

PCDD/F-Emissionen der illegalen Abfallverbrennung: Einflussgrößen, Korrelationen und Konsequenzen für Holzfeuerungen

PD Dr. Thomas Nussbaumer



PD Dr. Thomas Nussbaumer

1984 Dipl. Masch. Ing. ETH mit Ausbildung in Verfahrenstechnik; 1989 Doktor sc. techn. ETH Zürich über Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz; seit 89 Inhaber von Verenum, F & E-Firma für Energie aus Biomasse, Privatdozent an der ETH Zürich, Leiter des Holzenergie-Symposiums, Vizepräsident von Holzenergie Schweiz, Delegierter der Schweiz in der Internationalen Energie Agentur IEA Bioenergy Task 32 Biomass Combustion and Cofiring, Member der Scientific Committees der zwei internationalen Konferenzen über Energie aus Biomasse, Autor und Co-Autor von über 300 Publikationen

1. Motivation und Zielsetzung

Obwohl die Abfallverbrennung in Holzfeuerungen verboten ist, werden relevante Mengen an brennbaren Abfällen illegal in Holzfeuerungen, offenen Feuern und einfachen Einrichtungen wie leeren Fässern verbrannt. In der Schweiz mussten zum Beispiel bei Kontrollen von Aschen und Brennstoffen aus Holzfeuerungen mehr als 50 % der Anlagen beanstandet werden. Abgase und Aschen aus solchen Anlagen können hohe Gehalte an Schwermetallen, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) aufweisen, weshalb sie eine erhebliche Gefährdung für Betreiber und Umwelt darstellen. Ziel der vorliegenden Arbeit, die im Auftrag des Bundesamts für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) durchgeführt wurde, ist eine Erhebung typischer Emissionswerte an PCDD/F und PAK aus der privaten Abfallverbrennung [1]. Im weiteren sollen die Einflussfaktoren beschrieben und Korrelationen zwischen einzelnen Schadstoffgruppen diskutiert werden. Im Vordergrund stehen PCDD/F, PAK, Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (KW), sowie Vorläufer von PCDD/F (Precursor). Da die Messung von PCDD/F aufwändig ist und lediglich diskontinuierliche Messwerte liefert, könnten kontinuierlich messbare Leitsubstanzen zur Optimierung und Überwachung von Anlagen dienen. Da entsprechende Korrelationen in der Literatur beschrieben werden, soll beurteilt werden, welche Aussagekraft für einzelne Schadstoffe oder Schadstoffgruppen zu erwarten ist.

2. Bildung von PCDD/F in Verbrennungsanlagen

PCDD/F-Emissionen aus Verbrennungsanlagen stammen aus drei Quellen [1–9]:

1. PCDD/F im Brennstoff, in Anlagekomponenten, oder Betriebsstoffen, die bei der Verbrennung freigesetzt und nicht vollständig zerstört werden.
2. Precursor im Brennstoff, vor allem chlorierte Phenole, Benzole, Biphenyle und Diphenylether, die zur Bildung von PCDD/F führen.
3. De-novo-Synthese. Im Temperaturbereich zwischen rund 150 °C bis über 550 °C können PCDD/F aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor synthetisiert werden. Diese De-novo-Synthese erfolgt vor allem im Abhitzebereich, also im Kessel und in der Abgasreinigung. Sie kann jedoch auch in Randzonen des Feuerraums oder während des Auskühlens im gesamten Feuerraum auftreten. Abbildung 1

zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Bildung von PCDD/F.

Die De-novo-Synthese gilt bei thermischen Prozessen als Hauptquelle der PCDD/F-Emissionen. Sie läuft vorwiegend als heterogene Gas-Feststoffreaktion am Staub ab, wobei Flugasche oder fester Kohlenstoff (Ruß) als Oberfläche dient. Die Reaktion wird durch katalytisch wirkende Metalle wie Kupfer und Eisen unterstützt. Voraussetzung zur Dioxinbildung ist somit die Anwesenheit von Chlor, Kohlenstoff, Sauerstoff sowie Kupfer oder Eisen. Metall-Chloride sind besonders aktiv, weshalb der Chloridgehalt der Asche oft ein Indikator für PCDD/F ist. Als Quelle von Chlor in Verbrennungsanlagen kommen organische Chlorverbindungen (insbesondere PVC) und anorganische Chlorverbindungen (z. B. NaCl) im Brennstoff in Frage. Für die Bildung von PCDD/F ist dabei die Freisetzung von Chlorwasserstoff (HCl) entscheidend. Während die Wirkung von PVC im Brennstoff bekannt und weitgehend unbestritten ist, liegen zu anorganischen Chlorverbindungen widersprüchliche Erfahrungen vor.

3. Maßnahmen zur Minderung von PCDD/F

Die wichtigsten Primärmaßnahmen zur Minderung von PCDD/F sind [10, 11]:

- ◆ Vollständiger Ausbrand der Gase und vor allem auch der Feststoffe zur Vernichtung der Precursor und zum Abbau von partikulärem Kohlenstoff (Ruß).
- ◆ Betrieb der Verbrennung bei tiefem Sauerstoffgehalt (unter 10 Vol.-% O₂).
- ◆ Effiziente Staubabscheidung (unter 5 mg/m³).
- ◆ Vermeiden von Metallen (insbesondere Kupfer) als Katalysatoren für die Dioxinbildung.
- ◆ Vermeidung längerer Verweilzeiten der Abgase und vor allem der Stäube im Temperaturbereich der De-novo-Synthese zwischen 150 °C und 550 °C. Dazu rasche Abkühlung der heißen Gase durch Quenchen (Einspritzen von Wasser) sowie Betrieb der Staubabscheidung bei Temperaturen unter 120 °C.

