



## Schlussbericht

---

# Energiegewinnung aus Biomassepellets (Pferdemist)

## Phasen 2 und 3

---





Fachhochschule Nordwestschweiz  
Hochschule für Technik



**Datum:** 02.02.2017

**Ort:** Windisch

**Auftraggeberin:**

Bundesamt für Energie BFE  
Forschungsprogramm Bioenergie  
CH-3003 Bern  
[www.bfe.admin.ch](http://www.bfe.admin.ch)

**Kofinanzierung:**

Bundesamt für Umwelt BAFU  
3003 Bern

**Auftragnehmer/in:**

Fachhochschule Nordwestschweiz FHNW  
Institut für Biomasse und Ressourceneffizienz IBRE  
Klosterzelgstrasse 2  
5210 Windisch

Bioburn AG  
Mühlebachstrasse 2  
CH-8008 Zürich

**Autor/in:**

Josef Wüest, FHNW  
Nemo Lohberger, FHNW  
Erich Wildhaber, FHNW  
Meike Liebau, FHNW

**BFE-Bereichsleitung:** Sandra Hermle, [sandra.hermle@bfe.admin.ch](mailto:sandra.hermle@bfe.admin.ch)  
**BFE-Programmleitung:** Sandra Hermle, [sandra.hermle@bfe.admin.ch](mailto:sandra.hermle@bfe.admin.ch)  
**BFE-Vertragsnummer:** SI/501 393-01

**Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.**

**Bundesamt für Energie BFE**

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen; Postadresse: CH-3003 Bern  
Tel. +41 58 462 56 11 · Fax +41 58 463 25 00 · [contact@bfe.admin.ch](mailto:contact@bfe.admin.ch) · [www.bfe.admin.ch](http://www.bfe.admin.ch)



# Inhaltsverzeichnis

- 1 Projektbeschreibung ..... 8
  - 1.1 Zusammenfassung ..... 8
  - 1.2 Einleitung ..... 9
  - 1.3 Ziele und Vorgehen..... 9
- 2 Inhalte der Phase 2 ..... 10
  - 2.1 Analyse des Brennstoffes ..... 10
    - 2.1.1 Element-Analyse ..... 10
    - 2.1.2 Spuren-Elemente..... 11
    - 2.1.3 Physikalischen Parameter ..... 12
    - 2.1.4 RFA-Analyse ..... 12
    - 2.1.5 TGA-FTIR Analyse ..... 12
    - 2.1.6 Probenahme ..... 13
  - 2.2 Ergebnisse der Brennstoff-Analyse ..... 14
    - 2.2.1 Element-Analyse ..... 15
    - 2.2.2 Spuren-Elemente..... 15
    - 2.2.3 Physikalische Parameter ..... 17
    - 2.2.4 TGA-Analysen ..... 17
  - 2.3 RFA-Analyse ..... 19
    - 2.3.1 Zink ..... 19
    - 2.3.2 Schwermetall in der Asche ..... 21
    - 2.3.3 Aerosolbildner..... 23
  - 2.4 Spezifikation des Brennstoffes..... 24
  - 2.5 Interpretation und Diskussion zu Phase 2 ..... 25
    - 2.5.1 Haupt-Elemente..... 26
    - 2.5.2 Schwefel ..... 26
    - 2.5.3 Chlor ..... 26
    - 2.5.4 Stickstoff ..... 27
    - 2.5.5 Asche-Gehalt..... 27
    - 2.5.6 Zink ..... 28
  - 2.6 Qualität ..... 28
  - 2.7 Meilenstein 2 ..... 29
- 3 Inhalte der Phase 3 ..... 29
  - 3.1 Ziele Phase 3 ..... 29
  - 3.2 Anlagenspezifikation ..... 30
  - 3.3 Messstellenplan ..... 31



3.4	Durchgeführte Messungen und Ergebnisse .....	35
3.4.1	Kessel- und Brennstoffparameter.....	35
3.4.2	Kontinuierliche Messung .....	35
3.4.3	Mittelwerte .....	36
3.4.4	O <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> .....	36
3.4.5	Kohlenmonoxid CO .....	36
3.4.6	Kohlenwasserstoffe OGC .....	37
3.4.7	Stickoxide NO <sub>x</sub> .....	38
3.4.8	Staub .....	38
3.4.9	Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/F) und Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 39	
3.4.10	Schwefeloxide SO <sub>2</sub> .....	40
3.4.11	Chlorwasserstoff HCl.....	40
3.4.12	Ammoniak NH <sub>3</sub> .....	41
3.5	Aschen .....	41
3.5.1	Rostasche.....	41
3.5.2	Schlacke .....	41
3.5.3	Flug- / Zyklonasche .....	42
3.5.4	Filterasche .....	42
3.5.5	PCDD/F-Gehalt der Flugasche .....	42
3.6	Zusammenfassung der Resultate .....	44
3.6.1	Handhabung und allgemeine Beurteilung des Brennstoffes .....	44
3.6.2	Resultate der Emissionsmessungen .....	45
3.6.3	Interpretation .....	45
3.7	Meilenstein 3 .....	46
3.8	Ausblick.....	46
3.8.1	Weiteres Vorgehen.....	46
4	Literatur .....	48
5	Anhang.....	50
5.1	Ascheerweichungsverhalten .....	50
5.1.1	Standardisierte Probenaufbereitung für die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) .....	51
5.1.2	PCDD/F-Bildungsmechanismen, Korrelationen und Minderungsmaßnahmen .....	53
5.1.3	Messresultate der Verbrennungsversuche.....	58
5.1.4	Ascheanalysen zu den Schmid-Verbrennungsversuchen.....	65



## Abkürzungsverzeichnis

AP	Arbeitspaket
BLAfU	Bayrisches Landesamt für Umwelt
DBFZ	Deutsches Biomasseforschungszentrum
DeNOx	Rauchgas-Entstickungsanlage
eta	Wirkungsgrad
ESP	Elektrostatischen Partikelabscheider
FID	Flammenionisationsdetektor
FLUREC	Flugasche-Recycling
FTIR	Fourier-Transformierte Infrarot-Spektroskopie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit gekoppeltem Plasma
KVA	Kehrrichtverbrennungsanlage
LRV	Luftreinhalteverordnung
MGA	Multigasanalysator
OGC	Organic gaseous carbon
p	Druck
PCDD/PCDF	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)
QMS	Qualitäts-Management-System
QS	Qualitäts-Sicherungs-System
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SOA	Sekundäre organische Aerosole
T	Temperatur
TOC	Total organic carbon
TGA	Thermogravimetrische Analyse
USG	Umweltschutzgesetz
v Gas	Strömungsgeschwindigkeit des Gases
wf	Wasserfrei



## Zusammenfassung

Alternative Biomasse-Brennstoffe werden in Zukunft fossile Energieträger ersetzen. Pferdemist weist hierbei ein vergleichsweise grosses Potenzial auf. Die Pelletierung von Pferdemist nach dem patentierten Bioburn-Verfahren bietet viele Vorteile bzgl. Handhabung und Verbrennung.

Ziel des Projektes ist die Qualität der Pferdemistpellets über eine Spezifikation nach ISO 17225 und ein QMS zu sichern und unter Einhaltung der geltenden Emissionswerte der LRV zu verbrennen.

Zunächst wurden verschiedene Mischungen aus Pferdemist, Getreideabgang und teilweise Mykotoxin-Getreide mit einer Extruder-Pressen pelletiert und auf ihre elementare Zusammensetzung und brennstofftechnische Eigenschaften untersucht. Der Brennstoff unterscheidet sich von Holzpellets durch:

- Sehr gute mechanische Eigenschaften: homogen, gut dosierbar, verteilt sich gut auf dem Rost
- Ungefähr gleiche Werte im Wassergehalt, Heizwert; mit Hackschnitzeln vergleichbare Schüttdichte
- Massiv höheren Aschegehalt und mineralischen Metallen sowie höheren Stickstoff- und Chlorgehalt
- Niedrigere Ascheerweichungstemperaturen (vergleichbar mit Stroh)

Der Gehalt an Asche und insbesondere an den Aerosolbildnern Kalium und Chlor sind als besonders kritische Parameter bezüglich Staubemissionen, Verschlackung und der Bildung von PCDD/F identifiziert worden. Zudem führt der hohe Stickstoffgehalt zu erhöhten NO<sub>x</sub>-Emissionen.

Auf Basis der Brennstoffanalysen wurde eine 550 kW Vorschubrostfeuerung der Fa. Schmid energy solutions ausgesucht, die sich für aschereiche Biomassebrennstoffe besonders eignet. Bei den Verbrennungsversuchen in Teil- und Vollast wurde eine umfassende Abgasanalyse durchgeführt. Die höheren Schadstoffwerte im Brennstoff findet man in konzentrierter Form auch in der Asche wieder. Die verschiedenen Aschefraktionen wurden auf ihre Zusammensetzung und auf PCDD/F untersucht. Die gemessenen Werte passen gut zu vorhandenen Korrelationen zwischen dem PCDD/F-Gehalt in der Asche und dem Gehalt im Abgas.



## Summary

In future, alternative biomass fuels will be able to help replacing fossil fuels. Horse manure offers here an enormous potential. The pelletisation of horse manure with the patented Bioburn-process provides several advantages in regards to handling and combustion.

Goal of this project is to ensure a quality for the horse manure pellets to ISO 17225 standard and a quality management as well as a compliance with the current emission limits of LRV.

First, different mixtures of horse manure, cereal waste and mycotoxin-grain have been pelletized with an extruder. Then the pellets have been analysed with respect to their elemental composition and combustion behaviour. Compared to wood pellets, this horse manure pellets have following differences:

- Very good mechanical properties: homogeneous, accurate to dose, good distribution on the grate
- Similar values in water content, heating value and bulk density compared to wood chips
- Massive higher ash content and mineral metals as well as higher nitrogen- and chlorine content
- Lower ash melting temperature (comparable to straw)

The ash content and in particular the substances potassium and chlorine, that are responsible for aerosol formation, are seen as critical parameters in regards to dust emissions, slagging and the formation of PCDD. Moreover, the high content of nitrogen leads to higher NO<sub>x</sub>-emissions.

On basis of the fuel analysis a suitable combustion system could be found with the 550 kW grate furnace from Schmid energy solutions, with can handle also fuels with high ash content. During the combustion tests in part load and full load comprehensive flue gas analysis have been done. The high level of contaminants in the fuel could also be found in concentrated form in the ash. All ash fractions have been analysed also for PCDD. The measured values confirm the correlation of PCDD content in the ash and the flue gas.



# 1 Projektbeschreibung

## 1.1 Zusammenfassung

Alternative Biomasse-Brennstoffe werden in Zukunft fossile Energieträger ersetzen. Pferdemit weist in dieser Hinsicht ein vergleichsweise grosses Potenzial auf. Die Pelletierung von Pferdemit nach dem patentierten Bioburn-Verfahren bietet viele Vorteile bzgl. Handhabung und Verbrennung.

Ziel des Projektes ist die Qualität der Pferdemitpellets über eine Spezifikation nach ISO 17225 und ein QMS zu sichern und unter Einhaltung der geltenden Emissionswerte der LRV zu verbrennen. Dafür wurden in einer ersten Phase verschiedene Mischungen aus Pferdemit, Getreideabgang und teilweise Mykotoxin-Getreide mit einer Extruder-Presse pelletiert und auf ihre elementare Zusammensetzung und wichtige brennstofftechnische Eigenschaften untersucht.

Der Brennstoff unterscheidet von Holzpellets durch:

- Sehr gute oder sogar bessere mechanische Eigenschaften
- Ungefähr gleiche Werte im Wassergehalt, Heizwert und mit Hackschnitzel vergleichbarer Schüttdichte
- Massiv höheren Aschegehalt und somit an mineralischen Metallen (K, Ca, Zn, etc.), sowie höheren Stickstoff- und Chlorgehalt
- Niedrigere Ascheerweichungstemperaturen (vergleichbar mit Stroh)

Für die Verbrennungs-Versuche wurde eine bestimmte Mischung ausgewählt. Der Gehalt an Asche und insbesondere an den Aerosolbildnern Kalium und Chlor sind als besonders kritische Parameter bezüglich Staubemissionen, Verschlackung und der Bildung von PCDD/F identifiziert worden. Ausserdem führt der hohe Stickstoffgehalt zu erhöhten NO<sub>x</sub>-Emissionen.

Auf Basis der Brennstoffanalysen wurde eine 550 kW Vorschubrostfeuerung der Fa. Schmid energy solutions ausgesucht, die sich für aschereiche Biomassebrennstoffe besonders eignet. Bei den Verbrennungsversuchen in Teil- und Vollast wurde eine umfassende Abgasanalyse durchgeführt. Die höheren Schadstoffwerte im Brennstoff findet man in konzentrierter Form auch in der Asche wieder. Die Aschefractionen auf dem Rost, im Zyklon und im ESP (elektrostatischer Partikelabscheider) wurden auf ihre Zusammensetzung und auf PCDD/F untersucht. Die gemessenen Werte passen gut zu vorhandenen Korrelationen zwischen dem PCDD/F-Gehalt in der Asche und dem Gehalt im Abgas. Der Brennstoff hat sehr gute Eigenschaften, ist homogen, gut dosierbar, verteilt sich gut auf dem Rost und ermöglicht eine gleichmässige und vollständige Verbrennung. In dieser Form würde er sich auch für kleinere Feuerungen eignen.

