processes. - In: Dioxin 95, 15th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Edmonton, 21.-25. August 1995. Hrsg.: D. Bolt et al. Edmonton: Selbstverlag, S. 315-317 (Organohalogen Compounds 23)
- [58] Koch, R. (1989): Umweltchemikalien. Weinheim: VCH-Verlag, 423 S.
- [59] Köhler, J.; R. Peichl; H. Dumler-Gradl; H. Thoma und O. Vierle (1995): Biomonitoring zur Ermittlung von Dioxin/Furan-Immissionen. - In: Dioxin-Informationsveranstaltung - EPA Dioxin-Reassessment. Hrsg.: H. Fiedler und O. Hutzinger. Bayreuth: ECO-INFORMA Press, S. 347-354
- [60] Krebs, R. (1978): Staubbeladungsmessungen in strömenden Gasen. Hrsg.: Lurgi Umwelt und Chemotechnik GmbH. Frankfurt am Main: Selbstverlag, 86 S.
- [61] Lasselsberger, L. (1990): Stand der Technik moderner Holzfeuerungen - 1. Teil. - In: Praktische Landtechnik, Nr. 6
- [62] Launhardt, T. und A. Strehler (1995): Emissionsmessungen an Holzfeuerungsanlagen aus dem häuslichen Bereich. - In: Agrartechnische Forschung, Nr. 2, S. 144-152
- [63] Launhardt, T.; R. Hurm; A.G. Meiering; P. Pontius und A. Strehler (1994): Emissionsverhalten von Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. München: Selbstverlag, 308 S. (Materialien 109)
- [64] Leal Jiménez, P.; L. Stieglitz; G. Zwick und R. Will (1995): Formation of Chlorinated Compounds from Toluene in the Gas Phase and Particulate Carbon on a Model Fly Ash. - In: Dioxin 96, 16th Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Amsterdam, 12.-16. August 1996. Hrsg.: University of Amsterdam. Amsterdam: Selbstverlag, S. 153-158 (Organohalogen Compounds 27)

- [65] Leichsenring, S. und D. Lenoir (1996): Konzepte und Methoden des Umweltschutzes: Das Beispiel Dioxine. - In: Chemie in unserer Zeit, Nr. 4, S. 182-191
- [66] Lenoir, D.; A. Kaune; O. Hutzinger; G. Mützenich und K. Horch (1991): Influence of Operating Parameters and Fuel Type on PCDD/F Emissions from a Fluidized Bed Incinerator. - In: Chemosphere, Nr. 8-10, S. 1491-1500
- [67] Mackwitz, H. und B. Köszegi (1983): Zeitbombe Chemie. Wien: Verlag ORAC, 283 S.
- [68] Mair, K. und G. Schmoeckel (1996): Ergebnisse von Emissionsmessungen sowie Brenn- und Reststoffuntersuchungen an zwei Kleinf Feuerungsanlagen (11 KW, 300 KW). - In: Emissionen von Dioxinen und Furanen aus Feuerungsanlagen unter 100 KW, Tagungsband zum Seminar, Wackersdorf, 7. Mai 1996. Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz. München: Selbstverlag, S. 91-106
- [69] Marquart, H. und S.G. Schäfer (1994): Lehrbuch der Toxikologie. Wissenschaftsverlag, 1004 S.
- [70] Marutzky, R. (1991): Erkenntnisse zur Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz und Spanplatten. Habilitationsschrift. Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Fraunhofer-Arbeitsgruppe für Holzforschung, 225 S.
- [71] Marutzky, R. (1994): Holz und Dioxine - Eine Einführung. In: Dioxine bei Feuerungen für Holz und andere Festbrennstoffe, Tagungsband zum WKI-Workshop, Braunschweig, 2. November 1994. Hrsg.: R. Marutzky. Braunschweig: Selbstverlag, 166 S. (WKI-Bericht 30)
- [72] Milligan, M.S. und E. Altwicker (1996): Chlorophenol Reactions on Fly Ash. First Adsorption/Desorption Equilibria and Conversion to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins. - In: Environmental Science & Technology, Nr. 1, S. 225-229
- [73] Naikwadi, K.P. (1995): Mechanism of Formation of PCDD/PCDF in MSWI: Investigation of Role of HCl, Particulate Carbon and Precursors. - In: Dioxin 95, 15th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Edmonton, 21.-25. August 1995. Hrsg.: D. Bolt et al. Edmonton: Selbstverlag, S. 363-366 (Organohalogen Compounds 23)
- [74] Nussbaumer, T. (1988): Stickoxide bei der Holzverbrennung. - In: Heizung Klima, Nr. 12, S. 51-61
- [75] Nussbaumer, T. (1988): Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz. Dissertation. Laboratorium für Energiesysteme Zürich, 193 S.
- [76] Obernberger, I. (1997): Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente. Hrsg: Abteilung für Grundlagen am Institut für Verfahrenstechnik der TU Graz. Graz: dbv-Verlag, 349 S. (Schriftenreihe Thermische Biomassenutzung Band 1)

- [77] Olie, K.; M.H. Schoonenboom; A. Buijs und R. Addink (1995): Formation Studies of PCDD's and PCDF's Using Stable Isotopes (18 O and 13 C). - In: Dioxin 95, 15th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Edmonton, 21.-25. August 1995. Hrsg.: D. Bolt et al. Edmonton: Selbstverlag, S. 329-334 (Organohalogen Compounds 23)
- [78] ÖNORM M 7132 (10/1986): Energiewirtschaftliche Nutzung von Holz und Rinde als Brennstoff - Begriffsbestimmungen und brennstofftechnologische Merkmale. Österreichisches Normungsinstitut. Selbstverlag, Wien.
- [79] Pankow, J.F. (1987): Review and Comparative Analysis of the Theories on Partitioning between the Gas and the Aerosol Particulate Phases in the Atmosphere. - In: Atmos. Environ., S. 2275-2283
- [80] Rappe, C. und J. Fresenius (1994): Dioxins, Patterns and Sources Identification. - In: Analytical Chemnics, Nr. 348, S. 63-75
- [81] Rordorf, B.F. (1986): Thermal Properties of Dioxins, Furans and Related Compounds. - In: Chemosphere 15, S. 1325-1332
- [82] Roth, L. (1996): Aromatische Kohlenwasserstoffe. Landsberg: ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, 38 S. (Giftmonographien)
- [83] Salthammer, T.; R.D. Peek und H.M. Illner (1994): Untersuchungen über Emissionen bei der thermischen Verwertung von holzschutzmittelhaltigen Holzresten unter praxisgerechten Bedingungen. Abschlußbericht für Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e.V. (DGfH). Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig, 154 S.
- [84] Schlatter, C. (1991): Data on Kinetics of PCDD's and PCDF's as a Prerequisite for Human Risk Assessment. - In: Biological Basis for Risk Assessment of Dioxins and Related Compounds. Hrsg.: M. A. Gallo; R. Scheuplein und K. Van der Heijden. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, S. 215-227 (Banbury Report 35)
- [85] Schriever, E. (1984): Zur Bestimmung von Chlor und Schwefel in Holz und Holzwerkstoffen. - In: Holz als Roh- und Werkstoff, S. 261-264
- [86] Stieglitz, L. et al. (1995): On the Dual Role of Metal Catalysts in the De-Novo-Synthesis of Organochlorine Compounds on Fly Ash from Municipal Waste Incinerators. - In: Dioxin 96, 16th Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Amsterdam, 12.-16. August 1996. Hrsg.: University of Amsterdam. Amsterdam: Selbstverlag, S. 5-9 (Organohalogen Compounds 27)
- [87] Stieglitz, L.; H. Bautz; W. Roth und G. Zwick (1995): Investigation of Precursor Reactions in the De-novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash. - In: Dioxin 95, 15th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Edmonton, 21.-25. August 1995. Hrsg.: D. Bolt et al. Edmonton: Selbstverlag, S. 319-322 (Organohalogen Compounds 23)
- [88] 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. Hrsg.: H. Fiedler et al. Kyoto: University of Kyoto/Japan, S. 391-396 (Organohalogen Compounds 20)