Daneben kommen zur Abscheidung oder Zerstörung von Dioxinen – nebst der hier als Primärmaßnahme aufgeführten Staubabscheidung – verschiedene PCDD/F-spezifische Sekundärmaßnahmen zum Einsatz:

- ◆ Adsorption an Kalk-Kohle-Additiven oder an Aktivkohle und Abscheidung in Gewebefilter oder Schüttstofffilter [12].
- ◆ Vermeidung bzw. Inhibierung durch Zugabe von Kupfer-desaktivierenden Stoffen wie NH₃ und Aminen (in der Regel in Kombination mit SNCR- oder SCR-Verfahren), H₂S oder Ca-Komplexen.
- ◆ Oxidative Zerstörung an Katalysatoren. Diese Maßnahme erfolgt meist nach einer SCR-Entstickung, erzielt Zerstörungsgrade von über 95 % und vermeidet kontaminierte Rückstände [13].
- ◆ Oxidative Zerstörung durch Zugabe von Wasserstoffperoxid nach dem Kessel. Bereits mit 100 mg H₂O₂ pro m³ kann eine fast 99%-ige Zerstörung erzielt werden [11].

4. Typische PCDD/F-Emissionen

Tabelle 1 zeigt eine Gegenüberstellung von Messungen mit Abfallzugabe [14–16]. An einem Holzofen wurde

Tabelle 1:
Einfluss der Abfallverbrennung sowie Zugabe von Abfallstoffen und Chlor auf die PCDD/F-Emission

Untersuchung	Typ	Brennstoff	PCDD/F [ng TE/m ³] bei 13 Vol.-% O ₂
Hasler et al 1993 [14]	Holzofen	Holz (naturbelassen) Abfall	0,019–0,104 114
Launhardt et. al. 1998 [15]	Holz-kessel	Holz (naturbelassen) Holz plus Papier Holz plus Lack Holz plus PVC	0,002–0,03 0,177 2,9 6,4
Lemieux et al. 2003 [16]	Fass	Abfall Abfall plus Chlor	1,4–24 bis 1060

bei einer Messung mit brennbarem Material aus dem Haushaltabfall ein PCDD/F-Gehalt von 114 ng TE/m³ bei 13 Vol.-% O₂ gefunden [14]. Bei Messungen an handbeschickten Holzfeuerungen, die mit Holz sowie unter Zumischung von Kunststoff oder Abfall betrieben wurden, wurden tendenziell tiefere Werte gefunden [15], nämlich bei Holz im Bereich von 0,002 bis 0,026 ng TE/m³. Die Zugabe von 40 % Karton, Zeitungspapier und bedrucktem Papier erhöhte die PCDD/F-Emissionen von 0,005 ng TE/m³ auf 0,177 ng TE/m³, während mit lackiertem Holz 2,9 ng TE/m³ resultierten und die Zugabe von 2,9 bis 6,5 Gew.-% PVC die Emissionen auf 6,4 ng TE/m³ bei 13 Vol.-% O₂ erhöhte.

Trotz unterschiedlicher Niveaus der Messwerte zeigen beide Untersuchungen den Trend auf, dass die Verbrennung oder Zumischung von Abfall einen Anstieg der Emissionen an PCDD/F und auch an anderen Schadstoffen um bis zu mehreren Zehnerpotenzen bewirken kann. Zusätzlich deuten zahlreiche Erfahrungen darauf hin, dass die einmalige Verbrennung von Abfall vermutlich als Folge von Ablagerungen zu einem Memory-Effekt führen kann, so dass die anschließende Verbrennung naturbelassener Brennstoffe während langer Zeit zu erhöhten PCDD/F-Emissionen führen kann. Abbildung 2 zeigt eine Versuchsreihe, bei der ein Memory-Effekt vermutet wird: Die Verbrennung von Brennstoff mit geringem Chlorgehalt nach der zwei Wochen zuvor erfolgten Verwendung von chlorhaltigem Brennstoff führte zu vergleichbar hohen Werten wie mit chlorreichem Brennstoff [17].

Beim Vergleich von Praxismessungen verschiedener Anlagen werden zum Teil PCDD/F-Emissionen mit einer Bandbreite über drei bis vier Zehnerpotenzen gefunden. Nebst den Einflüssen von Brennstoff und Feuerung können zwei Effekte mitverantwortlich sein für die große Bandbreite. Zum einen kann bei hohen PCDD/F-Werten bei Praxismessungen (zum Beispiel mehr als 2 ng TE/m³ bei 13 Vol.-% O₂ in einem moder-

nen Holzkessel nach Abbildung 3 [18]) der Memory-Effekt oft nicht sicher ausgeschlossen werden. Zum andern kann die erhöhte Bildung von PCDD/F im Ausbrand oder Glimmbrand zu großen Unterschieden der Messwerte führen, unter anderem auch deshalb, weil diese Phase je nach Messung mehr oder weniger umfassend erfasst wird.

Eine Untersuchung für naturbelassenes Holz weist PCDD/F-Emissionen um 0,5 ng TE/m³ (bei 11 Vol.-% O₂) in einer Unterschubfeuerung aus, während in einer Vorofenfeuerung um ein mehrfaches tiefere Werte, nämlich von unter 0,001 ng TE/m³ bis 0,015 ng TE/m³ gefunden wurden [19].

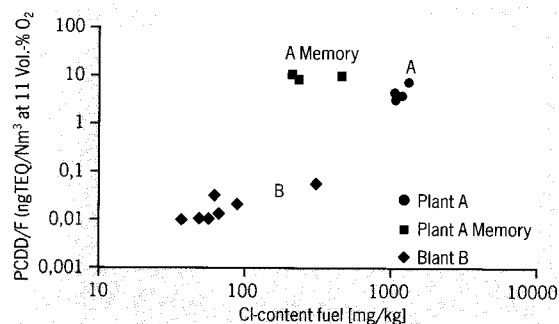
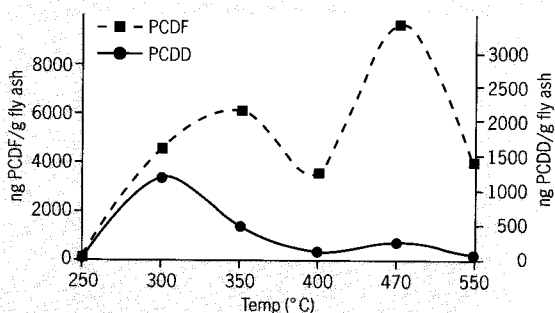
In den USA wurden systematische Messungen bei der Abfallverbrennung in einem Fass durchgeführt [16, 20]. Diese zeigen, dass selbst bei einer Wiederholungsmessung mit definiertem Brennstoff unter identischen Bedingungen eine Varianz der PCDD/F-Emissionen um mehr als eine Zehnerpotenz auftreten kann. Für den Referenz-Abfall mit 0,2 Gew.-% Chlor wurde ein Mittelwert von rund 12 ng TE/m³ bei 13 Vol.-% O₂ mit einer Variation von 1,4 bis 24 ng TE/m³ ermittelt. Im Widerspruch zu anderen Untersuchungen zeigte sich, dass bei der Fassverbrennung die PCDD/F-Emissionen durch Zugabe von Chlor um mehr als zwei Zehnerpotenzen erhöht werden können. Insgesamt resultierte damit eine Bandbreite der PCDD/F-Emissionen aus der Fassverbrennung mit verschiedenen Abfallarten zwischen 0,3 bis 1.060 ng TE/m³ bei 13 Vol.-% O₂.