Leider führt seine chemische Zusammensetzung zu erhöhten Emissionen über den gesamten Leistungsbereich bei NO<sub>x</sub>, Staub, HCl und PCDD/F. Angesichts der hohen Staubwerte und der damit verbundenen PCDD/F- und PAK-Belastung des Abgases, welche die Grenzwerte der LRV (Kap 741) überschreiten, eignet sich diese Feuerung nur mit zusätzlichen oder anderen Abgasnachbehandlungsmassnahmen für den verwendeten Brennstoff. Damit liessen sich eventuell auch die PCDD/F-Emissionen reduzieren. Die Wirtschaftlichkeit unter 1 MW thermischer Kesselleistung für solche Massnahmen ist nicht gegeben.

Die gemachten Erfahrungen zeigen auf, dass die meisten Probleme durch Primär- und Sekundärmassnahmen gelöst werden können. Da die PCDD/F-Bildung offenbar auch bei sauberer Verbrennung über die De-Novo-Synthese im Abhitzebereich des Kessels stattfinden kann, schlagen wir vor, an einer kleinen und emissionsarmen Anlage (Vergasertechnik) dieses Phänomen zu studieren und Abhilfemassnahmen zu entwickeln.



Im Rahmen des durch das BFE und BAFU mitfinanzierten Projektes "Energiegewinnung aus Biomassepellets (Pferdemist)" mit der BFE Vertragsnummer SI/501393-01 werden nachfolgend die Ergebnisse der Phasen 2 und 3 und die entsprechenden Meilensteine 2 und 3 dokumentiert.

## 1.2 Einleitung

Alternative Bio-Brennstoffe, also Brennstoffe, die nicht aus naturbelassenem Holz hergestellt wurden, werden für eine energetische Verwendung immer wieder ins Spiel gebracht, um einerseits die Ressource Wald zu schonen und zusätzliches Potential für den Ersatz von fossilen Brennstoffen zu schaffen, aber andererseits auch, um die Kette einer Kaskaden-Nutzung sinnvoll zu schliessen. In diesem Sinne wird heute schon Altholz als Energieholz genutzt oder Stroh aus Überproduktion in Ballen oder Pellets verfeuert.<sup>1</sup>

Im Wandel der Landwirtschaft und des Freizeitverhaltens gibt es immer mehr Pferdepensionen, die nicht über genügend Ackerland verfügen, um den Mist als Dünger zu verwenden. Aus diesem Grund suchen diese Ställe eine Möglichkeit der Verwendung, ohne dass ihnen hohe Kosten entstehen. Eine Möglichkeit, welche in Schweden bereits im grossen Stil praktiziert wird, besteht in der energetischen Verwendung des Pferdemistes (z.B. Fa. SWEBO BioTherm).

Heute werden in der Schweiz 75 % des Pferdemistes zum Düngen sowie 20 % zur Herstellung von Biogas und 5 % als Pilzsubstrat verwendet. Einzelne wenige Betriebe haben versuchsweise Kompost hergestellt oder den Mist in der KVA entsorgt.

In einigen Fällen könnte nebst der stofflichen Verwertung die energetische Nutzung von biogenen Abfällen bzw. Reststoffen Sinn machen, was aber nach diversen Verordnungen (Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen (VVEA), Dünge-, Gewässerschutzverordnung) verboten ist. Um ein solches generelles Verbot allenfalls zu lockern und durch Schutzziele und Grenzwerte zu ersetzen, muss der Nachweis erbracht werden, dass die energetische Nutzung ökologisch sinnvoll ist und die Umwelt nicht zusätzlich oder sogar weniger belastet als andere Verwendungen, um dem Grundsatz des USG (SR 814.01 *Menschen, Tiere und Pflanzen, ....., gegen schädliche oder lästige Einwirkungen schützen*) [1] gerecht zu werden.

## 1.3 Ziele und Vorgehen

Das Gesamtprojekt „Alternative Biomasse“ verfolgt das Ziel, die energetische Nutzung von Pferdemist für Heizzwecke zu untersuchen und alle Aspekte der Nutzung und Verwertung zusammenzufassen. Weiterführend werden zudem wissenschaftliche Grundlagen für die Umsetzung der Motion Lustenberger [2] zusammengetragen. Die Phase 2 befasst sich mit der Analyse von Biomasse-Reststoffen, damit klar wird, wie eine Biomasse aus den gegebenen Rohstoffen produziert und charakterisiert werden soll. Phase 3 untersucht konkret die energetische Nutzung von Pferdemist-Pellets in einer handelsüblichen Feuerungsanlage in Hinblick auf Emissionen und Anwendbarkeit der Pellets allgemein.

**Die Ziele der Phase 2** beinhalten eine bzw. mehrere Analysen des Biomasse-Reststoffes Pferdemist-Pellets, welcher für die Nutzung als Brennstoff deklariert wird. Aus den Analysen wurde eine Spezifikation des Brennstoffes abgeleitet, welche durch ein geeignetes Qualitätssicherungs-System (QS) der Fa. Bioburn garantiert wird. In Kapitel 2.1 wird zuerst das Programm für die Brennstoff-Analyse beschrieben. Anschliessend werden in Kapitel 2.2 die Ergebnisse der verschiedenen

---

<sup>1</sup> in Deutschland und Österreich, nicht in der Schweiz



Analysen präsentiert und diskutiert. Dem Parameter Zinkgehalt bzw. Schwermetallen ist auf Grund der Erkenntnisse im Projektverlauf ein separates Kapitel (Kapitel 2.3.1) gewidmet. Weiter werden in Kapitel 2.4 Vorschläge für eine Spezifikation des Brennstoffs Pferde-Mist-Pellets unterbreitet und die Ergebnisse aus Phase 2 in Kapitel 2.5 diskutiert. In Kapitel 2.6 wird ein Qualitäts-Management-System zur Aufrechterhaltung der Brennstoffqualität vorgeschlagen. Phase 2 wird mit Meilenstein 2 in Kapitel 2.7 abgeschlossen. Mit dem derart spezifizierten Brennstoff wurden in Phase 3 Verbrennungsversuche durchgeführt, welche im zweiten Teil der Arbeit ab Kapitel 3 (Ziele Phase 3) dokumentiert sind.

**Das Ziel der Phase 3** ist die praktische Umsetzung des Projekt-Vorhabens, in dem der in Phase 2 analysierte Brennstoff in einer ersten Anlage verbrannt und analysiert wurde. Auch die Eignung des Brennstoffs für bestehende handelsübliche Feuerungsanlagen sowie seine Handhabung wurden untersucht. In Kapitel 3.2 bis 0 werden die Versuchsanlage und die durchgeführten Versuche sowie die Messergebnisse beschrieben. Phase 3 wird mit dem in Kapitel 3.7 dokumentierten Meilenstein 3 abgeschlossen.

In späteren Phasen (hier nicht dokumentiert und in Kapitel 3.8 im Ausblick beschrieben) sollen auch weitere Aspekte bezüglich der sachgerechten Verwendung untersucht werden.

In der Vergangenheit wurden schon mehrmals Verbrennungsversuche mit Pferdemist gemacht. Es wurde auf die Probleme wie Brennstoffvarianz und hoher Stickstoffgehalt hingewiesen. Aber noch nie wurde versucht, den Brennstoff genau zu analysieren und spezifizieren. Damit erhoffen wir uns eine klare Aussage bezüglich des Zusammenhangs zwischen Brennstoffspezifikation und Emissionen bei Verbrennungsvorgängen.

## 2 Inhalte der Phase 2

### 2.1 Analyse des Brennstoffes

Biomasse-Reststoffe sind ein weit fassbarer Begriff. Aus diesem Grund sollen Biomasse-Reststoffe, die entgegen der gängigen Praxis wiederholbar einer bestimmten Verwendung zugeführt werden, einer Definition nach einschlägiger EN- oder ISO-Norm entsprechen (identische Parameter mit eigenen Werten) und durch ein passendes QS in ihren Eigenschaften überwacht und garantiert werden. Dabei sollen effiziente und für den Hersteller tragbare Analysen zum Einsatz kommen (die eventuell noch entwickelt bzw. validiert werden müssen).

#### Vorgehen zur Analyse des Brennstoffes:

Für die Charakterisierung der neuen Biomasse-Brennstoffe sind die nachfolgend beschriebenen Analysen vorgesehen. Diese sollen generell für die Spezifikation von nicht-holzartigen Brennstoffen gelten. Die angegebenen Normen sind die neusten internationalen Normen. Da die ISO-Normen hauptsächlich von den EN-Normen übernommen wurden, gelten selbstverständlich auch die entsprechenden EN-Normen.

#### 2.1.1 Element-Analyse

In der Elementar-Analyse wurden die Grundelemente bei einer akkreditierten Analyse-Firma (Fa. Eurofins) bestimmt. Die Norm verweist jeweils auf die Art und Vorgehensweise der Bestimmungsmethode. Die EN- und ISO-Normen sind dabei praktisch identisch:



## Phasen 2 und 3

A	Aschegehalt [%]	EN 14775 (ISO 18122)
C	Kohlenstoff [%]	EN 15104
H	Wasserstoff [%]	EN 15104
N	Stickstoff [%]	EN ISO 16948
O	Sauerstoff [%]	EN ISO 16993 (EN 15296)
S	Schwefel [%]	EN ISO 16994
W	Wassergehalt [%]	EN 14774-1 (EN ISO 18134-1)
Ho	Brennwert [kJ/kg]	
Hu	Heizwert [kJ/kg]	EN 14918 (ISO 18125)

Damit lassen sich die wesentlichen Parameter für die Verbrennung berechnen:

$V_{Lmin}$	Mindestverbrennungsluftbedarf [ $m_n^3/kg$ ]
$\dot{m}_{Abg}$	Abgas-Massenstrom [g/s]
$CO_{2,max}$	Maximale $CO_2$ -Konzentration [%] (bei $\lambda=1$ )
$T_{ad}$	Adiabate Flammentemperatur [ $^{\circ}C$ ] (als f ( Hu, $\lambda$ ))

### 2.1.2 Spuren-Elemente

Bei einer Spuren-Analyse wurden folgende Elemente bei Eurofins über chemischen Aufschluss und ICP-MS bestimmt:

Cl	Chlor [%]	EN ISO 16994
F	Fluor [%]	EN ISO 17294-2
As	Arsen [mg/kg]	EN ISO 17294-2 (EN 14385)
Pb	Blei	EN ISO 17294-2
Cd	Cadmium	EN ISO 17294-2
Ca	Calcium	EN ISO 16967
Cr	Chrom	EN ISO 17294-2
Cu	Kupfer	EN ISO 17294-2
Ni	Nickel	EN ISO 17294-2
Hg	Quecksilber	EN 15297 (EN 13211)
Zn	Zink	EN ISO 17294-2

Diese Elemente sind auch in den Brennstoffspezifikationen nach ISO 17225 [3] aufgeführt mit typischen Werten, Bereichen und Grenzwerten für die verschiedenen Biomassen. Zusätzlich wurden Kalium, Magnesium und andere Elemente analysiert, um die Asche-Erweichungs-Temperatur und den Asche-Schmelzpunkt zu berechnen. Siehe dazu Anhang Kapitel 5.1.

K	Kalium	EN ISO 16967
Mg	Magnesium	EN ISO 17294-2



### 2.1.3 Physikalischen Parameter

Bei diesen Analysen wurden hauptsächlich mechanische Eigenschaften des Brennstoffes an der FHNW bestimmt. Es sind dies:

D	Dimension der Pellets (Durchmesser, Länge)	
BD	Schüttdichte in $\text{kg/m}^3$ (bulk density)	EN_15103
FA	Feingut-Anteil	ISO 18846
MF	Mechanische Festigkeit (Abrieb)	ISO 17831-2
T <sub>AE</sub>	Asche-Erweichungs-Temperatur und Asche-Schmelzpunkt (theoretisch und experimentell (Eurofins))	CEN/TS 15370-1

Diese Werte wurden mit den gemessenen Werten verglichen. Anhand der oben genannten drei Analysen lassen sich die Spezifikation des Brennstoffes nach bzw. in Anlehnung an die ISO 17225-6 erstellen.

### 2.1.4 RFA-Analyse

Bei einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) der Brennstoffe mit Hilfe einer Röntgenpistole können hauptsächlich die Schwermetall-Konzentrationen qualitativ bestimmt werden. Durch den Vergleich mit den Analysen aus dem akkreditierten Labor lassen sich daraus halbquantitative Aussagen treffen. Während die Analysen im Labor mehrere Wochen dauern, sind die RFA-Spektren und die damit verbundenen Ergebnisse sehr schnell (innert Stunden) vorhanden. Die Methode eignet sich auch für eine allfällige Produktions-Überwachung. Eine exakte quantitative Aussage der Konzentration der einzelnen Komponenten ist nicht notwendig, da ein sogenannter Fingerprint (Verhältnis von bestimmten Elementen untereinander) vollständig ausreicht für die Qualitätsbestimmung. Das Analyse-Verfahren hat sich bei den Ascheproben bestens bewährt. Obwohl im Antrag nicht vorgesehen, wird versucht, diese Messmethode einzusetzen, da sich ein solches Gerät im Besitz der FHNW befindet. So soll die Tauglichkeit für die Ursachenforschung und für die Qualitätssicherung getestet werden. Das Messverfahren orientiert sich an der ISO/TS 16996 "Solid biofuels — Determination of elemental composition by X-ray fluorescence" [4] und dem Fachbericht der Fa. Retsch GmbH [5].