- [89] Strecker, M. (1994): Ergebnisse von Dioxinmessungen an Holzfeuerungen in Niedersachsen. In: Dioxine bei Feuerungen für Holz und andere Festbrennstoffe, Tagungsband zum WKI-Workshop, Braunschweig, 2. November 1994. Hrsg: R. Marutzky. Braunschweig: Selbstverlag, 166 S. (WKI-Bericht 30)
- [90] Strecker, M. und R. Marutzky (1994): Zur Dioxinbildung bei der Verbrennung von unbehandeltem und behandeltem Holz und Spanplatten. - In: Holz als Roh- und Werkstoff, S. 33-38
- [91] Strehler, A. (1996): Wärme aus Stroh und Holz. Hrsg.: Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft e.V. - Fachbereich Landtechnik. Frankfurt am Main: Selbstverlag, 80 S.
- [92] Strehler, A. (1997): Technische Neuerungen bei der Biomassefeuerung. In: Sechstes Symposium Biobrennstoffe und umweltfreundliche Energietechnik, Regensburg, 19.-20. November 1997. Hrsg.: Ostbayerisches Technologie Transfer Institut (OTTI). Regensburg: Selbstverlag, S. 57-69
- [93] 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.: TU Freiberg. Freiberg: Selbstverlag, S. 102-107
- [94] Streit, B. (1992): Lexikon Ökotoxikologie. Weinheim: VCH-Verlag
- [95] Struschka, M.; F. Pfeiffer und G. Baumbach (1995): N₂O-, VOC- und Dioxin/Furan-Emissionen aus öl- und gasgefeuerten KLEINFEUERUNGSANLAGEN. Abschlußbericht für das Umweltbundesamt. Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, 197 S.
- [96] Struschka, M.; D. Straub und G. Baumbach (1994): Vergleich der Schadstoffemissionen bei der Verbrennung von Braunkohlenbriketts und Buchenscheitholz in marktgängigen Feuerstätten. Band 30. Hrsg.: Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart. Stuttgart: Selbstverlag, 60 S.
- [97] Struschka, M. (1993): Holzverbrennung in Feuerungsanlagen - Grundlagen - Emissionen - Entwicklung schadstoffarmer Kachelöfen. Band 15. Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Düsseldorf: VDI-Verlag, 161 S. (VDI-Fortschrittsberichte 108)
- [98] Talbot, S.; E.A. Altwicker und F. Espourteille (1996): Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin/furan Formation Potential of Wood Waste Incinerator Fly Ashes. - In: Organohalogen Compounds 27
- [99] Thoma, H. (1988): PCDD/F Concentrations in Chimney Soot from Househeating Systems. - In: Chemosphere, Nr. 7, S. 1369-1379
- [100] Umweltbundesamt und Bundesgesundheitsamt (1985): Sachstand Dioxine. Berlin: Verlag E. Schmidt (Bericht 5/85)
- [101] Umweltbundesamt und Bundesgesundheitsamt (1985): Sachstand Dioxine. Berlin: Verlag E. Schmidt (Bericht 5/85)

- [102] 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
- [103] VDI 3481, Blatt 1 (08/1975): Messung gasförmiger Emissionen - Messen der Kohlenwasserstoff-Konzentration - Flammen-Ionisations-Detektor (FID). Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure. Berlin: Beuth Verlag
- [104] 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
- [105] 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
- [106] 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
- [107] Vogg, H.; M. Metzger und L. Stieglitz (1987): Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration. - In: Waste Management & Research, Nr. 5, S. 285-294
- [108] Vogg, H.; M. Metzger und L. Stieglitz (1987): Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration. - In: Waste Management & Research, Nr. 5, S. 285-294
- [109] Webster, G.R.B.; K.J. Friesen; L.P. Sarna und D.C.G. Muir (1985): Environmental Fate Modelling of Chlorodioxins: Determination of Physical Constants. - In: Chemosphere 14, S. 609-622
- [110] Wilken, M. (1993): Ermittlung und Verminderung der Emissionen von halogenierten Dioxinen und Furanen aus thermischen Prozessen - Holzfeuerungsanlagen. Abschlußbericht für das Umweltbundesamt. Meß- und Prüfstelle Technischer Umweltschutz (MPU), 94 S.
- [111] Wintermeyer, D. und W. Rotard (1994): Dioxin-Emission und -Deposition in der Bundesrepublik Deutschland - Versuch einer Bilanzierung. In: Staub-Reinhaltung der Luft, 54, S. 81-86
- [112] Wurst, F.; T. Prey; R. Boos und K. Scheidl (1991): Untersuchungen zur PCDD/F-Emission bei der Holzverbrennung. - In: Dioxin - Information, Analytik, Toxikologie, Fate, Nahrungskette, Quellen, Verbrennungsprozesse, Fallstudien, Bund-Länder-Arbeitsgruppe. Hrsg.: H. Fiedler und O. Hutzinger. Bayreuth: ECO-INFORMA Press, S. 197-199 (Organohalogen Compounds 7)
- [113] Zander, M. (1980): Entstehung sowie chemische und physikalische Eigenschaften von PAK. Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 11-21 (VDI-Berichte 358)

- [114] Zschetzsche, A.; W. Hantsch-Linhart und A. Schmidt (1993): Analysen von biogenen Brennstoffen. Untersuchung im Auftrag des Bundesministeriums für Wissenschaft und Forschung und des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft. Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik der TU Wien, 44 S.

Anhang

A Verwendete PCDD/F-Standards

Nachfolgend aufgelistete interne $^{13}\text{C}^{12}$ -Standardmischungen wurden bei der PCDD/F-Analyse verwendet:

Analyse von Brennstoff- und Ascheproben (jeweils 0,12 ng)

2,3,7,8-Tetrachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxin
1,2,3,7,8-Pentachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxin
1,2,3,4,7,8-Hexachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxin
1,2,3,6,7,8-Hexachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxin
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxin
1,2,3,4,5,6,7,8-Octachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxin
1,2,3,7,8,9-Hexachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxin
2,3,7,8-Tetrachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
1,2,3,7,8-Pentachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
2,3,4,7,8-Pentachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
1,2,3,4,7,8-Hexachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
1,2,3,6,7,8-Hexachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
1,2,3,7,8,9-Hexachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
2,3,4,6,7,8-Hexachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran

Spiken der Probenahmeapparatur bei Emissionsmessungen (jeweils 0,3 ng)

1,2,3,4-Tetrachlor[$^{13}\text{C}_1$]dibenzo-p-dioxin
1,2,3,7,8,9-Hexachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxin
2,3,4,7,8-Pentachlor[$^{13}\text{C}_1$]dibenzofuran
1,2,3,7,8,9-Heptachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran

Abgasproben (jeweils 0,4 ng)

2,3,7,8-Tetrachlor[$^{13}\text{C}_1$]dibenzo-p-dioxin
1,2,3,7,8-Pentachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxin
1,2,6,7,8-Hexachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxin
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-dioxin
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-dioxin
2,3,7,8-Tetrachlor[$^{13}\text{C}_1$]dibenzofuran
1,2,3,7,8-Pentachlor[$^{13}\text{C}_1$]dibenzofuran
1,2,3,4,7,8-Hexachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlor[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofuran

B Internationale Veröffentlichungen zum Forschungsprojekt

Launhardt, T.; Strehler, A.; Dumler-Gradl, R.; Thoma, H.; Vierle, O. (1998): PCDD/F- and PAH-Emission from House Heating Systems.-In: Chemosphere, Vol. 37, Nos 9-12, pp. 2013-2020