Eine zusätzliche Beobachtung bei der Fassverbrennung deutet darauf hin, dass vor allem die an die Flammenphase anschließende Glimmphase für den Hauptteil der PCDD/F-Emissionen verantwortlich ist. Obwohl der Massenstrom während der Glimmphase geringer ist als während der Hauptverbrennungsphase, unterstreicht dies, dass chargenweise betriebene Verbrennungsanlagen ungeeignet sind zur Abfallverbrennung. Zum andern ist aber auch in automatischen Anlagen ein Glimmbrand im hinteren Teil der Anlage oder am Ende des Rostes zu vermeiden. Daneben wird auf Grund der hohen PCDD/F-Emissionen der Glimmphase vermutet, dass Glimmbrände in Abfallhalden und Deponien erhebliche Dioxinquellen sein könnten, die bis anhin unterschätzt werden [20].

Während in Verbrennungsanlagen die De-novo-Synthese in nachgeschalteten Anlagekomponenten als hauptverantwortlich für PCDD/F gilt, ist davon auszugehen, dass bei der Fassverbrennung die für die PCDD/F-Synthese geeigneten Bedingungen (insbesondere auch bezüglich Temperatur) bereits im Glutbett

Abb. 1 (unten links): Temperaturfenster der De-novo-Synthese am Beispiel von PCDD- und PCDF-Gehalten auf Flugaschen nach [8]

Abb. 2 (unten rechts): PCDD/F in Abhängigkeit des Chlorgehalts im Brennstoff an zwei Restholzfeuerungen [17]. Bei Anlage A wird ein Memory-Effekt vermutet: Die Anlage wurde einige Tage mit Holz mit hohem Chlorgehalt betrieben (A). Anschließend wurde Holz mit geringem Chlorgehalt eingesetzt und nach mehr als zehn Tagen Betrieb eine unvermindert hohe Dioxinemission gefunden (A Memory). Vergleichsanlage B wies bei gleichem Chlorgehalt um mehr als einen Faktor 100 tiefere PCDD/F-Emissionen auf



vorhanden sind. Anschließende Anlagekomponenten für die De-novo-Synthese sind ja gerade nicht vorhanden. Die Bezeichnung „de-novo“ ist bei dieser Verbrennungsart deshalb nicht zutreffend. Da auch offene Feuer ähnliche Bedingungen während der Glimmphase aufweisen können, ist nicht auszuschließen, dass auch in offenen Feuern Emissionen in ähnlicher Größenordnung entstehen.

5. Korrelationen zwischen den Schadstoffen

Die Verbrennung von Feststoffen führt zu einer Vielzahl verschiedener Schadstoffemissionen. Eine Erfassung aller Substanzen ist praktisch unmöglich und für Emissionskontrollen aus Kostengründen zusätzlich einzuschränken. Für den Vergleich verschiedener Prozesse und für die Kontrolle von Anlagen sind deshalb Schadstoffe oder Schadstoffgruppen von Interesse, welche mit beschränktem Aufwand gemessen werden können und die Umweltrelevanz möglichst weitgehend abdecken. Zur Identifikation solcher Schadstoffe werden die Korrelationen und Trends zwischen einzelnen Spezies diskutiert. Zahlreiche Messungen zeigen, dass in der Praxis zwar oft Trends erkennbar sind, entsprechende Korrelationen jedoch nicht allgemein gültig sind und eine große Bandbreite aufweisen.

5.1 PAK und CO

Abbildung 4: Zwischen PAK und CO werden oft klar erkennbare Korrelationen aufgezeigt. Allerdings ist zu beachten, dass KW und PAK meist nur bei hohen CO-Gehalten eine Korrelation aufweisen, während unterhalb eines CO-Schwellenwertes keine Korrelation mehr erkennbar ist. Dieser Schwellenwert beträgt meist weniger als 100 bis 250 mg/m³ bei 11 Vol.-% O₂ und wird in guten Holzfeuerungen unterschritten. Aufgrund der Bildungsmechanismen ist zudem davon auszugehen, dass sich die Verbesserung des Gasausbrands zwar auf CO und PAK positiv auswirkt, dass daneben jedoch zusätzliche Effekte für die Bildung von PAK von Bedeutung sind, die für CO nicht zutreffen. Dies zeigt zum Beispiel auch die Verschiebung der CO/PAK-Abhängigkeit bei Teillast im Vergleich zu Vollast [15]. Ein Effekt dazu ist die Abhängigkeit der Pyrolyseprodukte von der Temperatur: PAK aus der Biomasseverbrennung sind Syntheseprodukte, wobei mit steigender Temperatur die PAK-Synthese zunimmt. Aus diesem Grund weisen PAK ein Maximum bei einer relativ hohen Temperatur (d. h. über 600 °C) auf, während der CO-Gehalt mit zunehmender Temperatur sinkt. Im weiteren kann auch das unterschiedliche Verhalten von CO und PAK im Zusammenhang mit Feinstäuben zu einer Verschiebung der Abhängigkeiten führen. So können PAK in relevanten Mengen an Partikel adsorbiert in das Abgas gelangen, was für CO kaum von Bedeutung ist. Aus diesen Gründen scheint plausibel, dass für viele Messungen unter ähnlichen Bedingungen eine signifikante Abhängigkeit zwischen CO und PAK gefunden wird. Da diese Korrelation aber abhängig ist von Anlage, Brennstoff und Verbrennungsphase, ist keine allgemeingültige Korrelation erkennbar, anhand derer von einer CO-Messung auf die PAK-Emissionen geschlossen werden kann.