Abbildung 1 EDXRF-Pistole

### 2.1.5 TGA-FTIR Analyse

Bei einer normalen TGA (Thermogravimetrische Analyse) lassen sich folgende Eigenschaften des Brennstoffes bestimmen:

W	Wassergehalt [%]
FL	Anteil der Flüchtigen Bestandteile [%]
A	Aschegehalt [%]



Diese Analyse steht in den Laboren des IKT (Institut für Kunststofftechnik) und des IBRE (Institut für Biomasse und Ressourceneffizienz) an der FHNW zur Verfügung. Sie kann mit vernünftigem Aufwand erstellt werden und ist daher ebenfalls zu erschwinglichen Preisen verfügbar. Diese Eigenschaften sind für die Auswahl der Feuerung (neben dem Ascherweichungspunkt) wichtig, da Brennstoffe mit hohem Wasser- und Aschegehalt bzw. tiefem Ascheerweichungspunkt meist eine spezielle Feuerung verlangen.

Bei einer TGA mit FTIR (Fourier-Transformierten Infrarot-Spektroskopie) lassen sich z.B. von einzelnen Pellets Pyrolyse-, Vergasungs- und Verbrennungsprodukte bestimmen. Diese Analysemethode soll zu einem späteren Zeitpunkt des Projekts eingesetzt werden, bei dem eine Korrelation zwischen den Ergebnissen der TGA-FTIR-Methode und den spezifischen Emissionen bei der Verbrennung nachgewiesen werden soll. Falls dieser Nachweis gelingt, hätte diese Methode den Vorteil, das Nutzungspotential nicht-holzartiger Biomasse auf einfache Art und Weise abzuschätzen.



Abbildung 2 Messapparatur TGA mit FTIR

#### Mobile FTIR-Analyse:

Bei den Verbrennungsversuchen werden mittels eines mobilen Multikomponenten-FTIR-Gasanalysator (Gasmeter DX 4000) neben den gängigen Emissionen auch Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ) und flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen bestimmt.  $\text{HCl}$  und aromatische Kohlenstoffverbindungen sind Vorläuferstoffe für die PCDD/F-Bildung (Polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane).

### 2.1.6 Probenahme

Ein wichtiger Punkt innerhalb der Brennstoff-Analyse ist die Probenahme und Proben-Vorbereitung, da Biomasse generell ein inhomogener Brennstoff ist. Durch die Herstellung von Pellets wird zwar bereits eine erste Homogenisierung des Brennstoffes erreicht, doch dies ist für die Analysen nicht ausreichend. Daher soll die Probenahme nach den einschlägigen Normen für Holz-Pellets und der gewählten Messmethode erfolgen. Eine Aussage bezüglich der Homogenität der Proben ergibt die Standardabweichung der Messungen von mehreren Proben. Auch bei der Überwachung der Qualität der Produktion ist die richtige Probenahme Bestandteil des QS. Dazu ist die Norm EN 14778, Feste Biobrennstoffe – Probenahme [6] anzuwenden.



## 2.2 Ergebnisse der Brennstoff-Analyse

Im Folgenden werden die ermittelten Werte dargestellt und ihre Werte interpretiert.

Die in Tabelle 1 beschriebenen Brennstoff-Pellets wurden, mit Ausnahme der Holzreferenz, in Zell mit der Bioburn-Pelletier-Anlage hergestellt. Im verarbeiteten Pferdemist sind ca. 10 % Hobelspäne als Einstreu enthalten. Die in diesem Kapitel aufgeführten Resultate stammen von den Pellets, die für die Verbrennungsversuche vorgesehen sind. Als Vergleich sind die Werte von Holzpellets aufgeführt. Eine Übersicht über alle gemachten Analysen während der Phase 2 ist im Anhang (Kapitel 5) aufgeführt.



Abbildung 3 Foto Pferdemist-Pellets

Nr.	Hauptbio- masse	%	Additiv 1	%	Additiv 2	%	Nomenklatur
A01	Pferdemist	90	Getreideabgang	10			Pe-Pf90Ge10-BioA01
A02	Biogasgärrest	100					Pe-Bi100-BioA02
A07	Pferdemist	70	Getreideabgang	30			Pe-Pf70Ge30-BioA07
A09	Pferdemist	50	Getreideabgang	50			Pe-Pf50Ge50-BioA09
A21	Pferdemist	60	Getreideabgang	30	Mykotoxin- Getreide <sup>2</sup>	10	Pe-Pf60Ge30My10-BioA21
A23	Holz	100					Pe-Ho100-EneA23

Tabelle 1 Analytierte Brennstoffpellets (Nomenklatur Beispiel A01: Pellet mit Pferdemist (90 %) Getreideabgang (10 %) -Bioburn-A01)

Für die Verbrennungsversuche wurde die Mischung A21 ausgewählt. Das energetische Potenzial von Getreideabgang wird in einer BFE-Studie von Andreas Keel et. A. [7] auf 40 GWh/a geschätzt. Dies entspricht ca. 5 % des Pferdemist-Einstreu-Potenzials. Für die Mischung mit Pferdemist kommen auch weitere Biomasse-Reststoffe aus der Landwirtschaft in Frage, wie z.B. Müllereiabfälle (360 GWh/a), die nicht für Futtermittel verwendet werden können. Die Pharmaindustrie verwendet Getreide als Substrat für die Pilzzucht in grosstechnischem Massstab. Dabei fallen erhebliche Mengen an Mykotoxin-belastetem Getreide an. Die Mischung A21 stellt einen möglichen Mix dar, wie er in Zukunft auch als Dauerlösung verwendet werden könnte.

<sup>2</sup> Reststoff aus Mutterkornzucht der Pharmaindustrie



### 2.2.1 Element-Analyse

Die Elementar-Analyse wurde bei der Firma Eurofins durchgeführt, welche dafür akkreditiert ist. Die folgende Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse sowie einen Vergleich mit den Werten von Holz und weitere Bemerkungen.

Bez.	Parameter	Wert (A21)	Wert (Holz)	Wert Stroh <sup>3</sup>	Bemerkung
A	Aschegehalt [%]	9.7 <sup>4</sup>	0.3	5	Beeinflusst den Heizwert, Reinigungsaufwand
C	Kohlenstoff [%]	46.3	50.6	47	Beeinflusst den Heizwert
H	Wasserstoff [%]	5.6	5.9	6	Beeinflusst den Heizwert
N	Stickstoff [%]	1.57	0.07	0.5	Beeinflusst die NO <sub>x</sub> -Emissionen
O	Sauerstoff [%]	34.5	40.4	41	Beeinflusst den Heizwert
S	Schwefel [%]	0.147	0.006	0.1	Beeinflusst die SO <sub>2</sub> -Emissionen
W	Wassergehalt [%]	11.1	6.3	~10	Beeinflusst den Heizwert und Lagerfähigkeit (muss < 15% sein, wegen der Schimmelbildung).
Ho <sub>tro</sub>	Brennwert [kJ/kg]	17'800	19'500	18'800	(Holz Hu wf = 18'900)
Hu <sub>feu</sub>	Heizwert [kJ/kg]	15'000	17'600	17'600	Beeinflusst Förder-Faktor der Brennstoffzufuhr
V <sub>Lmin</sub>	Verbrennungsluftbedarf [m <sub>n</sub> <sup>3</sup> /kg]	4.0	4.5	4.0	V <sub>Lmin</sub> bei entsprechendem W
$\dot{V}_{Abg}$	Abgas-Volumen-Strom [m <sup>3</sup> /kg]	4.57	4.66	4.7	Abgasvolumen feucht bei Lambda = 1
CO <sub>2,max</sub>	Maximale CO <sub>2</sub> -Konzentration [%] (bei λ=1)	19.3	20.3	19.9	
T <sub>ad</sub>	Adiabate Flammtemperatur [K] F(Hu,λ) Für t <sub>B</sub> = T <sub>L</sub> = T <sub>0</sub> t <sub>0</sub> = Hu/(m <sub>R</sub> *c <sub>pR</sub> )	F(Hu,λ) 1683 @λ=1	F(Hu,λ) 1943 @λ=1	n.v.	Auf Grund des Heizwertes und des Wassergehalts ergeben sich ca. 250 K niedrigere Flammentemperaturen wie bei Holzpellets, aber etwa die gleichen wie bei Hackschnitzel.

Tabelle 2 Ergebnisse der Elementar-Analyse. Vergleich mit Holz und Stroh

### 2.2.2 Spuren-Elemente

Die Spuren-Analyse wurde ebenfalls bei der Firma Eurofins durchgeführt, welche auch dafür akkreditiert ist. Eine gute Übersicht über die Streuung der in Holz oder Abfallholz enthaltenen Spurenelemente zeigt die Abbildung 4 von Marco Wellinger [8]. Darin eingezeichnet sind auch die Messwerte für Pferdemit-Pellets der Serie 2012 und 2015. Daraus ist ersichtlich, dass insbesondere bei Schwefel und Chlor die Werte weit über denjenigen von naturbelassenem Holz liegen.

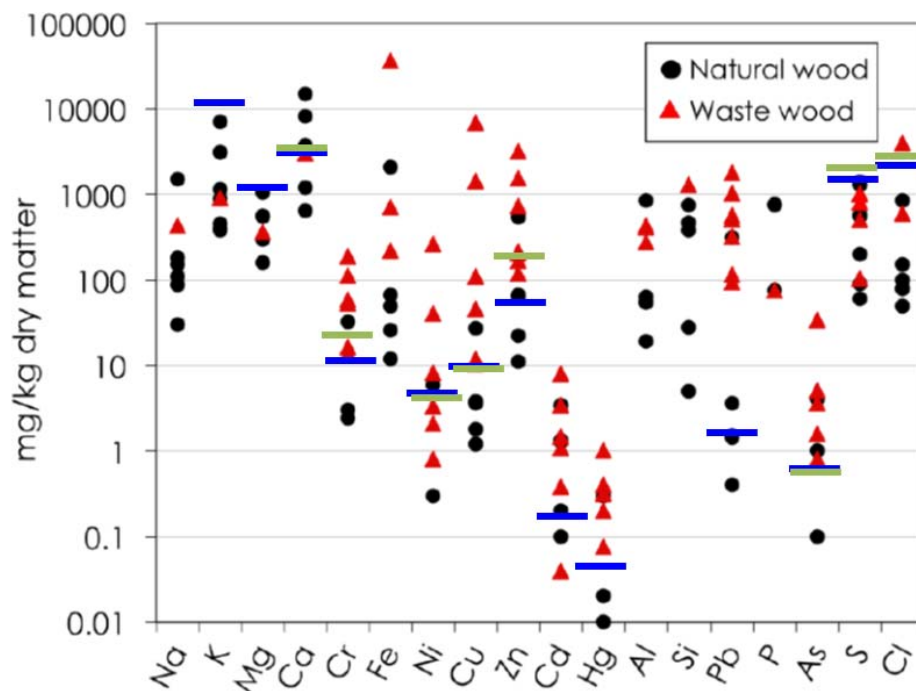
<sup>3</sup> Referenzwerte aus Kaltschmitt [10] oder der ISO 17225

<sup>4</sup> Wert aus TGA-Messungen der FH, bestätigt durch Massenbilanz



Bez.	Parameter (wasserfrei)	Wert (A21)	Wert (Holz)	Wert (Stroh) <sup>5</sup>	Bemerkung
Cl	Chlor [%]	0.18	0.011	0.4	Beeinflusst die Korrosion im Kessel
F	Fluor [%]	<0.001	<0.001	0.0005	
As	Arsen [mg/kg]	<0.8	<0.8	<0.1	
Pb	Blei [mg/kg]	<1	<2	0.5	
Cd	Cadmium [mg/kg]	<0.2	<0.2	0.1	
Ca	Calcium [mg/kg]	4'420	1'100	4'000	Beeinflusst die Staubemissionen und das Asche-Schmelz-Verhalten (positiv)
Cr	Chrom [mg/kg]	11	<1	10	
Cu	Kupfer [mg/kg]	10	<1	2	
Ni	Nickel [mg/kg]	5	<1	1	
Hg	Quecksilber	<0.05	<0.05	0.02	
Zn	Zink	74	8	10	
K	Kalium	11'000	600	10'000	Beeinflusst die Staubemissionen und das Asche-Schmelz-Verhalten (negativ)
Mg	Magnesium	1'110	120	700	Beeinflusst die Staubemissionen und das Asche-Schmelz-Verhalten (negativ)

Tabelle 3 Ergebnisse Spuren-Element-Analyse

Abbildung 4 Element Konzentrationen in natürlichem und Abfall-Holz [8]. Als Balken eingezeichnet sind die gemessenen Werte der Pferdemit-Pellets. Charge A21 █ Charge A01 █<sup>5</sup> Referenz aus ISO 17225



### 2.2.3 Physikalische Parameter

Bez.	Parameter	A21	Holz	Stroh	Bemerkung
D	Dimension der Pellets	D08-D10	D06		(Durchmesser, Länge)
BD <sub>feu</sub>	Schüttdichte in kg/m <sup>3</sup>	392	> 600		(bulk density)
FA	Feingut-Anteil	0.13	< 1.0		
MF	Mechanische Festigkeit (Abrieb)	98.5	> 97.5		
T <sub>AE</sub>	Asche-Erweichungs-Temperaturen				
DT	gerechnet	1137	1187		Erweichungstemperatur
DT	gemessen	1080	1420	998 <sup>6</sup>	Erweichungstemperatur
FT	gerechnet	1329	1379		Fliesstemperatur
FT	gemessen	1260	1460	1 302 <sup>7</sup>	Fliesstemperatur

Tabelle 4 Ergebnisse der Analyse Physikalische Parameter für Pellets inkl. Referenzen

Die Herleitung der gerechneten Erweichungstemperaturen ist im Anhang in Kapitel 5.1 gezeigt.