Pergamon

Chemosphere, Vol. 37, Nos 9-12, pp. 2013-2020, 1998
© 1998 Elsevier Science Ltd
All rights reserved. Printed in Great Britain
0045-6535/98 \$19.00+0.00

PII: S0045-6535(98)00265-3

PCDD/F- and PAH-Emission from House Heating Systems

T. Launhardt¹⁾, A. Strehler¹⁾, R. Dumler-Gradl²⁾, H. Thoma²⁾, O. Vierle²⁾

- 1) Technische Universität München-Weihenstephan
Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Vöttinger Straße 36,
D-85354 Freising, Germany
- 2) Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Postfach 81 01 29,
D-81901 München, Germany

Abstract

Combustion experiments were carried out in different house heating systems using various fuels. The emission samples and the chimney soot samples were analyzed for polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/F) and polycyclic-aromatic-hydrocarbons (PAH). The PCDD/F-concentrations in fluegases using untreated wood were in the range of 2-25 pg I-TE/m³. The combustion of paper, cartons, painted wood and wood with 2-5% PVC gave PCDD/F-concentrations from 38 to 952 pg I-TE/m³ and 380 to 2 240 ng I-TE/kg (chimney soot). The PAH-concentrations in flue gas were about 30 times higher using an old technology in relation to a new one.

©1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved

1 Introduction

In 1986 fifty different chimney soot samples from domestic heating in the area of Bayreuth, Germany, were analyzed for PCDD/F. The average concentrations were 907 ng I-TE/kg from oil, 14 896 ng I-TE/kg from wood and 5 120 ng I-TE from coal [1]. In 1992 a research program for a wide spread investigation in the Bavarian area was started. The detected concentrations were in the range of 4.0 to 42 048 ng I-TE/kg (figure 1) [2]. Both projects showed a high PCDD/F level in a number of soot samples of wood fired domestic furnaces. It could not be cleared up yet, if these results were caused by natural untreated wood or „illegal“ burning of waste supplements and treated wood.

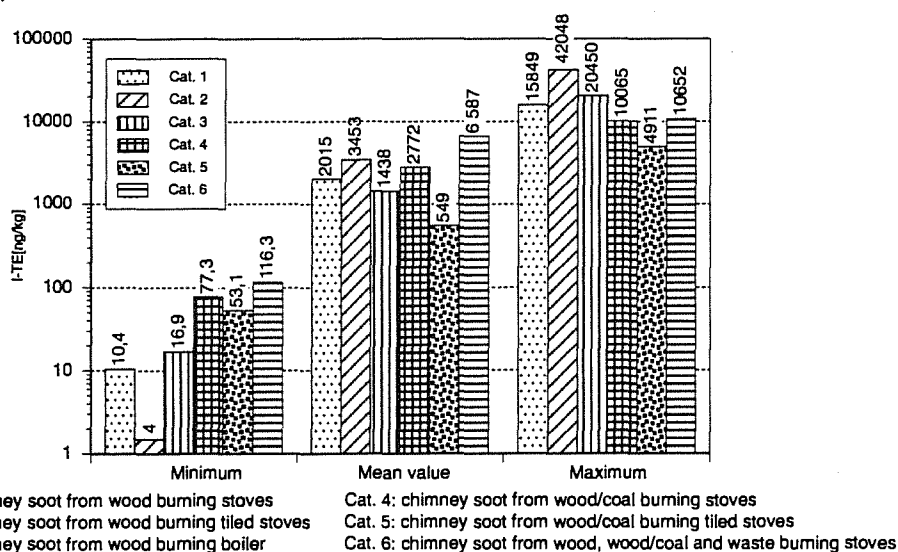


Fig. 1: PCDD/F-concentrations in chimney soot in dependence on burning material and heating system

2014

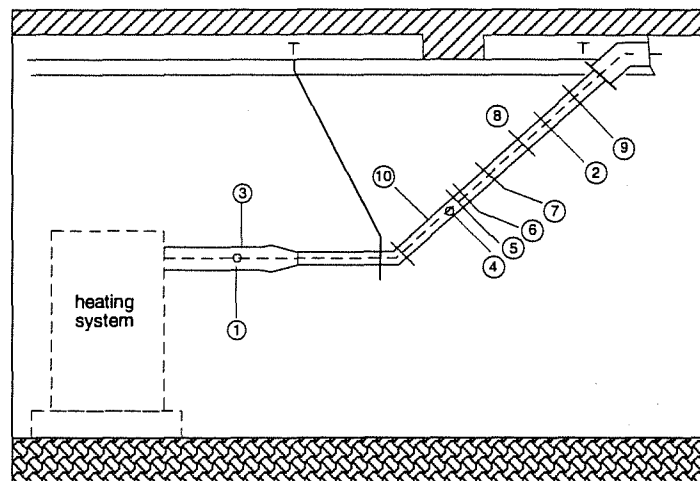
For this reason an extensive investigation using commercial domestic furnaces (7 to 30 kW heating power) was carried out on a test stand. The objective was to determine the level of PAH and PCDD/F in the exhaust fume as well as the ashes and chimney soot. The influence of fuel and furnace parameters like the water content, fuel type, burner design and heat power output on the formation of the above pollutants and their assignment to both, fluegas and various ashes fractions, were investigated. The tests were carried out with natural untreated wood. In addition, one stove was fired with contaminated wood and packing material and plastic.

2 Experimental

Fire test stand and sampling equipment

A special set up was used for sampling PCDD/F, PAH, HCl and dust in the fire test stand of the Landtechnik Weißenstephan (figure 2). All together, the following measuring parameters are registered in the exhaust fume:

- PCDD/F, PAH, HCl and dust (discontinuous registration)
- CO_2 , O_2 , CO, VOC, NO_x and H_2O (continuous registration)
- temperature, pressure and velocity (continuous registration)



measuring positions:

- | | |
|---|--------------------|
| (1) (2) temperature | (6) water stream |
| (3) pressure | (7) HCl |
| (4) velocity | (8) PCDD/F and PAH |
| (5) CO_2 , O_2 , CO, VOC, NO_x | (9) dust |

Fig. 2: Glas module for sampling of PCDD/F and PAH in exhaust fume

The sampling of PCDD/F and PAH was done by the filter-cooler method according to the VDI guide line 3499 page 2 and the VDI guide line 2066 page 1 and 2 [3] [4] [5]. Figure 3 shows the sampling probe module with particle filter and liquid absorber.

2015

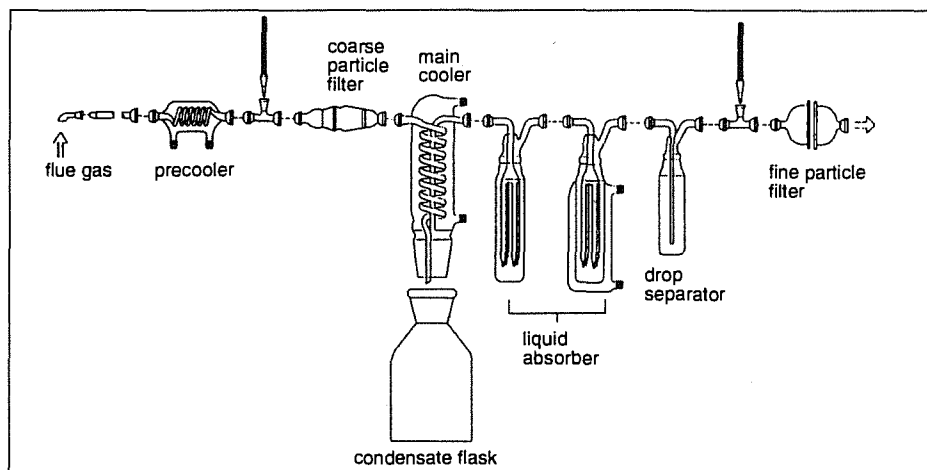


Fig. 3: Glas module for sampling of PCDD/F and PAH in exhaust fume

Clean up and GC/MS analysis

The clean up of the exhaust gases and the chimney soot samples and the GC/MS analysis were done in the laboratories of the Bayerische Landesamt für Umweltschutz. The clean up of the samples was done by the method of Hagenmaier et al [6]. The purified samples were analyzed by HRGC/HRMS in the SIM mode. For the detection of PAH an aliquot of the extract was spiked with 4 PAH-standards and after concentration analyzed by GC/MS.