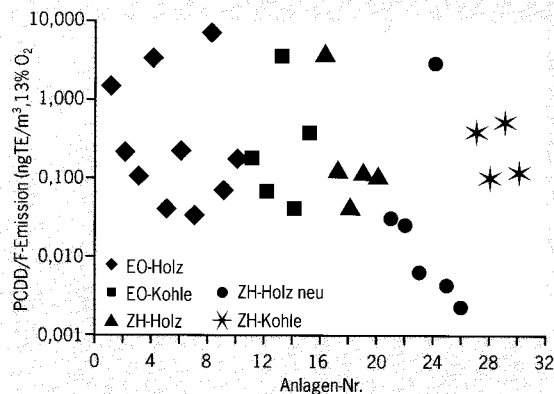


Abbildung 3: PCDD/F-Emissionen von 32 Heizungsanlagen bei Praxismessungen. EO = Einzelofen, ZH = Zentralheizung, ZH-neu = Zentralheizung moderner Bauart (Stückholzkessel mit Gebläse und Nachbrennkammer, automatische Holz-schnitzelfeuerung, Pelletfeuerung) [18].

5.2 Kohlenwasserstoffe und CO

Abbildung 5 und Abbildung 6: Für die Abhängigkeit zwischen KW und CO gelten die gleichen Einschränkungen wie für PAK und CO. Im Gegensatz zu PAK sind jedoch KW nicht in erster Linie die Produkte einer Synthesereaktion in der Flamme, sondern Zersetzungsprodukte, die als Gase freigesetzt werden. Aus diesem Grund ist in der Anfahr- und stationären Phase eine Korrelation zwischen KW und CO erkennbar, während KW in der Ausbrand- und Glimmphase trotz hohem CO-Gehalt nur noch in marginalen Mengen auftreten, da in dieser Phase Holzkohle umgesetzt wird, die kaum noch flüchtige KW-Verbindungen enthält. Die Korrelation zwischen CO und KW ist deshalb in hohem Maß von der Verbrennungsphase abhängig.

5.3 PAK und Kohlenwasserstoffe

Aus diesen Gründen kann zwar auch zwischen KW und PAK oft eine Korrelation gefunden werden, die

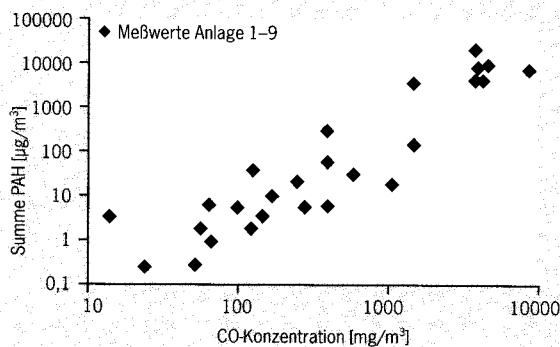


Abbildung 4: Korrelation zwischen PAK- und Kohlenmonoxidemissionen bei Verbrennung von Holzschnitzeln, Rinde, Spänen und Spanplatten in Stückholz-, Unterschub- und Rostfeuerungen [21]

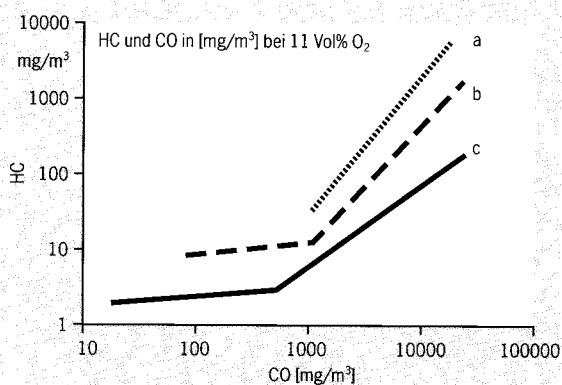


Abbildung 5: Korrelation zwischen Kohlenwasserstoff-(HC) und Kohlenmonoxidemissionen (CO) bei Holzfeuerungen: a) Kamin mit Sichtfenster, b) Stückholzkessel mit unterem Abbrand, c) Unterschubfeuerung, [22].

Abbildung 6: Korrelation zwischen Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxid-emissionen bei Verbrennung von Holz-schnitzeln, Rinde, Spänen und Span-platten in Stückholz-, Unterschub- und Rostfeuerungen [21]

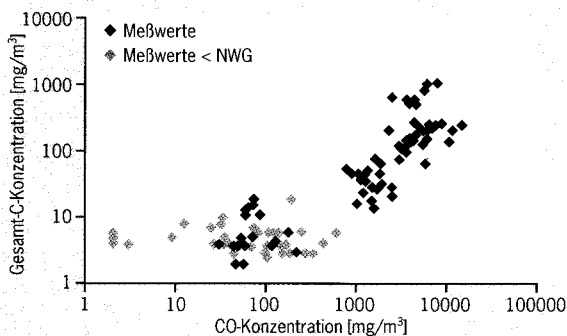
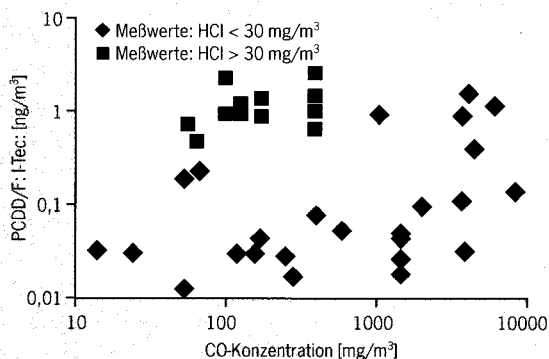


Abbildung 7: Korrelation zwischen PCDD/F- und Kohlenmonoxidemissionen [21]



aber ebenfalls nicht verallgemeinerbar ist, da PAK Syntheseprodukte und KW Zersetzungsprodukte sind. Eine Ausnahme bildet die Verbrennung von PAK-haltigen Brennstoffen. Dies wird beispielsweise durch drastisch erhöhte PAK-Emissionen von mit Teeröl imprägnierten Hölzern bestätigt [15].