### 2.2.4 TGA-Analysen

Die beiden TGA-Analysen in den nachfolgenden Bildern zeigen für Holzpellets und Pferdemistpellets jeweils eine Analyse unter Stickstoff (N<sub>2</sub>), unter Sauerstoff (bzw. Luft) O<sub>2</sub> und unter N<sub>2</sub> bis 600 °C und anschliessend O<sub>2</sub> bis 900 °C. Damit können der Wassergehalt, der flüchtige und der brennbare Anteil sowie der Aschegehalt der Brennstoffe bestimmt werden.

Auf den ersten Blick sieht der Wassergehalt und das Pyrolyse- und Vergasungs-Verhalten der beiden Brennstoffe ziemlich ähnlich aus. Die ersten flüchtigen Anteile werden aber bei den Pferdemistpellets schon bei erheblich tieferen Temperaturen abgegeben (140 °C anstelle von 220 °C). Ebenso ist der Aschegehalt bei den Pferdemist-Pellets erheblich grösser.

<sup>6</sup> Werte aus Kaltschmitt [10] s. 360

<sup>7</sup> Werte aus Kaltschmitt [10] s. 360

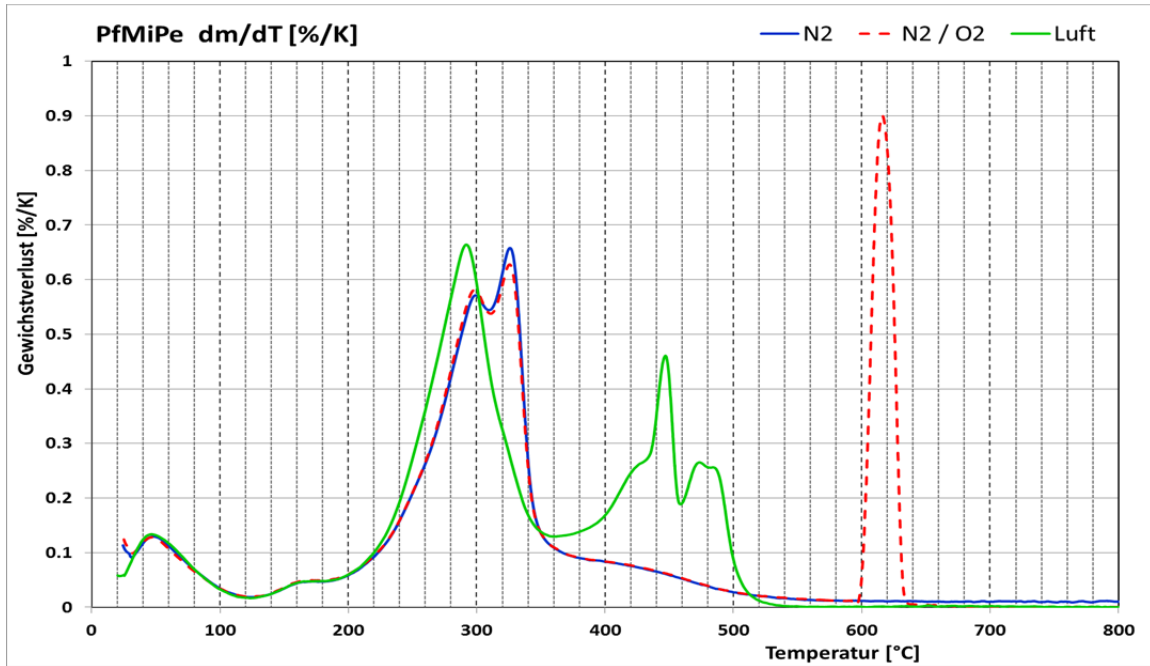


Abbildung 5 TGA Analyse von Pferdemit-Pellets

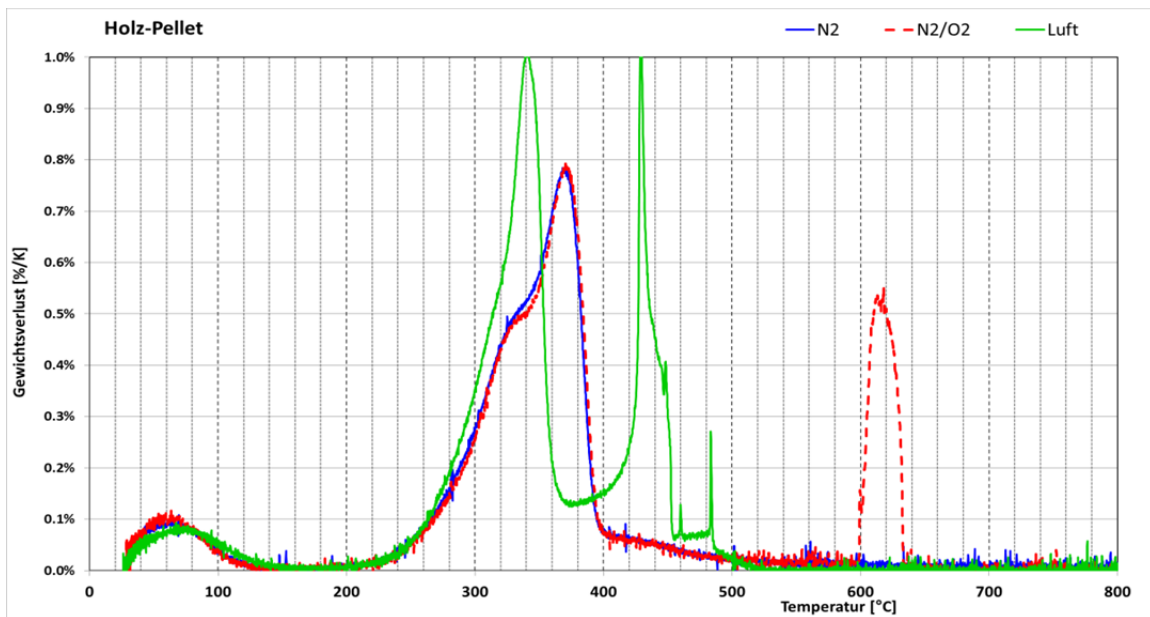


Abbildung 6 TGA-Analyse von Holz-Pellets (zum Vergleich)

Brennstoff	Wassergehalt	Flüchtiger Anteil	Brennbares	Aschegehalt
Holz	7.5 %	75.5 %	92.0 %	0.5 %
Pferdemist	9.1 %	63.0 %	81.7 %	9.2 %

Tabelle 5 Vergleich der Ergebnisse von Holz und Pferdemit



## 2.3 RFA-Analyse

Die RFA-Messungen wurden hauptsächlich zur Ursachen-Analyse im Bereich der Schwermetalle eingesetzt. Dabei musste zuerst die Messapparatur richtig verstanden werden, denn sie bietet verschiedene Messmöglichkeiten für Oberflächen, Pulver und feste Proben. Aus diesem Grund sind die Messungen untereinander nicht immer vergleichbar. Die externe Analyse der Spuren-Elemente bietet eine Möglichkeit zur Kalibrierung der RFA-Messung.

### 2.3.1 Zink

Die ersten Messungen der Pferdemist-Pellets haben einen Zinkgehalt von 100 – 200 mg/kg Brennstoff ergeben. Als mögliche Ursache wurde zuerst ein Abtrag von Zink aus der Oberfläche der Produktions-Anlage, die eventuell feuerverzinkte Bestandteile aufwies, erwogen. Allfälliges Chlor im Mist könnte z.B. Zinkchlorid bilden und damit die Verseuchung des Brennstoffes mit Zink verursachen. Um diese erste These zu bestätigen, wurden die Eingangsmaterialien beim Pelletieren ebenfalls kontrolliert und dabei zeigte sich, dass der Pferdemist selber schon sehr hohe Zink-Konzentrationen aufwies. Sehr schnell konnte das Zusatzfutter als Ursache ermittelt werden. Einerseits zeigte der Mist von Pferden ohne Zink-haltiges Zusatzfutter wesentlich tiefere Werte und andererseits konnten entsprechende Spezifikationen des Zusatzfutters gefunden werden.

XRF-Messung der Zinkgehalte von Futtermittel, Mist, Binder und Pellets

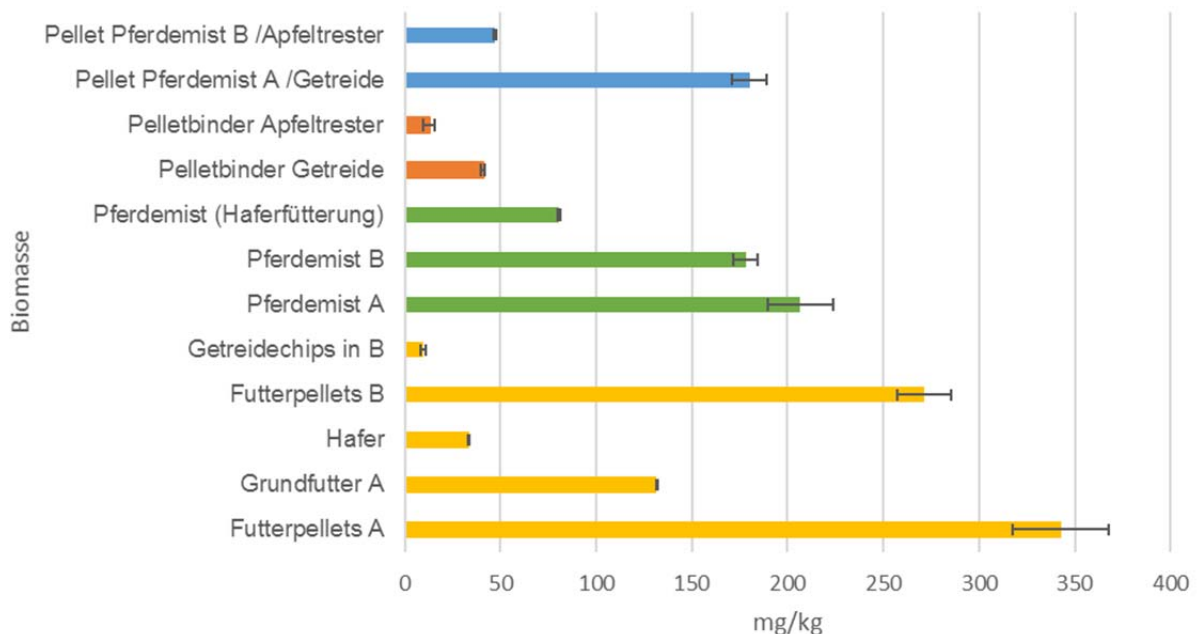


Abbildung 7 Zinkgehalte von Pellets und Rohstoffen

Zink ist ein wichtiges Stoffwechselprodukt kann aber im Übermass für die Umwelt und für den Menschen schädlich sein. Unter "Power Food" werden Zinkpräparate hauptsächlich für Sportler angeboten. Leider findet sich keine exakte Angabe über die Zink-Konzentration im Präparat. Laut Prof. Heinrich Hofmann, EPFL ist Zink-Oxid nur in kleinen Konzentrationen wasserlöslich und daher nicht toxisch (siehe 20 NPC ETH 2016). Zinkchlorid und andere Zinkverbindungen hingegen sind sehr gut wasserlöslich und können als Feinstaub bei der Verbrennung frei werden. Bekannt ist insbesondere die Zink-Verseuchung von Gewässern durch Industrieabwasser, die seit 1970 durch neue Umweltgesetze jedoch stetig zurückgegangen ist. Das Zink im Wasser kann sich in der Folge in der Nahrungskette anreichern. Hierbei spielt jedoch auch die Konfiguration, in der Zink vorliegt und in der Folge die Bioverfügbarkeit eine wichtige Rolle. Es gilt auch zu beachten, dass in Baumrinde von



Nadelbäumen typische Werte von 70 - 200 mg/kg vorkommen. Siehe dazu EN 14961-1, bzw. ISO 17225-1. Bei Einhaltung der Staubgrenzwerte ist mit vergleichsweise (Abtrag Oberflächen, Industrie) wenig Zinkemissionen bei der Verbrennung zu rechnen und die Emissionsgrenzwerte (1-10 mg mg/Nm<sup>3</sup> @13%O<sub>2</sub>) können problemlos eingehalten werden. Bei Zinkkonzentrationen in den Staube-missionen von ca. 1.5 m-% entstehen nur ca. 0.3 mg/Nm<sup>3</sup> @13%O<sub>2</sub> Zinkemissionen. Deshalb schlagen wir eine Erhöhung des zulässigen Brennstoff-Zinkgehaltes von 100 auf 200 mg/kg vor. Abbildung 8 skizziert die Kaskadennutzung von Pferdemist mittels Verbrennung und nachträglicher stofflicher Verwertung der Aschen und wie das Zink dabei transferiert wird.