A detailed description of the test stand, the measurement and analysis methods are given in the final report of the project presented in this paper [7].

Heating systems

The investigations were carried out with charging wood furnaces, two stoves and one boiler, and one oil boiler. The characteristics of the heating systems are shown in table 1.

Table 1: Characteristics of the investigated heating systems

system/design	heating power	combustion principle	state of the art
Tiled stove with "modern" combustion technology (design for wood combustion)	8,5 kW	upward burning	in the beginning of the nineties
Tiled stove with "old" combustion technology (design for wood and coal combustion)	7,0 kW	upward burning	seventies to eighties
wood boiler (with flue blower and combustion control)	30 kW	downward burning	in the beginning of the nineties
oil boiler (with spray burner)	20 kW	----	in the beginning of the nineties

3 First Results

On the basis of over 60 combustion tests, each over a period of three to six hours, numerous results could be determined. A survey of the emission amounts of PAH from combustion of natural wood in stoves is shown in figure 4. The determined PAH-concentrations (sum of 16 EPA compounds) related to a dry emission volu-

2016

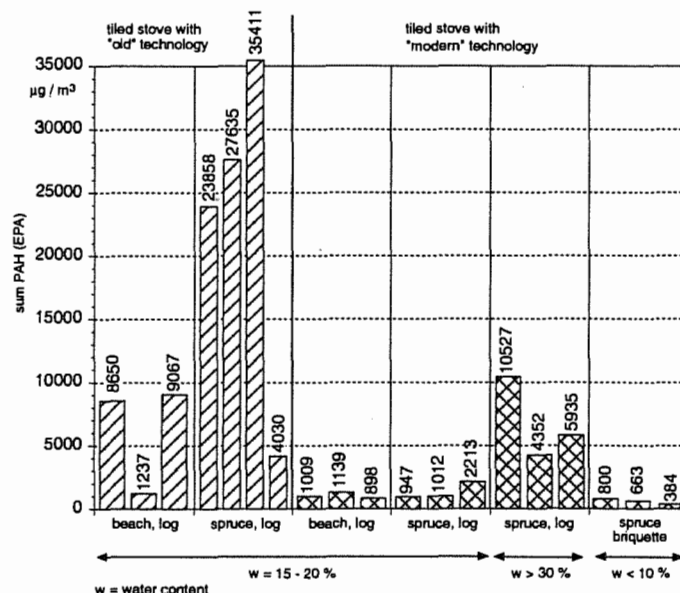


Fig. 4: PAH-emissions at the combustion of natural untreated wood in tiled stoves with different combustion technology

me with standard conditions and 13 % Oxygen varied in a wide range between 360 and 35 000 µg/m³. The highest effect comes from the incineration technique and the water content. Systems with a „modern“ technology and dry fuels (water content between 15 and 20 %) gave a high burn out with low emissions of CO, Hydrocarbons and also PAHs.

In contrary to the PAH emissions, the emissions of polychlorinated dioxins and furans were nearly at the same low level on both stoves (figure 5). The concentrations were between 4 and 21 pg I-TE/m³ and remained clearly under the German limit for municipal waste incinerators of 80 pg I-TE/m³ at 13% Oxygen. The PCDD/F-concentrations seems, not to depend from the development stage of the combustion technology.

Lower PCDD/F-concentrations were detected using boilers (figure 6). Oil boilers gave only 1 - 2 pg I-TE/m³ and for wood boilers concentrations were below 10 pg I-TE/m³.

An increase of the dioxin and furan emissions was noticed by combustion of waste with chlorine content (figure 7 and figure 8). The addition of 2- 5 % PVC to wood gave PCDD/F emissions up to 900 pg I-TE/m³. This was an increase of more than a factor 40 in relation to the results of combustion of natural untreated wood. Also the incineration of painted wood gave higher emission concentrations up to 952 pg I-TE/m³. Even the combustion of paper, cartons and prospects lead to a considerable increase. The concentrations were between 38 and 75 pg I-TE/m³.

2017

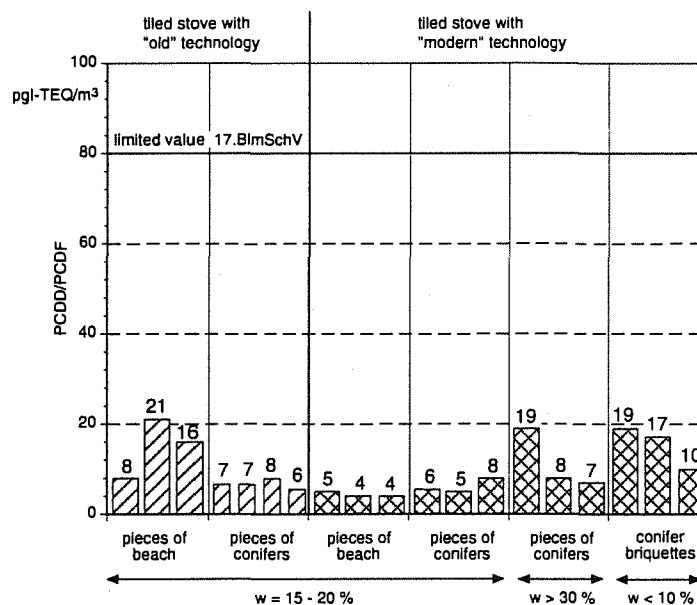


Fig. 5: PCDD/F-emissions from the combustion of natural untreated wood tiled stoves with different combustion technology

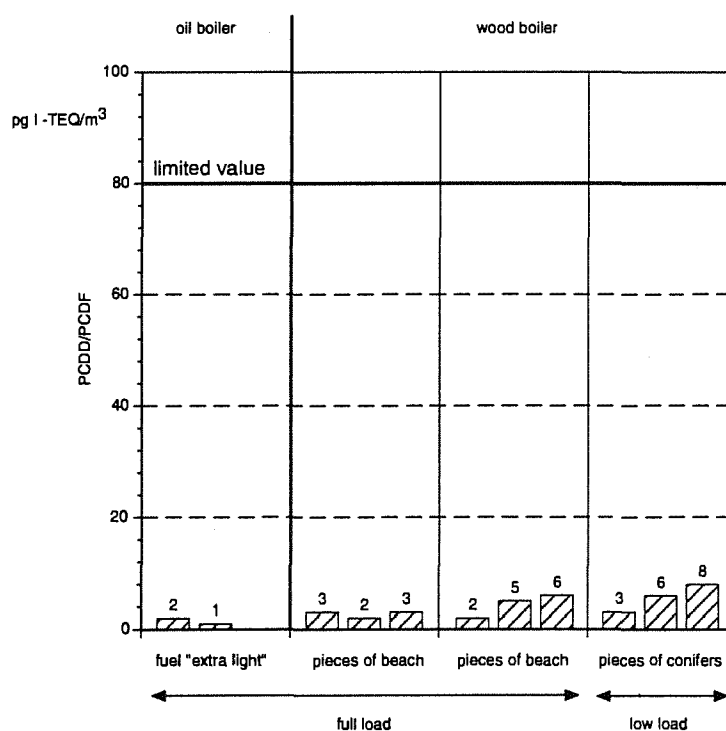


Fig. 6: PCDD/F-emission from the combustion of heating oil ("extra light") and natural untreated wood in modern boilers