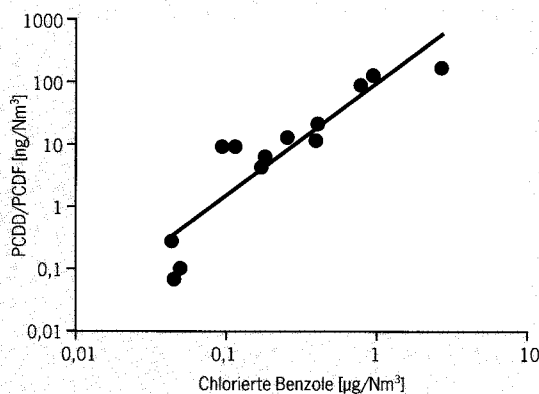
5.4 PCDD/F und andere Schadstoffe

Abhängigkeiten zwischen PCDD/F und anderen Stoffen sind von besonderem Interesse, da Leitsubstanzen zur Abschätzung der PCDD/F-Emissionen kostengünstigere und systematischere Untersuchungen erlauben würden. Die Erfassung von PCDD/F ist stark eingeschränkt, da lediglich diskontinuierliche Messungen während mindestens 30 Minuten möglich sind. Transiente Effekte können somit heute gar nicht erfasst werden.

Die wichtigsten Korrelationen zu PCDD/F sind beispielhaft in Abbildung 7 bis Abbildung 11 illustriert und werden wie folgt beurteilt:

Bei gegebenen Bedingungen können Korrelationen zwischen PCDD/F und Precursoren nachgewiesen

Abbildung 8: PCDD/F in Abhängigkeit der Summe chlorierter Benzole bei der Abfallverbrennung. Der Regressionskoeffizient (Steigung) ist dabei anlagenspezifisch (nach [23] in [6])



werden. Einzelne Messreihen zeigen Korrelationskoeffizienten von über 0,8 bis 0,9 für chlorierte Benzole als Summe (z. B. [23, 24]) oder Einzelverbindungen von Chlorbenzolen (Mono-, Di-, Tetra-, Penta- und Hexachlorbenzol). Allerdings ist davon auszugehen, dass entsprechende Korrelationen anlagenspezifisch sind. Beim Vergleich verschiedener Anlagen zeigen sich deshalb zum Beispiel zwischen PCDD/F und polychlorierten Biphenylen keine verwertbaren Abhängigkeiten [25]. Signifikante Abhängigkeiten können auch zwischen PCDD/F-Konzentrationen und dem Kohlenstoffgehalt der Flugaschen gefunden werden (z. B. [3]). Weil die Dioxinfracht jedoch eine Folge verschiedener Bildungs- und Zerstörungsreaktionen ist, die auf die Precursor zum Teil unterschiedliche Auswirkungen haben, sind keine verallgemeinerbaren Korrelationen zwischen Precursoren und Dioxinen zu erwarten, die weder anlagen- noch brennstoffspezifisch sind. Aus dem gleichen Grund ist auch die Aussagekraft von kinetischen Berechnungen von PCDD/F eingeschränkt. Für HCl sind zwar in gewissen Bereichen Abhängigkeiten zu PCDD/F möglich. Zumindest in Kehrichtverbrennungsanlagen kann jedoch oftmals bereits bei Siedlungsabfall (der einen geringeren Chlorgehalt aufweist als etwa PVC-beschichtete Spanplatten) eine Sättigung an Chlor beobachtet werden, so dass zwischen PCDD/F und HCl kein Zusammenhang mehr erkennbar ist. Zwischen PCDD/F und nicht chlorierten Verbindungen wie PAK, KW und CO ist a priori kein allgemein gültiger Zusammenhang möglich, da chlorfreie Schadstoffe auch ohne Chlor gebildet werden können, während PCDD/F per se Chlor benötigen. Besonders wichtig ist dabei die Beobachtung, dass in der Ausbrand- und Glimmphase sehr hohe Emissionen an PCDD/F auftreten können (Glimmbrand im Fass [20], Auskühlen einer Feuerung im Anlagenstillstand [15]), obwohl in dieser Phase die als Zersetzungsprodukte freigesetzten KW-Emissionen nur noch in geringen Konzentrationen auftreten. Dies unterstreicht, dass die Kenntnis der KW-Emissionen allein als Indikator für die Höhe der PCDD/F-Emission ungeeignet ist.

5.5 PCDD/F und Chlor

Obwohl der Chlorgehalt des Brennstoffs als Leitgröße für das PCDD/F-Potenzial gilt und insbesondere PVC oft als Chlordonator für Parametervariationen eingesetzt wird, liegen sowohl zum Chlorgehalt im Brennstoff als auch zum HCl-Gehalt im Rohgas widersprüchliche Erfahrungen vor. Weder der Chlorgehalt im Brennstoff noch der HCl-Gehalt kommen deshalb als sichere Indikatoren in Frage.