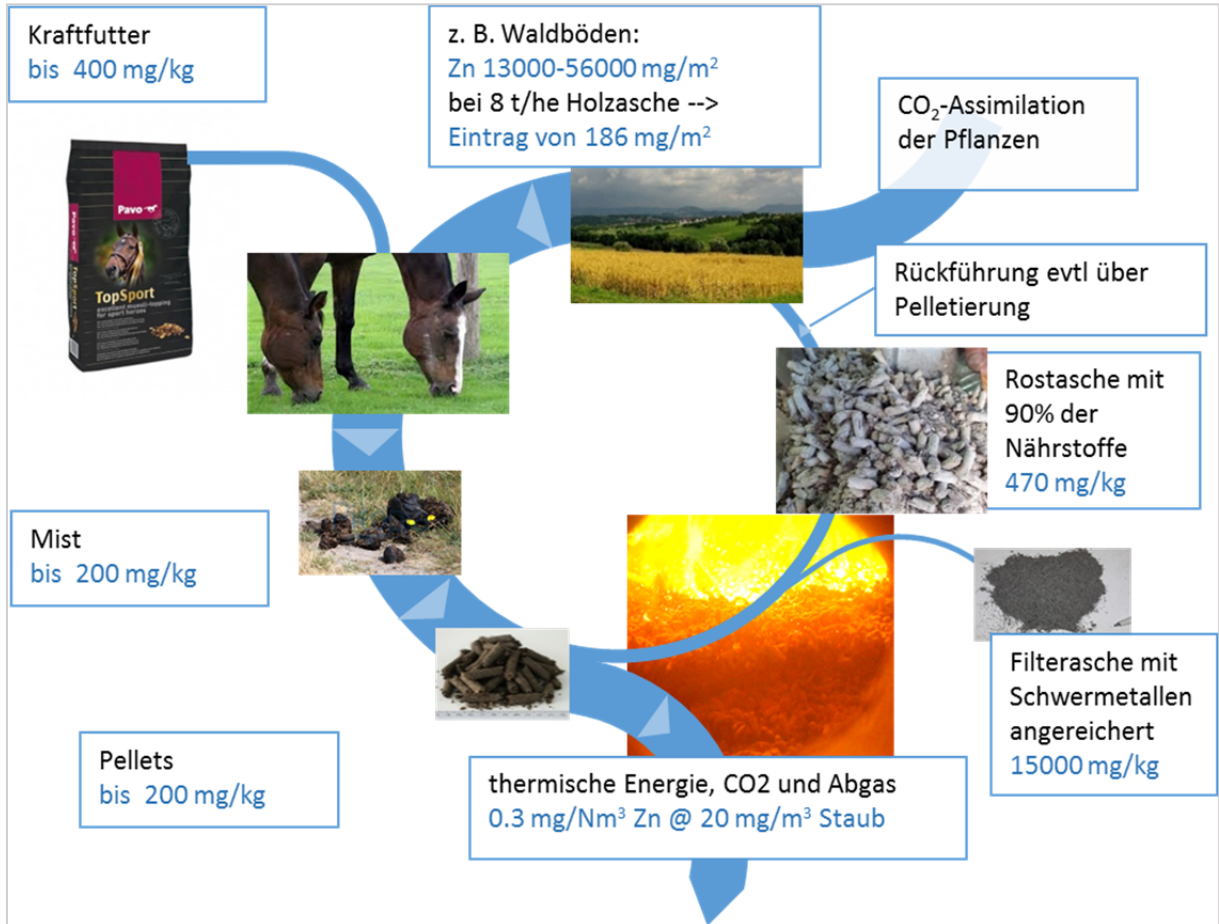


Abbildung 8: Zinkkreislauf bei Kaskaden-Nutzung von Pferdemist

Die Zink-Konzentrationen von Futter, Mist, und Pellets und Aschefractionen nach der Verbrennung konnten mittels RFA ermittelt werden und beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die Trockenmasse. Die Messwerte ermöglichten eine Massenbilanz über die Prozesse Pelletierung und Verbrennung.

Das überschüssige Zink aus dem Futter wird von den Pferden ausgeschieden. Die Konzentration in den Pellets hängt vom Anteil Einstreu und bei der Pelletierung eingemischter Zusatzbiomasse ab. Das Zink reichert sich in den feinen Aschefractionen an. Mittels Pelletierung der Asche können nachteilige Effekte auf die Böden minimiert und die Handhabung verbessert werden. Der Eintrag von Zink in die Waldböden über den Austrag von Holz-asche ist gemäss BAfU-Studie gering im Vergleich zur Bodenbelastung. Der Austrag muss ganzheitlich geprüft und an die Böden angepasst werden. Die Böden sind auf pH- und Schwermetalle zu untersuchen, um die Freisetzung von Schwermetallen ins Grundwasser zu verhindern (Release von gebundenen Schwermetallen durch basische Wirkung der Asche).



### 2.3.2 Schwermetall in der Asche

Bereits in früheren Messungen z.B. von Obernberger [12] zeigt sich, dass sich die Schwermetalle hauptsächlich im Feinstaub befinden. Vergleicht man die verschiedenen Aschefractionen Rostasche, Flugasche und Filterasche, so zeigt sich in allen Messungen, auch den eigenen (durch Hr. Lohberger), ein klares Bild. Je feiner die Asche, umso mehr Schwermetalle insbesondere Zink enthält sie. In der Filter-Asche bleiben über 50 % des Zinks, in der Flug- und Filter-Asche zusammen 80 – 90 %.

Vermutlich bilden die Metalloxide Kondensationskeime für die Koagulation des Feinstaubes. Diese These wird auch durch Vorträge an der Nanopartikel-Konferenz Zürich 2016 [13] gestützt. Zudem haben die Messungen des Bayerischen Landesamt für Umwelt (BLAfU) [14] (siehe Abbildung 9) im Jahr 1998 bereits gezeigt, dass mit dem Abscheiden von Staub durch einen Elektrostatischen Partikelabscheider (ESP) der Schwermetallgehalt im Abgas ebenfalls im gleichen Masse sinkt. Damit ist auch klar, dass sich die Schwermetalle im Staub befinden und sich elektrisch beladen und abscheiden lassen.

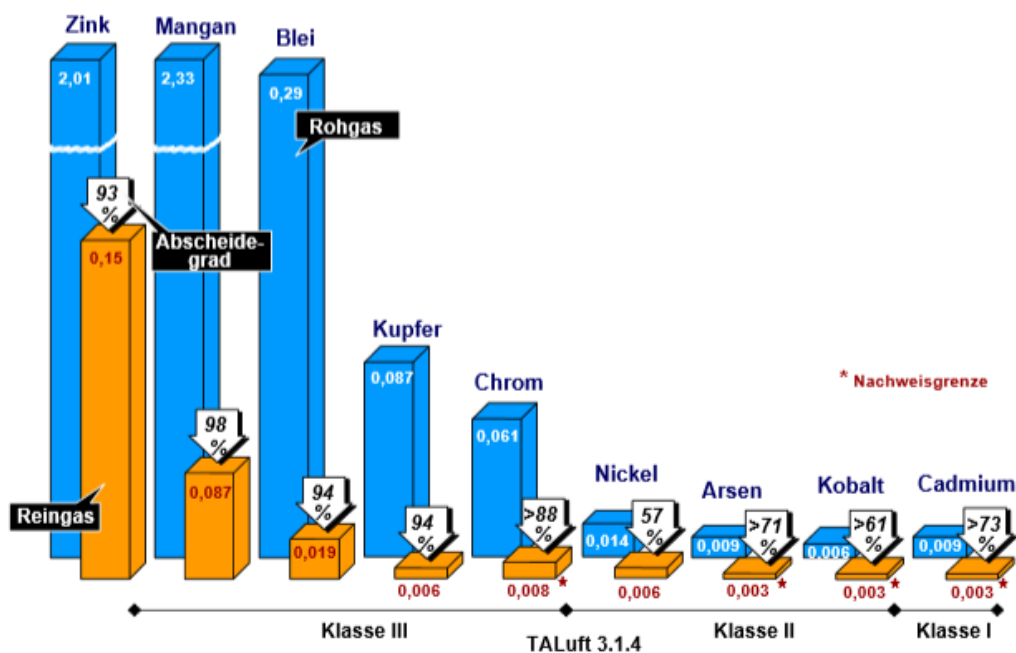


Abbildung 9 Abscheidewirkung der Abgasreinigung bei Schwermetallen [14]

Die Aschefractionen von den Verbrennungsversuchen mit Pferdemitpellets wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht (Abbildung 10). Dabei bestätigte sich der Effekt der Anreicherung der Schwermetalle in der Feinstflugasche, der bereits bei einer Waldholzschnitzelverbrennung festgestellt wurde [29]. Der Effekt der Schwermetallanreicherung in der Filterasche wird durch den hohen Chlorgehalt im Pferdemit zusätzlich verstärkt. Dies bestätigt auch die hohe Ascheeinbindung von Zink in der Filterasche chlorreicher Altholzverbrennungen in Abbildung 11. Das Zink im Altholz könnte von verzinkten Nägeln und dergleichen stammen.

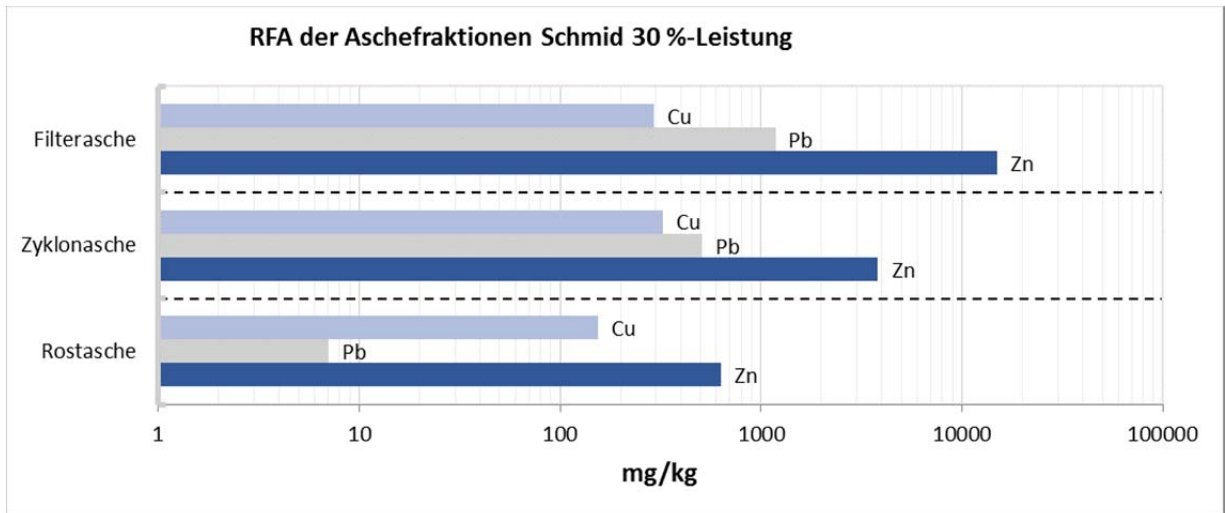


Abbildung 10: RFA der Aschefraktionen der Verbrennungsversuche bei Schmid mit Pferdemitpellets A21

Eine gemeinsame Deponierung aller drei Asche-Fraktionen, wie sie heute meist praktiziert wird, ist auf Grund dieser Messungen nicht sinnvoll. Die Rostasche, welche den Hauptteil der Asche ausmacht, müsste wegen ihrem niedrigen Schwermetallgehalt nicht auf eine Reaktordeponie. Sie könnte sogar zum Düngen und damit zur Rückführung auf das Feld oder in den Wald genutzt werden. Damit könnte man den Hauptanteil der Asche in einem Kreislauf wieder dem Boden zurückführen und gleichzeitig den Metallanteil in landwirtschaftlich genutzten Böden reduzieren. Die Filterasche enthält so viele Metalle (im %-Bereich), dass eine Extraktion derselben wirtschaftlich sein könnte und somit eine getrennte Weiterverarbeitung ökologisch wie ökonomisch Sinn macht. Damit könnten das Verbrennen von Pferdemit und die gezielte und getrennte Verwendung von Rostasche für die Düngung und Flug- und Filterasche für die Deponie oder die Metallrückgewinnung eine erhebliche Entlastung der Böden mit Schwermetallen und somit einen Vorteil für die Landwirtschaft und die Natur bringen. Die grosstechnische Umsetzung der Schwermetallrückgewinnung (FLUREC) wurde im Zuge der Prozesstechnikerneuerung an der KEBAG AG Zuchwil installiert und im Jahr 2011 in Betrieb genommen [15].