2018

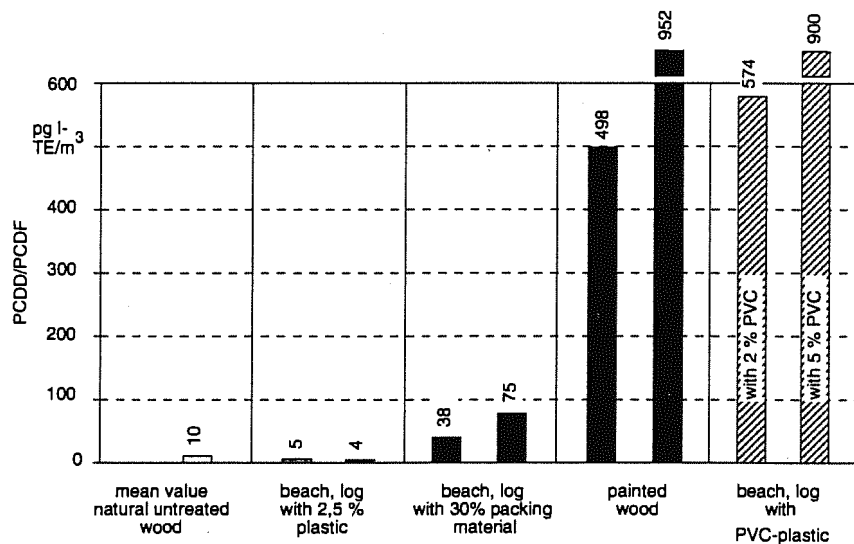


Fig. 7: PCDD/F-emissions from the combustion of natural untreated wood, treated wood and parts of municipal waste in a selected stove.

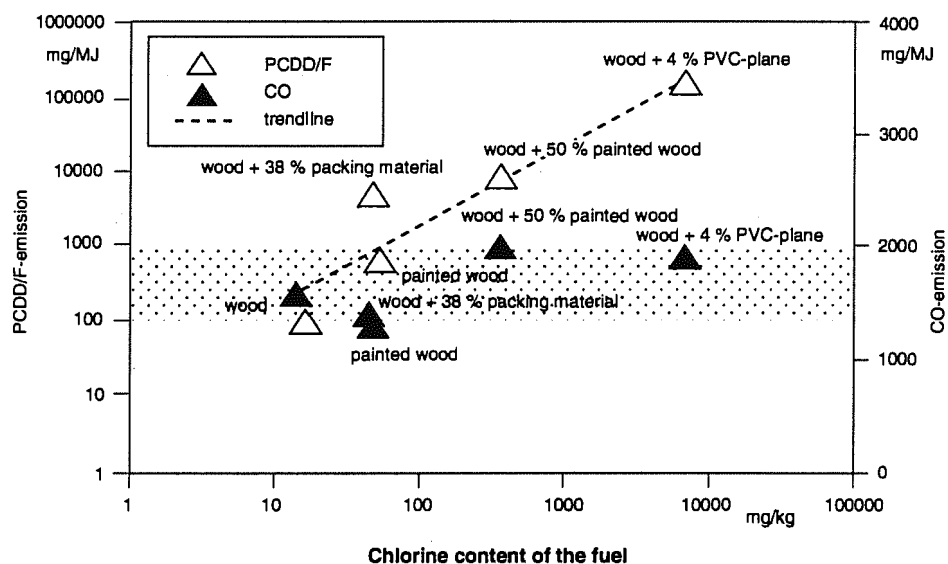


Fig. 8: Correlation between chlorine of the fuel and PCDD/F-emission; mean values from two combustion tests with a selected stove; emissions related to fuel energy.

2019

Using these results a calculation was tried for the annual PCDD/F-emissions in Bavaria:

- The concentration of 2 to 21 pg I-TE/m³ from combustion of natural untreated wood gave a total emission of **0,03 to 0,28 g I-TE**.
- Making a worst case calculation with 900 pg I-TE/m³ from „illegal“ co-combustion of treated recycling wood and waste (for example PVC), the total emission increases to 9 g I-TE/a.

In contrary to the emissions of domestic wood furnaces the emissions of municipal waste incinerators in Bavaria 1995 was 5.7 g I-TE/a and for 1997 the concentrations decrease below 1 g I-TE/a.

Additional to the flue gas also different ash fraction and chimney soot samples were investigated. In figure 9 first results of the PCDD/F-analysis in chimney soot were shown. Analogous to the emission the concentration in the chimney soot increases with the content of chlorine (up to 2 240 ng I-TE/kg). The PCDD/F-concentrations in chimney soot using natural wood were on a low level of 32 ng I-TE/kg.

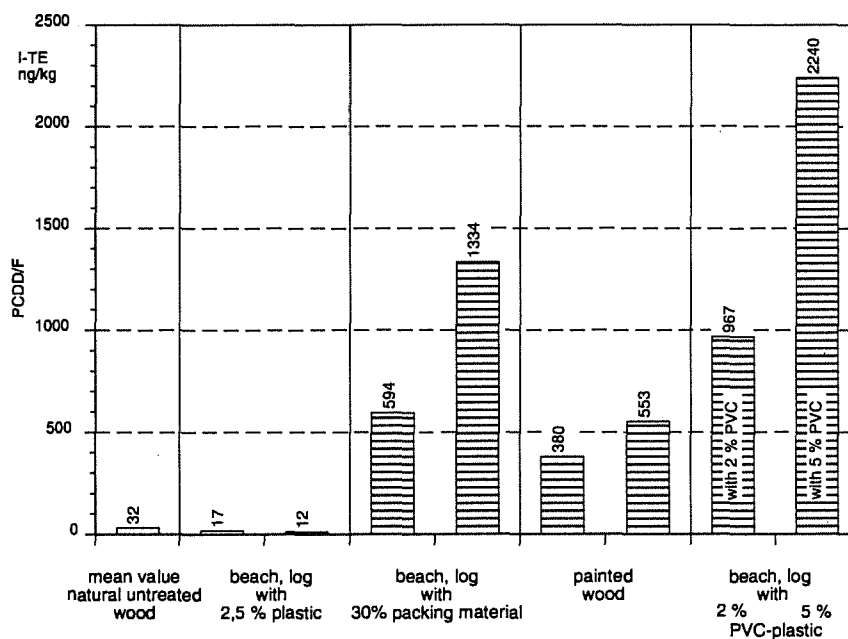


Fig. 9: PCDD/F-concentrations in chimney soot at the combustion of natural untreated wood and parts of municipal waste in a selected stove; results of the first analyzed soot samples

2020

4 Conclusion

- PCDD/F-concentrations in flue gas of boilers and stoves using untreated natural wood: 2-21 pg I-TE/m³ (related to 13% O₂)
- There is only a small difference between the investigated combustion types for PCDD/F
- PCDD/F-concentrations in chimney soot using untreated natural wood: 32 ng I-TE/kg (mean value)
- Calculated total PCDD/F-emission for Bavaria (untreated wood): 0.03 to 0.28 g I-TE/a
- Incineration of paper, cartons, painted wood and wood with 2-5% PVC gave PCDD/F-concentrations from 38 - 952 pg I-TE/m³ (related to 13% O₂) and 380 - 2 240 ng I-TE/kg (chimney soot)

5 Literature

- [1] Thoma, H.: PCDD/F-Concentrations in chimney soot from house heating systems. Chemosphere 17, 1369 (1988).
- [2] Dümmler-Gradl, R., Thoma, H., Vierle, O.: Research program on Dioxin/Furan-concentrations in chimney soot from house heating systems in the bavarian area. Organohalogen compounds 22, 115 (1995).
- [3] VDI 3499 Blatt 2 Messen von Emissionen; Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF); Filter/Kühlermethode; VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5 (1993).
- [4] VDI 2066 Blatt 1 Messen von Partikeln; Staubmessungen in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung; Übersicht, Oktober 1975, Düsseldorf.
- [5] VDI 2066 Blatt 2 Messen von Partikeln: Manuelle Staubmessung in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung; Filterkopfgeräte (4m³/h, 12 m³/h), Oktober 1975, Düsseldorf.
- [6] Hagenmaier, H., Brunner, H., Haag, R., Kunzendorf, H.-J., Kraft, M., Tichaczek, K., Weberruß, U.; VDI-Berichte 634, 61 (1987).
- [7] Launhardt, T.: Prüfstandsmessungen an ausgewählten Holzfeuerungsanlagen aus dem Hausbrandbereich unter besonderer Berücksichtigung von Dioxinen, Furanen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Abschlußbericht der Landtechnik Weihenstephan, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (Hrsg.), München, Veröffentlichung Ende 1997.