5.6 Bewertung der Korrelationen

Trotz klarer Trends zwischen einzelnen Schadstoffen wird die Verwendung von Leitsubstanzen zur Abschätzung von PCDD/F-Emissionen als kaum aussichtsreich betrachtet. Selbst bei Leitsubstanzen wie chlorierten Vorläufersubstanzen muss von Unsicherheiten um mindestens zwei Zehnerpotenzen ausgegangen werden. Nicht chlorierte Substanzen wie PAK, KW und CO kommen als alleinige Indikatoren grundsätzlich nicht in Frage. Insgesamt ist davon auszugehen, dass die große Matrix zahlreicher unterschiedlich einwirken-

Tabelle 2:
Korrelationen zwischen ausgewählten Schadstoffgruppen

in Funktion von Schadstoff	Chlorierte KW Chlorbenzole, Chlorphenole (Precursors)	Chlor/HCl	PAK	KW	CO
PCDD/F	Trends sind bei gegebener Anlage und Brennstoff klar erkennbar. Die Korrelationen sind aber anlagenspezifisch. Chlorierte KW allein sind zudem keine sicheren Indikatoren für die De-novo-Synthese. Bei ähnlichen Bedingungen sind zudem Bandbreiten > Faktor 100 möglich.	Widersprüchlich: a) Zum Teil Sättigung bereits bei tiefem Chlorgehalt (KVA), zum Teil klarer Trend bis zu sehr hohem Chlorgehalt (Fass). b) Sowohl organisches als auch anorganisches Chlor im Brennstoff kann wirksam werden (Fass [20]). Trotz hohem Gehalt an anorganischem Chlor weisen aber Stroh u.ä. Brennstoffe nur geringe PCDD/F auf [26]. c) Generell ist aktives Chlor entscheidend. d) Kupferchlorid ist hochwirksam für De-novo-Synthese.	In gewissen Bereichen (z. B. wenn Anlage und Brennstoff unverändert) sind Trends erkennbar, da alle Stoffe bei vollständiger Verbrennung zerstört werden. Eine generelle Korrelation ist jedoch unmöglich, da PCDD/F von zusätzlichen Parametern abhängig sind, die für PAK, KW und CO nicht entscheidend sind (vor allem Cl und Cu sowie anderer Temperaturbereich). PAK, KW und CO kommen daher als alleiniger Indikator für PCDD/F nicht in Frage. Da der Ausbrand bzw. Glimmbrand zu hohen CO- und PCDD/F-Emissionen bei gleichzeitig tiefen KW führt, sind KW als Indikator nur bedingt geeignet. Während PCDD/F (und auch PAK) Syntheseprodukte sind, sind CO und KW vorwiegend Produkte der Brennstoffersetzung. Deshalb kann neben KW auch CO kein ausreichender Indikator sein für PCDD/F und PAK.		
PAK KW					Trend zwischen PAK und CO sowie zwischen KW und CO, aber nur oberhalb einer CO-Schwelle (> 100 bis 250 mg/m ³) und mit einer Bandbreite, die mehr als einen Faktor 100 betragen kann. CO, KW und PAK haben andere Temperaturabhängigkeiten und anderes Verhalten während verschiedener Verbrennungsphasen. Trotz Trends in ausgewählten Bereichen sind deshalb keine allgemeingültigen Korrelationen möglich.

der Effekte eine allgemein gültige Abschätzung der PCDD/F-Emissionen verunmöglicht. Tabelle 2 zeigt eine zusammenfassende Beurteilung der wichtigsten Korrelationen.

6. Datenbasis für PCDD/F

Die Datenerhebung zeigt, dass PCDD/F-Emissionen bei ähnlichen Bedingungen wie zum Beispiel bei Wiederholungsmessungen eine Bandbreite um mehr als eine Zehnerpotenz und bei Veränderung der Verbrennungsbedingungen oder der Abfallzusammensetzung um mehr als drei bis vier Zehnerpotenzen aufweisen. Der Grund für die riesige Bandbreite ist oft unklar. Neben Unterschieden von Brennstoff und Feuerung können vor allem der Memory-Effekt durch einmalige Abfallzugabe sowie – wegen der drastisch erhöhten PCDD/F-Fracht im Glimmbrand – die Abhängigkeit von der Verbrennungsphase die Unsicherheiten bei PCDD/F-Messungen erhöhen. Da bei Emissionsmessungen die Glimmphase meist nicht erfasst wird, werden die Emissionen im Praxisbetrieb durch Emissionswerte während Abnahmemessungen unter Umständen drastisch unterschätzt. Eine Hochrechnung der Gesamtfracht führt zu einer noch größeren Ungenauigkeit als Folge der zusätzlichen Unsicherheit bezüglich Mengen und Arten der illegalen Abfallverbrennung.

7. Konsequenzen für Holzfeuerungen

Da auch Holzbrennstoffe zu PCDD/F-Emissionen führen und die unerlaubte private Abfallverbrennung

unter anderem in Holzfeuerungen erfolgt, sollten in Zukunft verschiedene Konsequenzen bei Konstruktion und Betrieb von Holzfeuerungen beachtet werden.

Forderung 1: Kein Abfall in Holzfeuerungen

Diese Forderung wird seit Jahren kommuniziert und ist bekannt. Die Kontrollen zeigen jedoch, dass Abfall

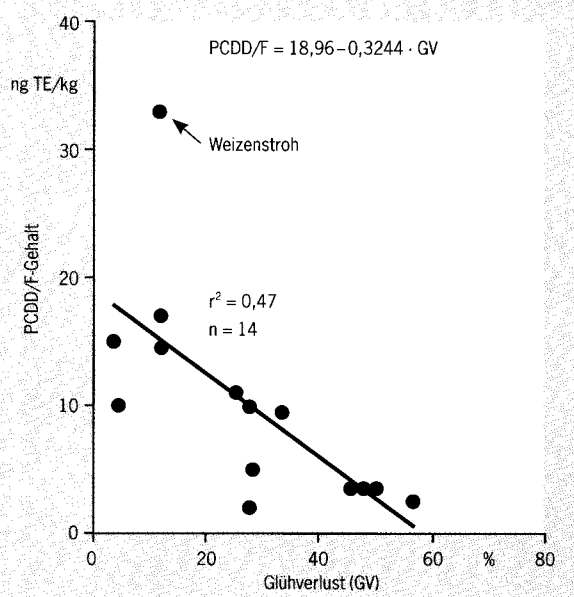


Abbildung 9:
PCDD/F in Abhängigkeit des Glühverlusts der Asche in einer Holzfeuerung [15]