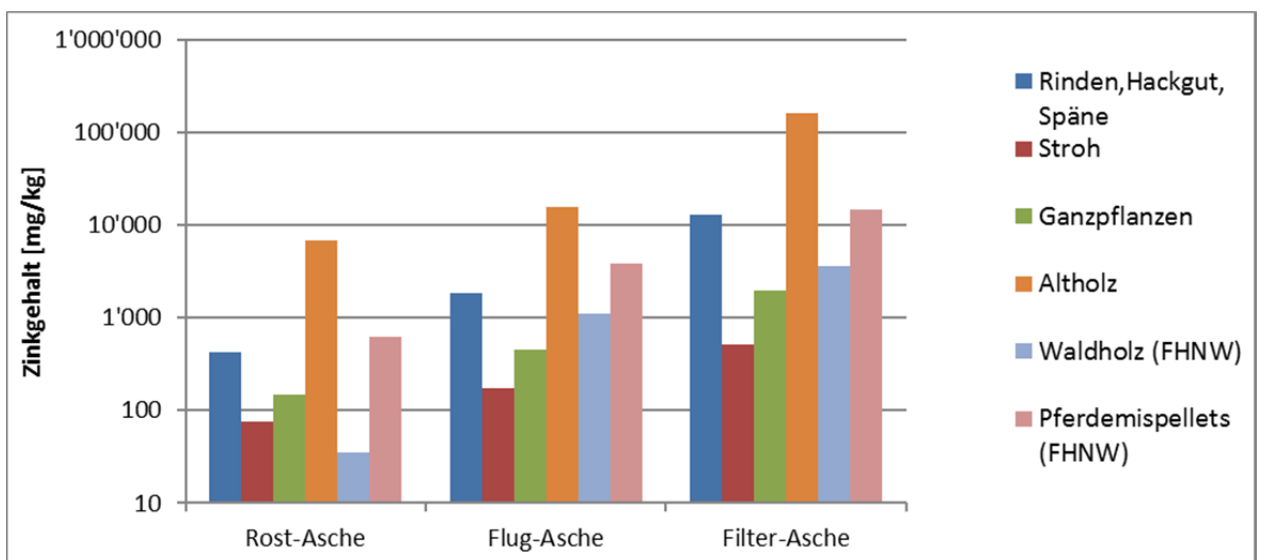


Abbildung 11 Zink-Gehalt von Aschen (Quelle Daten Obernberger 1997 [12])



### 2.3.3 Aerosolbildner

In Abbildung 12 ist klar erkennbar, wie sich die aerosolbildenden Elemente Kalium (K), Chlor (Cl) und Schwefel (S) in der feinsten Aschefraktion anreichern. Die Konzentration von Silizium (Si) und Phosphor (P) hingegen nimmt in Richtung feinere Aschefraktionen ab. Die hohe Konzentration von Calcium (Ca) in der Zyklonasche fällt auf. Natrium (Na) kann mit der verwendeten RFA nicht gemessen werden, ist aber gemäss Literaturrecherchen in unerheblichen Konzentrationen enthalten.

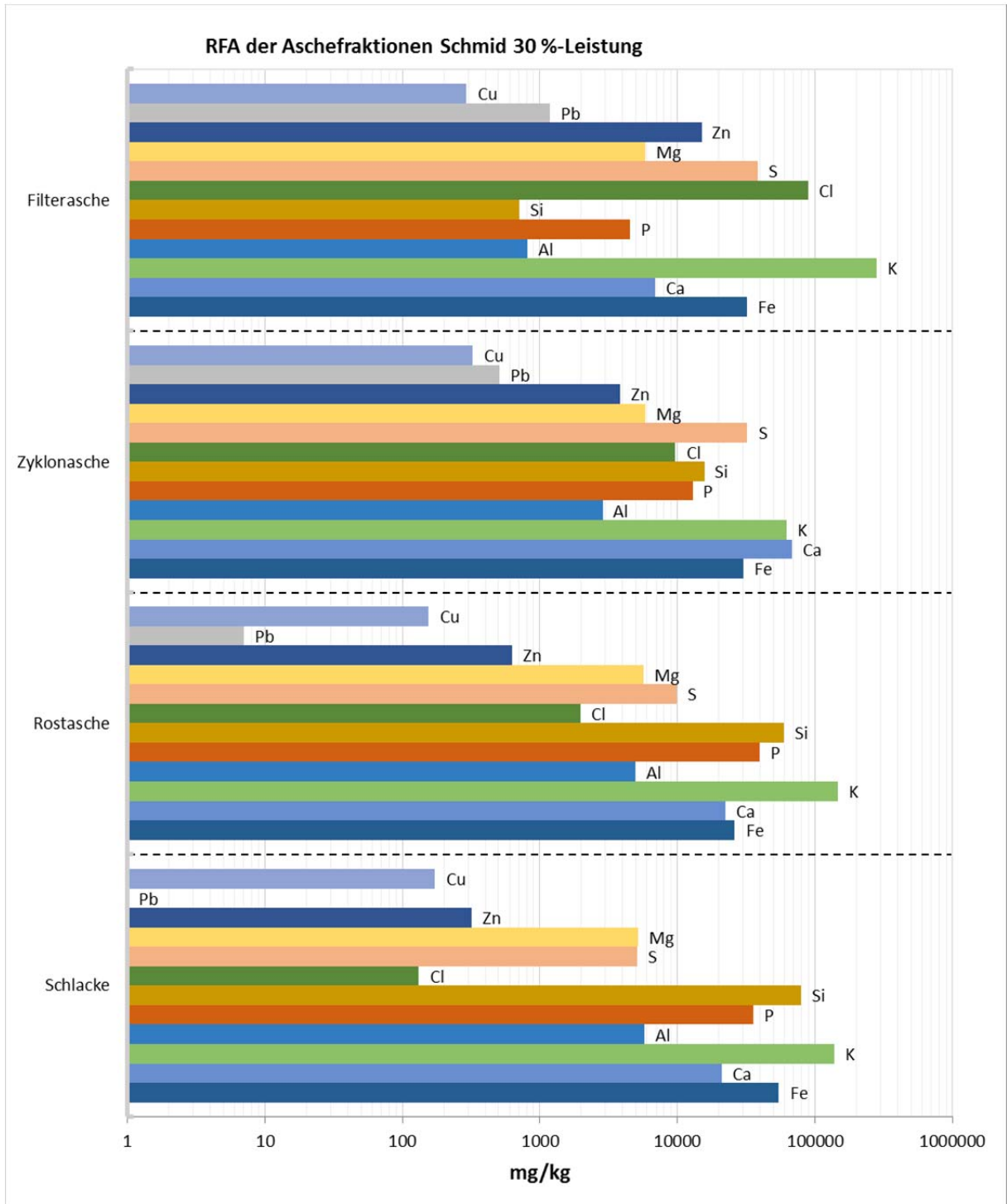


Abbildung 12: Weitere Metalle und Spurenelemente der Aschefraktionen aus den Verbrennungsversuchen

Der hohe Kalium-Gehalt im Pferdemit-Ascheanteil wirkt sich ähnlich wie bei Stroh- und Halmgutbrennstoffen negativ auf das Ascheerweichungsverhalten aus. Gemäss Oberberger et al.



[12] ist eine gute lineare Korrelation zwischen dem Cl/Si-Verhältnis und der Freisetzung von K erkennbar, dem wichtigsten Aerosolbildner bei halmgutartigen Brennstoffen. Trotz dem hohen Cl-Gehalt im Pferdemitbrennstoff werden dank dem hohen Si-Gehalt viele Aerosolbildner in den groben Aschefractionen eingebunden. Dies wirkt der Staubfreisetzung und der Anreicherung an Schwermetallen in den feinen Aschefractionen entgegen. Infolge der tieferen Werte für das Cl/Si- und das K/Si-Verhältnis (Tabelle 6), wird bei A21 nur 30 % des Kaliums im Brennstoff freigesetzt und bei Holz ca. 50 %. Doch mit dem zwanzigfachen K-Gehalt setzt A21 dennoch viel mehr Staub frei als Holz. Deshalb würde sich die Zugabe von Kaolin  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  bei der Pelletierung für diese Kaliumreichen Brennstoffe besonders lohnen. So könnte nicht nur die Staubproduktion vermindert werden. Die Bindung von K in Silikaten würde gemäss verschiedenen Studien ausserdem den Ascheschmelzpunkt erhöhen [31].

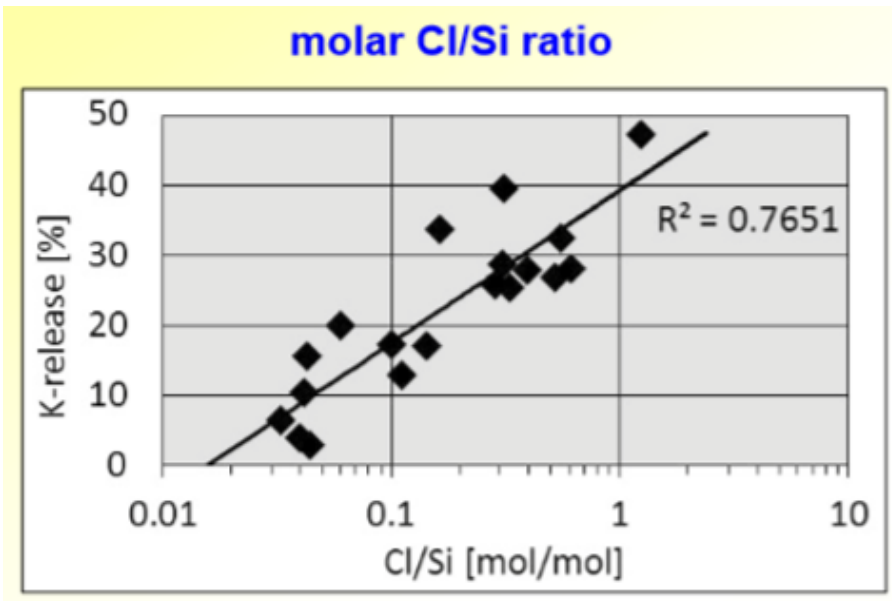


Abbildung 13: Einfluss des Cl/Si-Verhältnisses auf die K-Freisetzung [30]

Parameter	Wert (A21)	Wert (Holz)	Einheit
Chlor	0.05	0.0031	[mol/ kg Brennstoff trocken]
Silizium	0.18	0.0010	[mol/ kg Brennstoff trocken]
Kalium	0.28	0.015	[ppm im Brennstoff]
Cl/Si	0.28	3.03	-
K/Si	1.53	14.82	-

Tabelle 6: Cl/Si-Verhältnis im Brennstoff-Ascheanteil als Indikator für die prozentuale K-Freisetzung

## 2.4 Spezifikation des Brennstoffes

Aufgrund der Messergebnisse aus Phase 2 kann folgende Spezifikation des Brennstoffes nach ISO 17225-6 vorgenommen werden. Dabei wurde eine Klasse C eingeführt für nicht-industrielle Anwendung (häuslicher Gebrauch) und eine Klasse D für die industrielle Verwendung. Es handelt sich jeweils um einen Vorschlag.



Phasen 2 und 3

Eigenschaftsklasse, Bestimmungsverfahren	Einheit	B	C	D
Herkunft und Quelle (a), EN 14961-1:2010, Tabelle 1		2 Halmgutartige Biomasse 3 Biomasse von Früchten 4 Definierte und undefinierte Mischungen	<b>Definierte Mischungen (Pferdemist) für nicht-industrielle Anwendung</b>	<b>Definierte Mischungen (Pferdemist) für industrielle Verwendung</b>
Durchmesser D (b) und Länge L (c) EN 16127 siehe Bild 1	mm	D06 bis D25, D ± 1; 3,15 ≤ L ≤ 40 (von D06 bis D10) 3,15 ≤ L ≤ 50 (von D12 bis D25)	D10 bis D20, D ± 1; 3,15 ≤ L ≤ 50	D10 bis D20, D ± 1; 3,15 ≤ L ≤ 50
Wassergehalt, M, EN 14774-1, EN 14774-2	im Anlieferungszustand, m-%	M15 ≤ 15	M15 ≤ 15	M15 ≤ 15
Aschegehalt, A, EN 14775	m-% wasserfrei	A10 ≤ 10	A15 ≤ 15	A15 ≤ 15
Mechanische Festigkeit, DU, EN 15210-1	im Anlieferungszustand, m-%	DU96.0 ≥ 96,0	DU97.5 ≥ 97,5	DU97.5 ≥ 97,5
Feingut am Werkstor beim Transport von Schüttgut (zum Zeitpunkt der Verladung) und in kleinen Säcken, bis zu 20 kg, und großen Säcken (zum Zeitpunkt des Abpackens oder bei der Lieferung an den Endverbraucher), F, EN 15210-1 (Handsiebung)	im Anlieferungszustand, m-%	F3.0 ≤ 3,0	F2.0 ≤ 2,0	F2.0 ≤ 2,0
Additive (d)	m-% wasserfrei	Art und Menge sind anzugeben	Art und Menge sind anzugeben	Art und Menge sind anzugeben
Heizwert im Anlieferungszustand, Q, EN 14918	MJ/kg or kWh/kg	Q13.2 ≥ 13,2 oder Q3.7 ≥ 3,7	Q14.1 ≥ 14,1 oder Q3.9 ≥ 3,9	Q14.1 ≥ 14,1 oder Q3.9 ≥ 3,9
Brennwert angeliefert				
Heizwert wasserfrei				
Schüttdichte, BD, EN 15103	im Anlieferungszustand, kg/m <sup>3</sup>	BD600 ≥ 600	BD400 ≥ 400	BD300 ≥ 300
Kohlenstoff				
Wasserstoff				
Sauerstoff				
Stickstoff, N, EN 15104	m-% wasserfrei	N2.0 ≤ 2,0	N2.5 ≤ 2,5	N2.5 ≤ 2,5
Schwefel, S, EN 15289	m-% wasserfrei	S0.20 ≤ 0,20	S0.20 ≤ 0,20	S0.20 ≤ 0,20
Chlor, Cl, EN 15289	m-% wasserfrei	Cl0.30 ≤ 0,30	Cl0.30 ≤ 0,30	Cl0.30 ≤ 0,30
Arsen, As, EN 15297	mg/kg wasserfrei	≤ 1	≤ 1	≤ 2
Cadmium, Cd, EN 15297	mg/kg wasserfrei	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 1
Chrom, Cr, EN 15297	mg/kg wasserfrei	≤ 50	≤ 50	≤ 50
Kupfer, Cu, EN 15297	mg/kg wasserfrei	≤ 20	≤ 20	≤ 20
Blei, Pb, EN 15297	mg/kg wasserfrei	≤ 10	≤ 10	≤ 20
Quecksilber, Hg, EN 15297	mg/kg wasserfrei	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
Nickel, Ni, EN 15297	mg/kg wasserfrei	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Zink, Zn, EN 15297	mg/kg wasserfrei	≤ 100	≤ 100	≤ 200
Asche-Schmelzverhalten, prEN 15370 °C Sollte angegeben werden				