Launhardt, T. (1998): Formation of Dioxins and PAH in Domestic Wood Furnaces - Contamination of Flue Gas, Ashes and Chimney Soot.-In: Biomass for Energy and Industry, Proceedings of the 10th European Conference and Technology Exhibition, Würzburg (Germany), 8-11 June 1998. Ed.: C.A.R.M.E.N. e.V.. Würzburg-Rimpar: Self-published, pp. 249-252

FORMATION OF DIOXINS AND PAH IN DOMESTIC WOOD FURNACES - CONTAMINATION OF FLUE GAS, ASHES AND CHIMNEY SOOT

T. Launhardt

Technical University of Munich

Center of Agricultural Engineering ("Landtechnik Weihenstephan")

Vöttinger Straße 36, D-85354 Freising, Germany

Tel: (+49) 8161-714201 Fax: (+49) 8161-714048

email: launi@tec.agrar.tu-muenchen.de

ABSTRACT: Extensive combustion tests were carried out using four commercial hand charged wood furnaces. Fuels, exhaust fumes, ashes and chimney soot were analysed for polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans and polycyclic aromatic hydrocarbons. For natural untreated wood the PCDD/F-emissions in the exhaust fumes varied in a small range of 2-26 pg TE/Nm³. The concentrations in the ashes and the chimney soot were between 0.7-310 ng TE/kg. The mass balance of pollutants in fuel and residues identifies the untreated wood combustion in domestic furnaces in most tests as sink for PCDD/F. Even the determined concentrations of PAH were on a significantly higher level. In contrast to the PCDD/F, the formation of PAH showed a significantly higher correlation with combustion quality. The highest PAH-concentrations were achieved on a furnace with "old" combustion technology, or when fuel water content was high and heat loads were lowest. The PAH-emissions in the exhaust fumes were in the range of 7 to 10390 µg/Nm³. The concentrations in the ashes and chimney soot ranged from 0.5-79 mg/kg. In relation to the bottom ashes, the contamination of the chimney soot was about 30 times higher.

1. INTRODUCTION

In 1986 and 1992 initial measurements on chimney soot samples have been analysed from a large number of domestic furnaces in order to quantify and evaluate the pollutant level [1] [2]. The average concentrations of PCDD/F were around 907 ng TE/kg for heating oil and 5120 ng TE/kg for coal furnaces, but they reached extremely high levels of 14 896 ng TE/kg for wood combustion. These worrying results raised questions concerning the origin of the pollution. An extensive research program was launched, which aimed at an evaluation of the fuel effects on highly toxic compounds in the residues, with particular regard to the difference between a correct (legal) fuel use and the application of treated or polluted (illegal) fuels [3]. In this paper the results for untreated wood combustion are presented.

Pollutant emissions are often the result of an incomplete combustion in domestic wood heating systems. They are usually high in old or traditional furnaces, which are still widely in use. New innovative technologies, however, are able to achieve low emissions.

The intermediate products of an incomplete burning are mostly harmful organic substances, which are either gaseous or fixed to particles such as organic or mineral ash. Many polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), for example, are carcinogenic. Furthermore, polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzo-furans (PCDF) can be formed under certain conditions in furnaces. Such conditions are an incomplete burnout and the presence of chlorine, even when its concentration in the fuel is low. Quantitative statements, however, have to be based on expensive combustion trials.

2. PROCEDURES

2.1 Choice of parameters

Four commercial domestic furnaces were tested on a combustion test stand. The objective was to determine the level of PAH- and PCDD/F-concentration in the exhaust fume as well as in the ashes and the chimney soot. The influence of fuel and furnace parameters like water content,

fuel type, burner design and heat load conditions on the formation of the above pollutants and their assignment to the exhaust fume and various ashes fractions were investigated (Fig. 1). The tests were carried out with natural untreated biofuels. In addition, one stove was fired with contaminated wood and combustible household wastes.

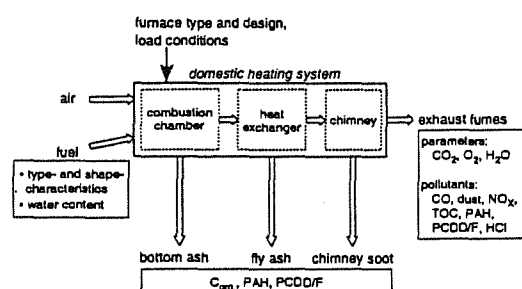


Fig. 1: Investigated input and influencing parameters on the formation of PCDD/F and PAH.

2.2 Experimental setup

A special setup was used for sampling PCDD/F, PAH, HCl and dust on the combustion test stand of the Landtechnik Weihenstephan (Fig. 2). The following parameter were measured in the exhaust fume:

- PCDD/F, PAH, HCl and dust
- CO₂, O₂, CO, TOC, NO_x, H₂O
- temperature, pressure and velocity.

The sampling of PCDD/F and PAH was done by the filter cooler method according to VDI guidelines 3499 (page 2) and 2066 (page 2). Figure 3 shows the sampling probe module with particle filter and liquid absorber.

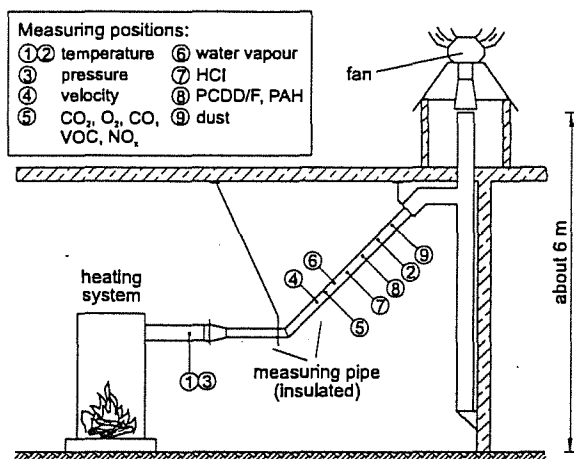


Fig. 2: Setup for measurements on the combustion test stand.

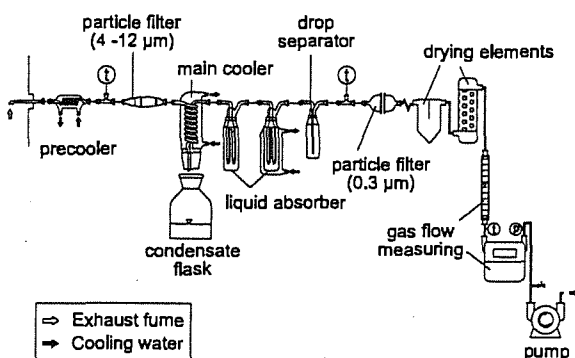


Fig. 3: Glas module for sampling of PCDD/F and PAH in exhaust fume.