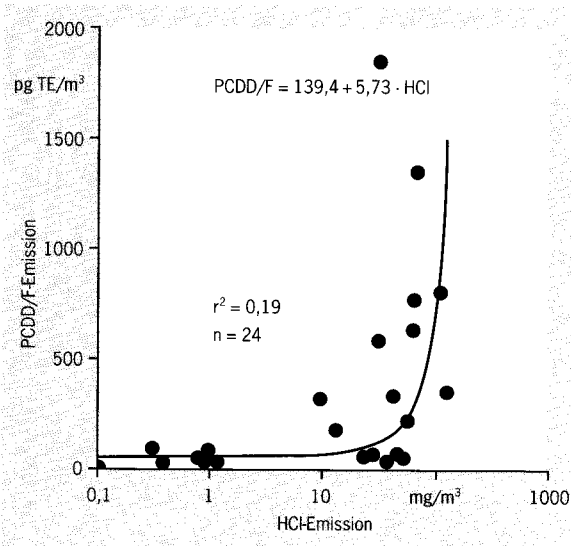


Abbildung 10: PCDD/F-Emissionen (bei 13 Vol.-% O₂) in Abhängigkeit von HCl bei der Verbrennung naturbelassener Holzbrennstoffe [9]

in erheblichen Mengen verbrannt wird. Zwei Effekte können diesen Trend unterstützen, nämlich der durch Sackgebühren auf Abfall ausgelöste Sparanreiz sowie die schwierige Abgrenzung zwischen erlaubten und unerlaubten Brennstoffen. Letzteres betrifft zum Beispiel Altholz, das fälschlicherweise oft als Brennholz beurteilt wird, oder zum Beispiel bedrucktes Papier, das nicht als Abfall identifiziert wird, jedoch als Zugabe zu Holz bereits zu drastisch höheren PCDD/F-Emissionen führen kann.

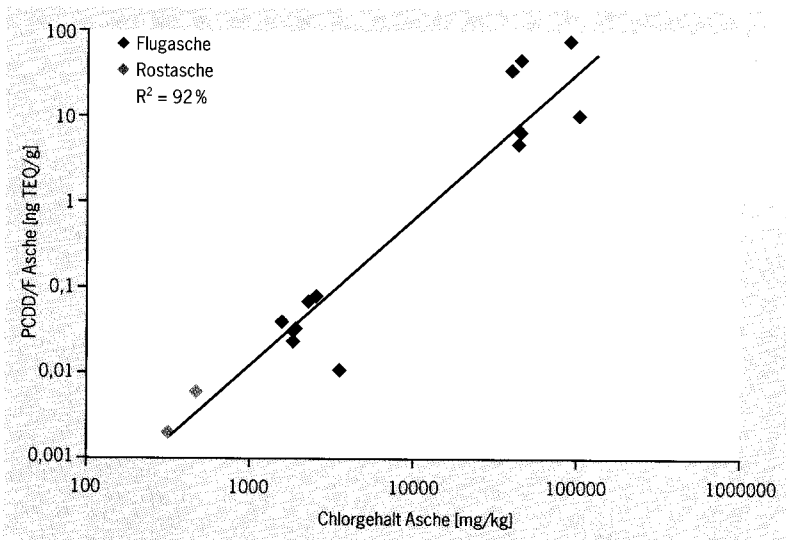
Forderung 2: Nie Abfall in Holzfeuerungen

Der Memory-Effekt von Verbrennungsanlagen potenziert die Dioxinmissionen aus Feuerungsanlagen, welche gelegentlich mit Abfall betrieben werden. Dieser Effekt ist kaum bekannt und sollte deshalb verstärkt beachtet werden.

Forderung 3: Keine Verlagerung auf offene Feuer

Eine Verschärfung der Kontrollen bei Holzfeuerungen sollte nicht zu einer Verlagerung auf unkontrollierte Entsorgungswege wie der Verbrennung in offenen Feuer und Fässern führen, weshalb die Umsetzung des

Abbildung 11: PCDD/F-Gehalt in der Asche in Abhängigkeit des Chlorgehalts in der Asche [17]



Abfallverbrennungsverbots in Feuerungsanlagen mit flankierenden Maßnahmen begleitet werden sollte.

Forderung 4: Vermeiden der Glimmphase

Da der Glimmbrand und das Auskühlen von Feuerungen zu teils drastisch erhöhten PCDD/F-Emissionen führen, sollten Orte für Ablagerungen mit ausglimmendem Brennstoff in der Feuerung und zeitliche Phasen des Auskühlens der Anlagen vermieden werden.

Forderung 5: Kontinuierlicher Betrieb der Feuerungen

Im Ein-/Aus-Betrieb von Feuerungen sowie im Chargenbetrieb handbeschickter Heizungen treten vermehrt Phasen mit Glimmbrand auf, die zu potenziell höheren PCDD/F-Emissionen führen als ein kontinuierlicher, stationärer Betrieb. In handbeschickten Feuerungen sollten deshalb lange Glimm- und Auskühlphasen vermieden werden, was zum Beispiel für eine lange Abbranddauer bei kleiner Leistung spricht. Für automatische Feuerungen ist ein stationärer Teillastbetrieb mit entsprechender Regelung voraussichtlich vorteilhafter als der Ein-/Aus-Betrieb oder ein Betrieb mit Glutbettunterhalt.

Forderung 6: Untersuchung des Einflusses der Betriebsweise

Da zum Einfluss der Betriebsweise keine vergleichenden Messungen vorliegen, können die Betriebsarten nicht abschließend bewertet werden. Als Entscheidungsbasis für künftige Entwicklungen und Vorschriften sind deshalb systematische Untersuchungen zu dieser Thematik erforderlich.

Forderung 7: Optimierung des Feststoffausbrands

Feuerungsanlagen werden heute vorwiegend in Bezug auf einen vollständigen Gasausbrand untersucht und optimiert. Dies hat vor allem praktische Gründe. So kann die Gaszusammensetzung kontinuierlich und vergleichsweise einfach gemessen werden, was für den Feststoffausbrand nicht gilt. Gleichzeitig können homogene Gasströmungen und -reaktionen einfacher modelliert werden als heterogene Reaktionen und Mehrphasenströmungen. Aufgrund des Dioxinbildungspotenzials von unvollständig ausgebrannten Feststoffen sollte in Zukunft jedoch nicht nur der Gasausbrand als Zielgröße zur Optimierung dienen, sondern gleichzeitig der Ausbrand des Feststoffs und der Flugasche.