Tabelle 7 Vorschlag einer Spezifikation nach ISO 17225-6

Es ist zu beachten, dass Werte wie Chlor, Schwefel, Stickstoff oder Aschegehalt „frei“ spezifiziert werden können. Es gibt für diese Grössen keine Grenzwerte. Die Feuerung muss aber für diese Werte bzw. diesen Brennstoff spezifiziert bzw. geeignet sein.

## 2.5 Interpretation und Diskussion zu Phase 2

Die Interpretation der Analysewerte erfolgt auf Grund von Kennzahlen und bisherigen Erfahrungen, wie sie z.B. von Prof. Obernberger [12] und [16] oder dem DBFZ veröffentlicht sind.



## 2.5.1 Haupt-Elemente

Die Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff liegen in einem normalen Rahmen von fester Biomasse (Holz). Sie bestimmen (neben Wassergehalt und Aschegehalt) hauptsächlich den wasserfreien Heizwert, der laut Analyse nicht wesentlich niedriger ist als derjenige von Holz.

## 2.5.2 Schwefel

Der Schwefelgehalt schlägt sich direkt in den SO<sub>2</sub>-Emissionen nieder. Dafür gibt es im Moment noch keine Grenzwerte. Ein Problem könnte, zusammen mit Chlor, die Heissgaskorrosion bilden, wobei der Feuerraum bei Feststoff-Feuerungen meist schamottiert ist und bei geeigneter Materialwahl vermutlich kein Problem darstellt. Und auch Nasskorrosion zusammen mit Chlor im Abscheider < 140 °C und Verschlackung im Kessel (Rücksprache mit BM)

## 2.5.3 Chlor

Elementares Chlor (Cl) ist sehr leicht flüchtig. Das im Brennstoff meist in Form von Chloriden gebundene Chlor und gehört zu den aerosolbildenden Elementen, da die Chloride bei der Verbrennung mit Metallen zu leichtflüchtigen Verbindungen reagieren. Chlor ist deswegen auch ein «Treiber» für die Anreicherung der Schwermetalle in der Filterasche. Ausserdem führt das Cl im Brennstoff zu Chlorwasserstoff-Emissionen und trägt zur Entstehung von hochgiftigen PCDD/PCDF (Polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane) bei.

Die Bildungsmechanismen der PCDD/F sind insbesondere von folgenden Faktoren abhängig:

- Chlorgehalt im Brennstoff
- Kupfergehalt im Brennstoff (Katalysator für de-Novo-Synthese)
- Ausbrandqualität von Gasen **und** Feststoff
  - Gasförmige Kohlenwasserstoffe (insbesondere zyklische Aromaten)
  - Zusammensetzung/Kohlenstoffgehalt in Flugasche (Staub) und Ascherückstände in den Abkühlungszonen (Memory Effekte)
- Temperatur, Verweilzeit und O<sub>2</sub>-Gehalt der Abgase

Einzelne Korrelationen und Trends dieser Faktoren sind zwar erkennbar (siehe Anhang 5.1.2.3), die einzelnen Faktoren lassen jedoch keine Voraussage der PCDD/F-Emissionen zu. Die verschiedenen Bildungspfade hängen vom lokalen Zusammenspiel dieser Faktoren ab. Viele An- und Abfahrvorgänge und lange Glutphasen verringern die Ausbrandqualität und begünstigen die PCDD/F-Bildung. Deshalb sollten diese Betriebszustände bei einer PCDD/F-Messung berücksichtigt werden.

Es ist nach unserer Meinung wesentlich einfacher, den PCDD/F-Gehalt im Filterstaub zu bestimmen als im Abgas (gemäss Norm Abgaskondensation mittels sechsstündiger Extraktion). An einer Anlage kann der Filterstaub von längeren Betriebsphasen (mit unterschiedlichen Leistungen, sowie An- und Abfahr-Phasen) einfach entnommen werden. Ein quantitativ exaktes Bestimmungsverfahren des PCDD/F muss entwickelt werden. Hierbei muss eine Korrelation zwischen dem PCDD/F-Gehalt im Filterstaub und dem Gehalt im Abgas nach der Abgasreinigung gefunden werden.

Folgende Punkte sind in diesem Zusammenhang besonders hervorzuheben:

- Könnte der PCDD/F-Gehalt des Abgases aus dem PCDD/F-Gehalt der Filterasche abgeleitet werden, würde dies das Messverfahren deutlich vereinfachen und Langzeitmessungen mit verschiedensten Betriebspunkten ermöglichen.
- Der PCDD/F-Gehalt der Asche kann über die Korrelation durch den Chlorgehalt der Asche näherungsweise bestimmt werden.
- Der Einsatz eines SNCR-Katalysators reduziert die PCDD/F-Emissionen teilweise massiv.



- Allfällige ESP sollten im Temperaturbereich  $< 200\text{ °C}$  arbeiten und können die PCDD/F-Emissionen drastisch reduzieren.

Aufgrund der vermuteten genannten Zusammenhänge wird neben der PCDD/F-Messung über eine sechsstündige Abgaskondensation auch die Filterasche auf ihre elementare Zusammensetzung und auf PCDD/F untersucht.

#### 2.5.4 Stickstoff

Der 20-fach höhere Anteil von brennstoffgebundenem Stickstoff (im Vergleich zu Holz) wird zwangsläufig zu höheren  $\text{NO}_x$ -Emissionen führen. Dabei wird jedoch die Umwandlungsrate in  $\text{NO}_x$  mit höherem Stickstoffanteil kleiner (Abbildung 22), so dass nur etwa 2.5-mal höhere Emissionen erwartet werden (von 200 auf  $500\text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ ). Trotzdem müssen diese vermutlich mit einer DeNO<sub>x</sub>-Anlage auf das ursprüngliche Niveau reduziert werden, wenn der Gesamtausstoss  $> 2.5\text{ kg NO}_2/\text{h}$  beträgt, bzw. wenn die Grenzwerte der Ecodesign-Verordnung eingeführt werden.

Die Verbrennungsversuche bei der Fa. Schmid im Herbst 2010 haben  $\text{NO}_x$ -Werte von 390 – 550  $\text{mg NO}_2/\text{m}^3$  ergeben, was die Abschätzung bestätigt. Das gleiche gilt für die Messungen von z.B. Lundgren et al. [11]. Hier wurde die thermische Verwertung von Pferdemist mit Sägespänen als Einstreu in einer 250  $\text{kW}_{\text{th}}$ -Anlage untersucht und die Verwertung der Asche als Dünger näher betrachtet. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass ähnlich gute CO-Emissionswerte erreicht werden können wie bei Holz, sofern der Wassergehalt 50 % nicht überschreitet. Als problematisch nannten die Autoren einzig die  $\text{NO}_x$ -Emissionen ( $190 - 230\text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3 @13\% \text{ O}_2$ ) verursacht durch den hohen Stickstoffgehalt im Brennstoff. Man solle aber in Betracht ziehen, dass auch bei Verwendung des Pferdemistes als Dünger bei der Lagerung und beim Austrag grosse Stickstoffmengen in Form von Ammoniak freigesetzt werden. Dank niedrigen Schwermetall-Konzentrationen der Rostasche war ein Austrag im Wald gemäss den (zur Zeit der Veröffentlichung) geltenden Vorschriften in Schweden erlaubt.

#### 2.5.5 Asche-Gehalt

Der Aschegehalt des Brennstoffes ist um einen Faktor 10 bis 20 höher als bei Holz. Damit liegt er im Bereich von Altholz oder Stroh und Ganzpflanzen. Der 10- bis 20-mal höhere Asche-Anfall führt dazu, dass auch kleinere Feuerungen (falls zugelassen) mit einer automatischen Asche-Austragung ausgerüstet werden müssten, wenn der Aufwand für den Betreiber nicht zu hoch sein soll.

Mit dem höheren Aschegehalt ist zu erwarten, dass die Staubemissionen wesentlich ansteigen. Die Staubemissionen können durch eine entsprechende Feuerung, (z.B. gestuft mit Vergaser) reduziert werden. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur im Glutbett möglichst tief gehalten wird, damit die Asche-bildenden Mineralien (z.B. Kalium) nicht verdampfen und im Wärmetauscher kondensieren und damit die Asche nicht verklumpt.

Für das Letztere ist das Ascheschmelzverhalten (Schrumpfungstemperatur, Ascheerweichungspunkt und Ascheschmelzpunkt) verantwortlich, was wiederum durch verschiedene Mineralien beeinflusst wird (siehe Anhang). Aus einer vollständigen Brennstoffanalyse kann dieses abgeschätzt werden.

Dazu braucht es laut Obernberger [12] die Konzentrationen von weiteren Elementen wie Si, P, K, Ca, Mg und Al. Diese Konzentrationen lassen sich mit einer RFA-Pistole bestimmen. Siehe dazu auch Kapitel 2.3.2 und 2.3.3 und im Anhang Kapitel 5.1.

Die Berechnungen und Messungen von Eurofins zeigten, dass die Asche-Erweichungs-Temperatur gegenüber Holz ca. 250 K tiefer liegt. Eine geeignete Feuerung sollte daher tiefe Rosttemperaturen haben, was ebenfalls bei der Reduktion der Staubemissionen hilft.

Für die Reduktion der Staubemissionen sollen staubrelevante Mineralien bestimmt werden. Damit könnten eventuell geeignete Massnahmen bei der Herstellung berücksichtigt werden. In einigen Studien [31] wurde Kaolin als Binder zur Reduktion der Staub-Emissionen eingesetzt. Siehe dazu auch Kapitel 2.3.3 Brennstoff-Analysen.



Ein Biomasse-Reststoff, welcher zur Herstellung von Brennstoff verwendet werden soll, muss einer Element- und Spuren-Analyse unterzogen werden. Daraus lassen sich Spezifikationen nach der ISO 17255 erstellen und überwachen. Die durchgeführten Analysen für reine Pferdemit-Pellets zeigen einzig beim Zink Werte über dem Grenzwert für die nicht-industrielle Verwendung.

## 2.5.6 Zink

### 2.5.6.1 Ursachen-Analyse

Die weiteren Analysen haben die Ursache für die erhöhten Zinkwerte geliefert. Sie besteht einerseits in der Natur der Sache, d.h. in der Fütterung der Pferde (durch Hafer) und im speziellen durch die Zugabe von zinkhaltigem Spezialfutter. Das vom Organismus nicht benötigte Zink wird über den Dung wieder ausgeschieden. Dies führt zur kuriosen Situation, dass reiner Pferdemit die Grenzwerte der Düngeverordnung überschreitet.

### 2.5.6.2 Gegenmassnahmen

Um den Zinkgehalt des Brennstoffes zu reduzieren, kann nur „sauberer“ Pferdemit berücksichtigt werden. Dies schränkt aber gerade die Verwendung von Pferdemit aus Pferdensionen mit vielen Freizeitpferden stark ein. Eine weitere Möglichkeit besteht im Beimischen von anderer nicht zinkverseuchter Biomasse. Dies verkompliziert und verteuert eventuell die gesamte Produktion. Eine Beimischung mit vorhandenem Stroh oder Holzspänen ist tragbar. Getreideabgang oder Apfeltrester jedoch könnten auch für Futtermittel verwendet werden. Bezüglich Zink ist es fraglich, ob für den Brennstoff so strenge Grenzwerte gefordert werden müssen. Zink ist ein für Lebewesen notwendiges Mineral. Eine weitere Möglichkeit wäre die Lockerung der Grenzwerte für Zink im Brennstoff. Da sich das Zink hauptsächlich in der Flug- und Filterasche niederschlägt, also recht flüchtig ist, sollten die Emissionen des Zinks und der Gehalt in der Rostasche, wenn sie als Dünger wiederverwendet wird, eingeschränkt bleiben (400 mg/kg). Die Verbrennung von „Zink-verseuchtem“ Pferdemit ist aus Sicht der Schwermetallbelastung der Böden zu begrüssen.