The clean up of the exhaust fumes, the ash- and chimney soot samples as well as the GC/MS analyses were carried out in the laboratories of the Bayerische Landesamt für Umweltschutz. It was done by the method of HAGENMAIER ET AL. [4]. The purified samples were analysed by HRGC/HRMS in the SIM mode. For the detection of PAH an aliquot of the extract was spiked with 4 PAH-standards and after clean up analysed by GC/MS.

A detailed description of the combustion test stand, the measurement and analyses methods are reported by LAUNHARDT [3].

2.3 Heating systems

The investigations were carried out using four commercial available hand charged furnaces with a nominal heat power output of 7 to 30 kW. Two tiled stoves, one heating chimney and one boiler were chosen in order to evaluate a broad range of different combustion conditions (Tab. I). One tiled stove represented a technical advanced ("modern") system and the second stove was an example for an "old" traditional technology.

Tab. I: Characteristics of the investigated heating systems.

Furnace type/design	Nominal power output	Combustion principle	State of the art from
Tiled stove with "modern" combustion technology (design for wood combustion)	8.5 kW	upward burning	beginning of nineties
Tiled stove with "old" combustion technology (design for wood and coal combustion)	7.0 kW	upward burning	seventies to eighties
Heating chimney (design for wood combustion)	8.0 kW	upward burning	beginning of nineties
Log wood boiler (with fan and λ -control)	30 kW	downward burning	beginning of nineties

3. RESULTS

3.1 Pollutants in fuel

To evaluate fuel type effects and to prepare a mass balance for pollutants, the properties and chemical composition of all test fuels were determined. The typical concentrations of the organic substances like PCDD/F, PAH and the single PAH-compound benzo(a)pyrene (B(a)P) and the chlorine in the natural untreated wood samples are shown in Table II. Compared to the concentrations in the contaminated wood or package- and plastic material the content in natural wood is clearly lower. For example, the median values of four analysed contaminated wood samples were: Cl = 65 mg/kg, PCDD/F = 7,6 ng TE/kg, PAH = 183 mg/kg.

Tab. II: Concentrations of harmful organic compounds and chlorine in natural untreated wood. - All values given for dry base (d.b.).

Fuel shape/type	Cl mg/kg	PCDD/F ¹⁾ ng TE/kg	PAH ²⁾ µg/kg	B(a)P µg/kg
Logs, beech wood	16	0.24	232	1.2
Logs, conifers	10	0.18	192	0.9
Logs, spruce wood	41	0.57	474	2.4
Chunks, spruce wood	31	0.16	120	0.5
Briquette, conifers (make A)	43	0.33	137	<0.4
Briquette, conifers (make B)	27	0.23	775	22
Mean value	28	0.29	322	4.6
σ	12	0.14	234	7.8

¹⁾ Total of 17 individual congeners classified with toxicity factors according to NATO-CCMS

²⁾ Total of 16 individual compounds (EPA 610)

3.2 Pollutants in exhaust fume

On the basis of over 40 combustion tests, each over a period of three up to six hours (two to four fuel charges), numerous results could be obtained. The tests were mainly divided into three series. The first trials were made to evaluate the emission effects on different combustion conditions, caused

by the furnace type and design. Therefore, combustion tests on all furnaces were conducted with similar wood logs (beech and conifers) under comparable load conditions. In addition to the logs, briquettes and chunks were burned in two furnaces in the second series. Here, a mixture of coniferous wood was used. The third test series was made to evaluate critical combustion situations, caused by a high water content ($w = 26\%$ to 57%) and heat loads under the lowest possible power output (30% heat load). They were also carried out with the log wood boiler and the "modern" tiled stove.

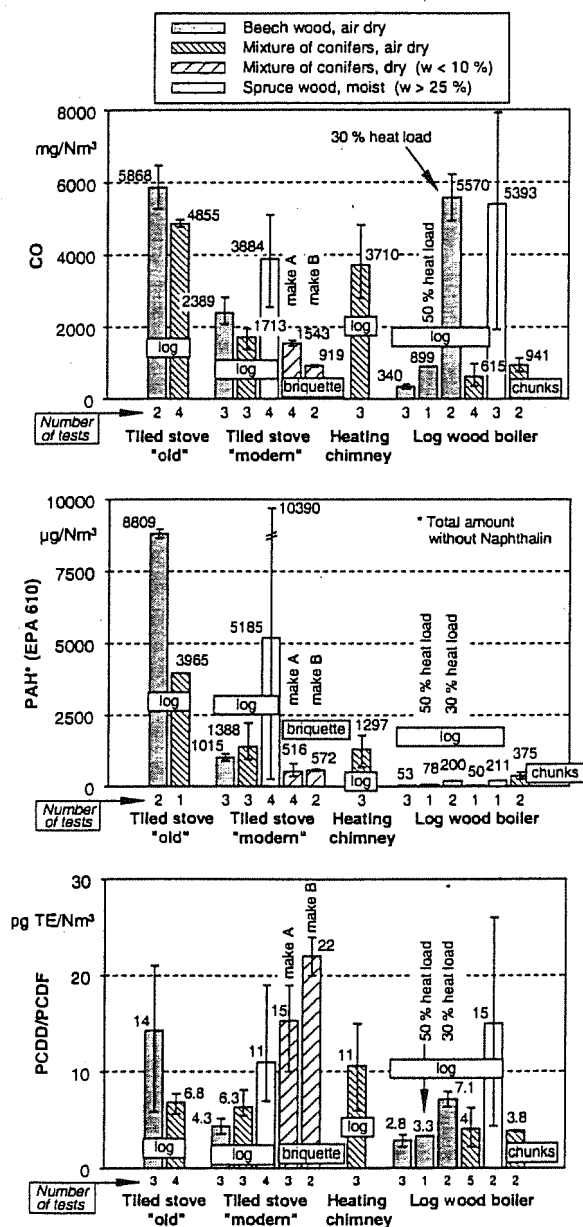


Fig. 4: CO-, PAH- and PCDD/F-emissions from natural wood burning under different combustion conditions. - Heat load of stoves: 70 - 110 %, heat load of boiler: 100 - 110 % (additional 2 lower load trials). Values at 13 % O_2 , dry gas at standard conditions. PCDD/F: Total of 17 individual congeners classified with toxicity factors according to NATO-CCMS, PAH: Total of 15 individual compounds (EPA 610 without Naphthalin).

The results for CO, PAH and PCDD/F are presented in Figure 4. The determined PAH-concentrations in the exhaust fumes are in the wide range of 7 to 10390 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. In comparison to these values the concentrations of PCDD/F are clearly in a smaller range (2 to 26 $\text{pg TE}/\text{Nm}^3$). For all three test series the emissions of PAH and PCDD/F showed a high correlation with the combustion quality (see CO-emission). The lowest PAH- and PCDD/F-emissions were detected by the combustion tests with the log wood boiler under full load conditions. The emission levels were significantly increased when fuels were wet, the heat load was below 50 % and a tiled stove with the "older" combustion technology was used.

However, wood briquettes did not show any correlation between CO and PCDD/F. Although the CO- and PAH-emissions were on a lowest level, the PCDD/F-concentrations were among the highest of all.

3.3 Pollutants in ashes and chimney soot

For the evaluation of the total PCDD/F and PAH formation, data on quantity and contamination of all combustion residues are required. Therefore, the quantity of solid residues from the typical furnace areas (combustion chamber and heat exchanger), the exhaust fume and the chimney were determined after the combustion tests. The results (Fig. 5) show that most residues remains in the combustion chamber (86-93 %). However, 54 to 67 % of these bottom ashes was unburned fuel (coarse fraction).

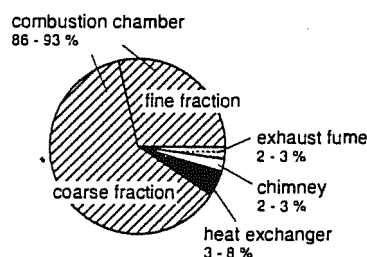


Fig. 5: Quantity of solid residues from combustion in different areas of the log wood boiler.