Literatur

- [1] Nussbaumer, Th.: Dioxin- und PAK-Emissionen der privaten Abfallverbrennung, Umwelt-Mat. Nr. 172, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 2004, Download: www.buwshop.ch oder www.verenum.ch.
- [2] Vogg, H.; Metzger, M.; Stieglitz, L.: Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration, Waste Management and Research, 5 (1987), 285-294.
- [3] Oehme, M.; Mano, S.; Mikalesen, A.: Formation and presence of polyhalogenated and polycyclic compounds in the emission of small and large scale municipal waste incinerators, Chemosphere 16 (1987), 1221.
- [4] Hagenmaier, H.: PCDD und PCDF - Bestandesaufnahme und Handlungsbedarf. VDI-Bericht Nr. 745, VDI, Düsseldorf 1989.
- [5] Stieglitz, L.; Vogg, H.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H.: On the Formation of Organohalogen Compounds From Particulate Carbon On Fly Ash, Chemosphere, 23/8 (1991), 1255-1264.

- [6] Lenoir, D.; Fiedler, H.: Bildungswege für chlorierte Dibenzop-dioxine und -furane bei der Abfallverbrennung, UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 4 (3), 1992, 157-163.
- [7] Marutzky, R.: Holz und Dioxine – Eine Einführung, WKI-Bericht 30, Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig 1994, 1-12.
- [8] Andersson, P.; Marklund, S.: Emissions of organic compounds from biofuel combustion and influence of different control parameters using a laboratory scale incinerator, Chemosphere, 36/6, (1998), 1429-1443.
- [9] Launhardt, Th.: Umweltrelevante Einflüsse bei der thermischen Nutzung fester Biomasse in Kleinanlagen, Dissertation TU München, Forschungsbericht Agrartechnik VDI-MEG 397, München 2002.
- [10] Nussbaumer, Th.: Ergebnisse von Dioxinmessungen an Holzfeuerungen in der Schweiz. WKI-Bericht 30, Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig 1994, 49-70.
- [11] Vogg, H.: Möglichkeiten der Dioxinminderung bei Feststoff-Feuerungen. WKI-Bericht 30, Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig 1994, 121-132.
- [12] Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.: Process Optimization to lower Emissions for an Urban Waste Wood Combustion Plant. Biomass for Energy and Industry. 10th European Conference and Technology Exhibition, June 8-11 1998 Würzburg, C.A.R.M.E.N., Rimpfart (Germany), 1135-1138.
- [13] Kolb, T.; Dorn, I.; Christill, M.: Dioxinminderung durch katalytische Zerstörung, WKI-Bericht 30, Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig 1994, 121-132.
- [14] Hasler, Ph.; Nussbaumer Th.; Bühler, R.: Dioxinmissionen von Holzfeuerungen, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Schriftenreihe Umwelt 208, Bern 1993.
- [15] Launhardt, Th., Hurm, R., Schmid, V., Link, H.: Dioxin- und PAK-Konzentrationen in Abgas und Aschen von Stückholzfeuerungen, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Materialien Band 142, München 1998.
- [16] Lemieux, P.; Gullet, K.; Lutes, C.; Winterwood, C.; Winters, D.: Variables Affecting Emissions of PCDD/Fs from Uncontrolled Combustion of Household Waste in Barrels, J. Air & Waste Manage. Assoc., 53, 2003, 523-531.
- [17] Fastenaekels, H.: Dioxinmessungen an Holzfeuerungen, persönliche Mitteilung, Messungen von IWT 2002 und VITO 2002, Harelbeke, 2003.
- [18] Boos, R.; Boubela, G.; Hübner, C.; Kuna, R.; Krenauer, A.; Maier, H.; Schmid, H.; Schmid, P.: Dioxinmissionen aus Haushaltsfeuerungen, BMVIT Berichte aus Energie- und Umweltforschung 11/2000, Wien 2000.
- [19] Streckler, M.; Marutzky, R.; Pieper, A.; Bahadir, M.: Verminderung der Emissionen von Stickstoffoxiden (NO_x) und polychlorierten Dibenzop-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/PCDF), Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig, 2001.
- [20] Lemieux, P.: Evaluation of Emissions from the Open Burning of Household Waste in Barrels, Volume 1, Technical Report, United States Environmental Protection Agency, EPA-600/R-97-134a, Research Triangle Park, North Carolina, 1997.
- [21] Schmoekel, G.; Streit, A.: Emissionen organischer Stoffe bei der Holzfeuerung, Feuerungsanlagen für Biomasse, Fachtagung am 13.11.1997 in Wackersdorf, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz 1997, 113-129.
- [22] Nussbaumer, Th.: Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz, Diss ETH 8838, Zürich 1989.
- [23] Hutzinger, O.; Lenoir, D.; Horch, K.; Mützeneich, G.: Verbrennungsversuche zur Minimierung der PCDD/F-Bildung an der Technikumsanlage der Deutschen Babcock Anlagen AG in Krefeld, UBA-Bericht 140434-4, Berlin 1989.
- [24] Lavric, E.; Konnov, A.; De Ruyck, J.: Indicator Parameters for Dioxins in Incineration – A Survey, submitted to Environ. Science & Technology, Zusammenfassung der Studie Lavric, E.: Formation of Dioxins in Small Scale Biomass Combustors, Freie Universität Brüssel, Brüssel 2001.
- [25] Mohn, J.: Emissionen und Stoffflüsse von (Rest-)Holzfeuerungen, Bericht 880 002/1, Abteilung Luftfremdstoffe Umwelttechnik, EMPA, Dübendorf 2000.
- [26] Kaufmann, H.; Nussbaumer, Th.: Bildung und Eigenschaften von Chlorverbindungen bei der Verbrennung biogener Brennstoffe, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 59 (1999) 7/8 267-272.

Anschrift des Verfassers

PD Dr. Thomas Nussbaumer
 Verenum, Langmauerstraße 109,
 CH-8006 Zürich
 E-Mail: thomas.nussbaumer@verenum.ch
 Homepage: www.verenum.ch