The PCDD/F- and PAH-concentrations of different ash fractions are presented in Table III. The results show that the contamination of the combustion residues are highly influenced by the fuel, the furnace type and the area of ash and soot sampling. With both furnaces, the "old" tiled stove and the log wood boiler, the PCDD/F were in the range of 0.7 to 310 $\text{ng TE}/\text{kg}$. The lowest concentrations were detected in the coarse fractions of the bottom ash samples ($< 2 \text{ ng TE}/\text{kg}$), while the fine fractions had the highest PCDD/F contamination of all. Their concentrations were even on a clearly higher level than in the fly ash and the chimney soot. This finding suggests, that PCDD/F formation in the heat exchanger is also possible. The concentrations in the beech wood ashes of the boiler show that the conditions for a de-novo-synthesis on ashes of natural untreated wood combustion are given.

As for PCDD/F, the levels of PAH in the different ash fractions are highly variable, too. However the highest concentrations were here found in the heat exchanger and in the chimney (22-79 mg/kg). Due to the higher temperature in the combustion chamber, most PAH are gaseous. For this reason, the contamination of the bottom ash is on a lower level ($< 5 \text{ mg}/\text{kg}$).

Tab. III: Average concentrations of organic compounds in ashes and chimney soot (1 to 2 samples)

	"Old" tiled stove		Log wood boiler	
	Conifers	Beech	Conifers	Beech
Loss on ignition (% d.b.)				
Combustion chamber				
Fine fraction ¹⁾	23	35	14	32
Coarse fraction ²⁾	98	97	97	98
PCDD/F ³⁾ (ng TE/kg, d.b.)				
Combustion chamber				
Fine fraction	75	20	310	4.3
Coarse fraction	0.7	1.2	1.6	0.9
Heat exchanger	12 ⁵⁾	6.5	35	88
Chimney ⁴⁾		7.9	84	25
PAH ⁶⁾ (mg/kg, d.b.)				
Combustion chamber				
Fine fraction	1.1	0.5	1.7	4.6
Coarse fraction	3.2	0.6	no value	3.7
Heat exchanger		79	22	24
Chimney ⁴⁾	77 ⁵⁾	29	48	29

¹⁾ Passage of screens with aperture size d = 3.15 mm

²⁾ Residue of screens with aperture size d = 3.15 mm

³⁾ Total of 17 individual congeners classified with toxicity factors according to NATO-CCMS

⁴⁾ Related to a defined chimney fragment with length of 1 m

⁵⁾ Mixed sample from heat exchanger and chimney

⁶⁾ Sum of 16 single compounds (EPA 610)

3.4 Total balance of pollutants

The analyses of the combustion residues and the determination of their quantity made it possible to evaluate the input and output flow of PCDD/F and PAH (see Fig. 1). In the following Figures 6 and 7 the PCDD/F and PAH-concentrations in the fuel and in the combustion residues are compared. The PCDD/F-balance for beech wood shows, that the total contamination of all combustion residues is lower than the fuel contamination. Here, the wood combustion by domestic furnaces is clearly a PCDD/F sink. However, when conditions for a de-novo-synthesis are favourable as given for the tests with coniferous wood, this conclusion is not any longer valid.

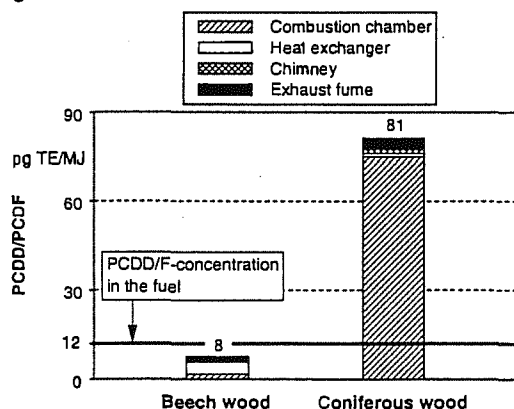


Fig. 6: Total PCDD/F-balance. - Furnace: log wood boiler, heat load: nominal power output. Data related to the gross heat value of the fuels.

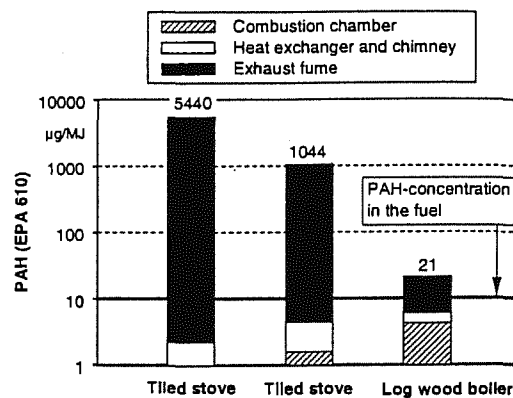


Fig. 7: Total PAH-balance. - Fuel: beech wood, heat load: nominal power output. Data related to the gross heat value of the fuels.

In contrast with the PCDD/F, the PAH contamination in this residues were always on a higher level than in the fuel. The highest concentration was in the exhaust fumes, but the share of bottom ash increased, when the concentration in the total residues was low.

5. CONCLUSION

PCDD/F are formed in detectable quantities by combustion of natural untreated wood in domestic furnaces. But the concentrations in both, the exhaust fumes and the ashes or the soot, are on a low level. In most cases the PCDD/F contamination of the total combustion residues are even lower than in the fuel. This does not apply for the PAH-emissions, which are largely built up by combustion, particularly when using the old traditional combustion technology. However, the alarming pollutant concentrations in chimney soot as measured in the early eighties, may rather be attributed to an improper or illegal fuel use.

REFERENCES

- [1] Thoma, H. (1988). PCDD/F-concentrations in chimney soot from house heating systems. *Chemosphere* 17, p. 1369-1379.
- [2] Dumler-Grädl, R. Thoma, H. and Vierle, O. (1995). Research program on Dioxin/Furan-concentrations in chimney soot from house heating systems in the bavarian area. *Organohalogen compounds* 24, p. 115-118.
- [3] Launhardt, T. (1998). Prüfstandsmessungen an ausgewählten Holzfeuerungsanlagen aus dem Hausbrandbereich unter besonderer Berücksichtigung von Dioxinen, Furanen und PAK. Abschlussbericht der Landtechnik Weißenstephan, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (Hrsg.), München.
- [4] Hagenmaier, H. et al. (1987). Stand der Dioxin-Analytik. VDI-report 634, p. 61-90.

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to thank the Bavarian Ministry of Environment, by which this research was funded. He also wishes to thank the Bavarian Agency for Environment for the very well co-operation.

C 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	$\frac{1 \text{ Gramm}}{\text{pro Kilogramm}} \left[\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right]$	10 ⁻³	1 g/kg
1 ppm (part per million) ist 1 Teil von einer Million Teilen	$\frac{1 \text{ Milligramm}}{\text{pro Kilogramm}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	10 ⁻⁶	0,001 g/kg
1 ppb (part per billion) ist 1 Teil von einer Milliarde Teilen	$\frac{1 \text{ Mikrogramm}}{\text{pro Kilogramm}} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \right]$	10 ⁻⁹	0,000 001 g/kg
1 ppt (part per trillion) ist 1 Teil von einer Billion Teilen	$\frac{1 \text{ Nanogramm}}{\text{pro Kilogramm}} \left[\frac{\text{ng}}{\text{kg}} \right]$	10 ⁻¹²	0,000 000 001 g/kg
1 ppq (part per quadrillion) ist 1 Teil von einer Billiarde Teilen	$\frac{1 \text{ Picogramm}}{\text{pro Kilogramm}} \left[\frac{\text{pg}}{\text{kg}} \right]$	10 ⁻¹⁵	0,000 000 000 001 g/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