## 2.6 Qualität

Die Fa. Bioburn (Florian Studer) soll ein Dokument zur Herstellung der Pellets und zum vorgesehenen Qualitäts-Management-System (QMS) liefern. Die Erfahrungen bei der Produktion und bei den Analysen der Pellets zeigen die Wichtigkeit eines einfachen QMS. Die klare Nomenklatur und Kennzeichnung der Chargen führt zu erheblich weniger Unsicherheiten in der Zuordnung der Analyseresultate zu den vorhandenen und verbrannten Pellets. In Anlehnung an die EN 15234-6 [28] schlagen wir folgende Punkte für ein QMS vor.

- 1.) Organisation mit Zuständigkeit und Verantwortlichkeit bei der Pellet-Herstellung
- 2.) Dokumentation der Verfahrensabläufe und Messvorschriften
- 3.) Festlegung der Mischung und der Typenbezeichnung oder Kennzeichnung (einfache und verständliche Nomenklatur)
- 4.) Kontrolle des Mistes des Lieferanten auf Schwermetalle <sup>1)</sup> (u.a. Zink) z.B. 1/5ch (jede 5. Charge) und Wassergehalt (1/ch) (muss vor der Verarbeitung geschehen, damit die Trocknung und die Mischung festgelegt werden kann)
- 5.) Kontrolle der Pellets auf Wassergehalt bei jeder Charge (1/ch) und auf Parameter gemäss Spezifikationsblatt (1/a/m = 1x pro Jahr und Mischung)
- 6.) Protokollierung und Kennzeichnung der gefertigten Pellets (Logbuch). Wie viele von einer bestimmten Konfiguration wurden zu welchem Zeitpunkt hergestellt. (ev. anfänglich die Verwendung bzw. den Einsatz festhalten, falls bekannt)



Der Schwermetallgehalt kann durch Proben vom Labor der Ur-Kantone oder der FHNW über Vergleichs-Spektren mit der Röntgenpistole (RFA-Spektren<sup>8</sup>) bestimmt werden. Dazu werden von jeder Charge 2 Stichproben genommen und nach 5 Chargen wird der Mittelwert dieser Stichproben bestimmt.

	Produktionsschritt	Rhythmus	Losgrösse	Messgrösse
Mist	von Lieferant	1/ch	5 Proben/ch	W
Mist	von Lieferant	1/5ch	5 x 2 Proben/ch	Zn, Fe, Cl, Ca,
Pellets	Nach Produktion	1/ch	5 x 1 Probe/ch	W
Pellets	Eurofins	1/a/m	N x 1 Probe/ch	Elemente + Spuren

Tabelle 8 Stichproben

Die ganze Problematik der Schwankungen der Rohmaterialien und der Pellet-Zusammensetzung, Verdauung der Pferde, Futter, Winter/Sommer, Ausmister, Einstreu (Verhältnis zu Mist 4 – 50 %), Binder, Auswaschen des Miststocks etc. sind zu beobachten.

## 2.7 Meilenstein 2

Der Meilenstein ist erreicht, wenn der Brennstoff Pferdemit-Pellets in mehreren Rezepturen analysiert ist, die Ursachen für allfällige Überschreitung von Grenzwerten gefunden sind und mögliche Massnahmen dagegen sowie mögliche Auswirkungen abgeschätzt sind. Damit kann ein GO für die weiteren Verbrennungsversuche an einer Anlage erteilt werden.

### Schlussfolgerung aus den Erkenntnissen von Phase 2:

Der Brennstoff ist hinreichend analysiert und basierend auf der ISO 17225-6 dokumentiert. Der kritische Parameter des Zinkgehaltes ist erkannt, die Ursachen hierfür sind bekannt und der Brennstoff lässt sich reproduzierbar herstellen, damit dieser Parameter für die nicht-industrielle Anwendung eingehalten wird.

Nachdem am 28.06.2016 in einem an der FHNW durchgeführten Go / No-Go-Review positiv über den weiteren Verlauf des Projektes entschieden wurde, wurde im August 2016 die dritte Projektphase gestartet, welche nun im Folgenden dokumentiert ist.

## 3 Inhalte der Phase 3

### 3.1 Ziele Phase 3

Aus dem Antrag: *Die beste Mischung Pferdemitpellets wird in Rücksprache mit den zuständigen Behörden versuchsweise in einer bestehenden, von Heizungsbauern zur Verfügung gestellten Feuerung, verbrannt (z.B. Schmid, Lopper, Liebi (ETA) Heizomat, Viessmann etc.). Als Vergleich werden die Werte der Typenprüfung herangezogen. Während den Verbrennungstests werden die*

<sup>8</sup> Methode im Anhang in Kapitel 5.1.1



*klassischen Emissionen und polychlorierte Dioxine gemessen. Asche und Kondensat werden für spätere Analysen aufgefangen.*

Phase 3 beinhaltet 5 Arbeitspakete (AP), die im Folgenden dokumentiert werden:

- AP 3.1: Anlage spezifizieren
- AP 3.2: Anlage und Messungen vorbereiten
- AP 3.3: Verbrennungsversuche
- AP 3.4: Emissionen messen
- AP 3.5: Analyse und Bericht

*Projektphase 3 soll mit **Meilenstein 3** abgeschlossen werden. Dieser Meilenstein gilt als erreicht, wenn alle relevanten Emissionen vorliegen und mit den geltenden Grenzwerten verglichen wurden, sowie die Auswahl für die weiteren Untersuchungen getroffen ist. Zudem liegt ein Vorschlag zur Antwort auf die Motion Lustenberger vor. Go/No-Go Entscheidung auf Grund der gemessenen Emissionen wird gefällt.*

## 3.2 Anlagenspezifikation

Aus einer Grundsatzstudie des Bayrischen Landesamtes für Umwelt [14] geht hervor, dass im Allgemeinen niedrige PCDD/F-Emissionswerte (Dioxine) der Anlagen gut mit niedrigen Staub- und CO-Emissionswerten im Einklang sind. Aus diesem Grund musste eine Feuerung gefunden werden, die sehr niedrige Prüfstands-Werte für CO und Staub aufweist. Darüber hinaus muss die Feuerung für den spezifischen Brennstoff (Schüttdichte < 400) geeignet sein. Auf dieser Grundlage wurde entschieden, die Verbrennungsversuche (auch zur PCDD/F-Messung) an einer Schmid-Anlage durchzuführen. Es wurde die im Labor der Fa. Schmid vorhandene UTSW-550-Anlage ausgewählt, da sie folgendes Betriebsverhalten aufweist:

- Veränderung der Abgastemperatur möglich
- Geeignet für grosse Asche-Menge
- Kessel-Parameter wie Taktverhältnis der Zufuhr-Schnecke, der Rostbewegung und der Entschungs-Schnecke regelbar
- Rostkühlung und Abgas-Rezirkulation gegen allfällige Verschlackung auf dem Rost
- Reinigungsintervall des Elektro-Filters regelbar

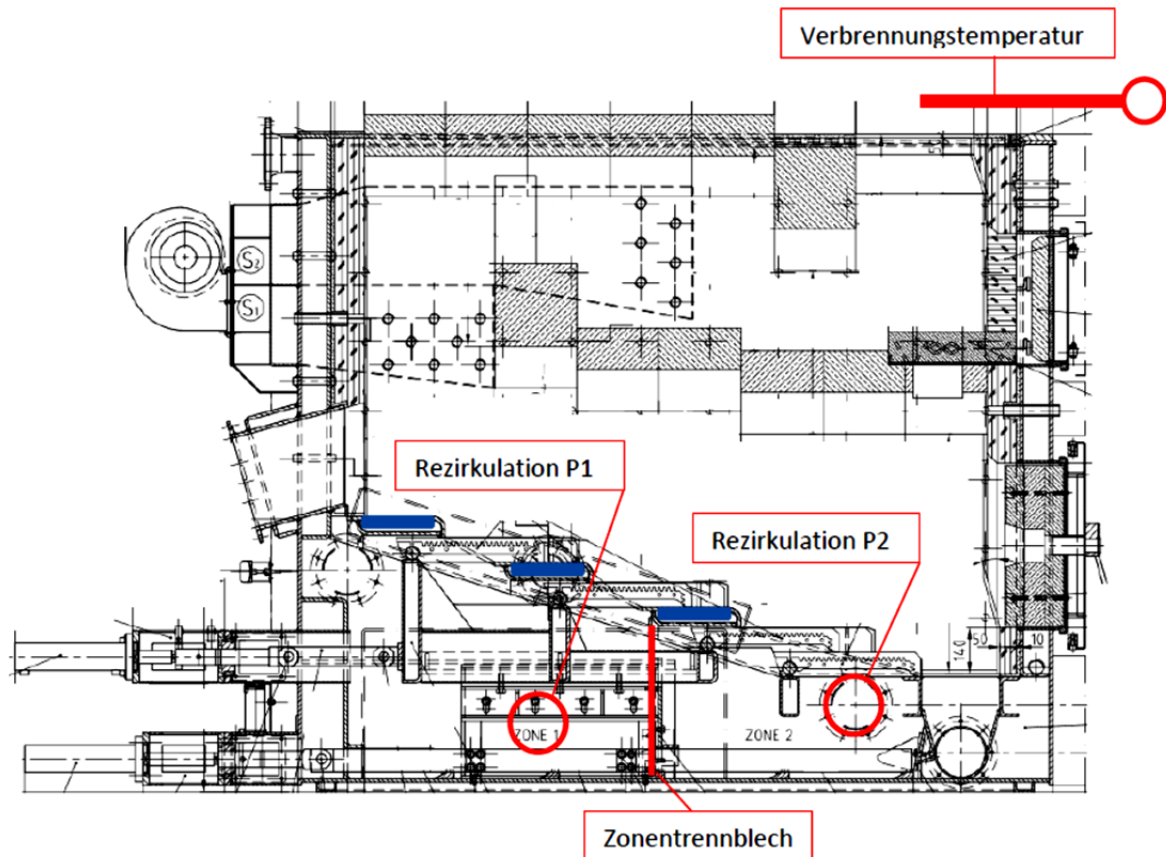


Abbildung 14: Schema der Testanlage UTSW 550 [32]

Die Testanlage Typ UTSW (550 kW thermische Nennleistung) hat eine Rostkühlung. Die Roste werden durch wassergekühlte Rostbalken (blau markiert) vor hohen Temperaturen geschützt, wodurch eine Verschlackung der Luftführung vermindert wird. Im Weiteren ist die Anlage mit einer Abgasrückführung ausgestattet. Die Abgasrückführung (Rezirkulation) fördert einen Teilstrom der Abgase wieder zurück in die Feuerung. Dadurch kann die Temperatur im Feuerraum gesenkt werden. Im Gegensatz zur Kühlung mit zusätzlicher Zuluft geschieht dies ohne Erhöhung des O<sub>2</sub>-Gehaltes im Abgas. Somit entstehen keine zusätzlichen Abgasverluste. 15 % Rezirkulationsluft reduziert die Verbrennungstemperatur um ca. 100 °C. Diese Anlage wurde auf eine Rückführmenge von ca. 25 % ausgelegt [32]. Die Regelbarkeit von Primär- und Sekundärluft und der Abgasrezirkulation ermöglicht eine gestufte Verbrennung mit gutem Feststoff- (Primärluftzone) und Gasausbrand (Sekundärluftzone)

### 3.3 Messstellenplan

Abbildung 15 zeigt den Messstellenplan grafisch.

Bei den Verbrennungsversuchen wurde am 08.09.2016 mit 30 % und am 09.09.2016 mit 85 % der Nennleistung gefahren. Es wurde eine umfassende Abgasanalyse durchgeführt. Neben den gängigen Emissionsmessungen (CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> und Staub) wurden auch PCDD/F-Messungen durchgeführt und mittels FTIR weitere Abgasbestandteile gemessen. Ausserdem wurden die Schlacke, die Rostasche, die Zyklonasche und die Filterasche für weitere Analysen gesammelt.

Die Firma Schmid hat nach dem Zyklon (Messstelle 1) die Emissionen CO und NO<sub>x</sub> und Staub gemessen.

Die FHNW hat nach dem Partikelfilter (Messstelle 2) die gängigen Emissionen gemessen und eine gravimetrische Staubmessung durchgeführt. Ausserdem wurden an dieser Messstelle mittels FTIR



weitere gasförmige Abgasbestandteile wie z.B. SO<sub>x</sub>, HCl, NH<sub>3</sub> und verschiedene Kohlenwasserstoffe gemessen.

Die Firma Eurofins hat nach dem Rauchgasgebläse (Messstelle 3) CO und NO<sub>x</sub> gemessen und die Abgasprobe für PCDD/F genommen. An den Messstellen wurden jeweils auch die Gaszustandsgrößen Druck, Temperatur, Feuchte und O<sub>2</sub>-Gehalt gemessen zwecks Normierung der Werte auf mg/Nm<sup>3</sup>.

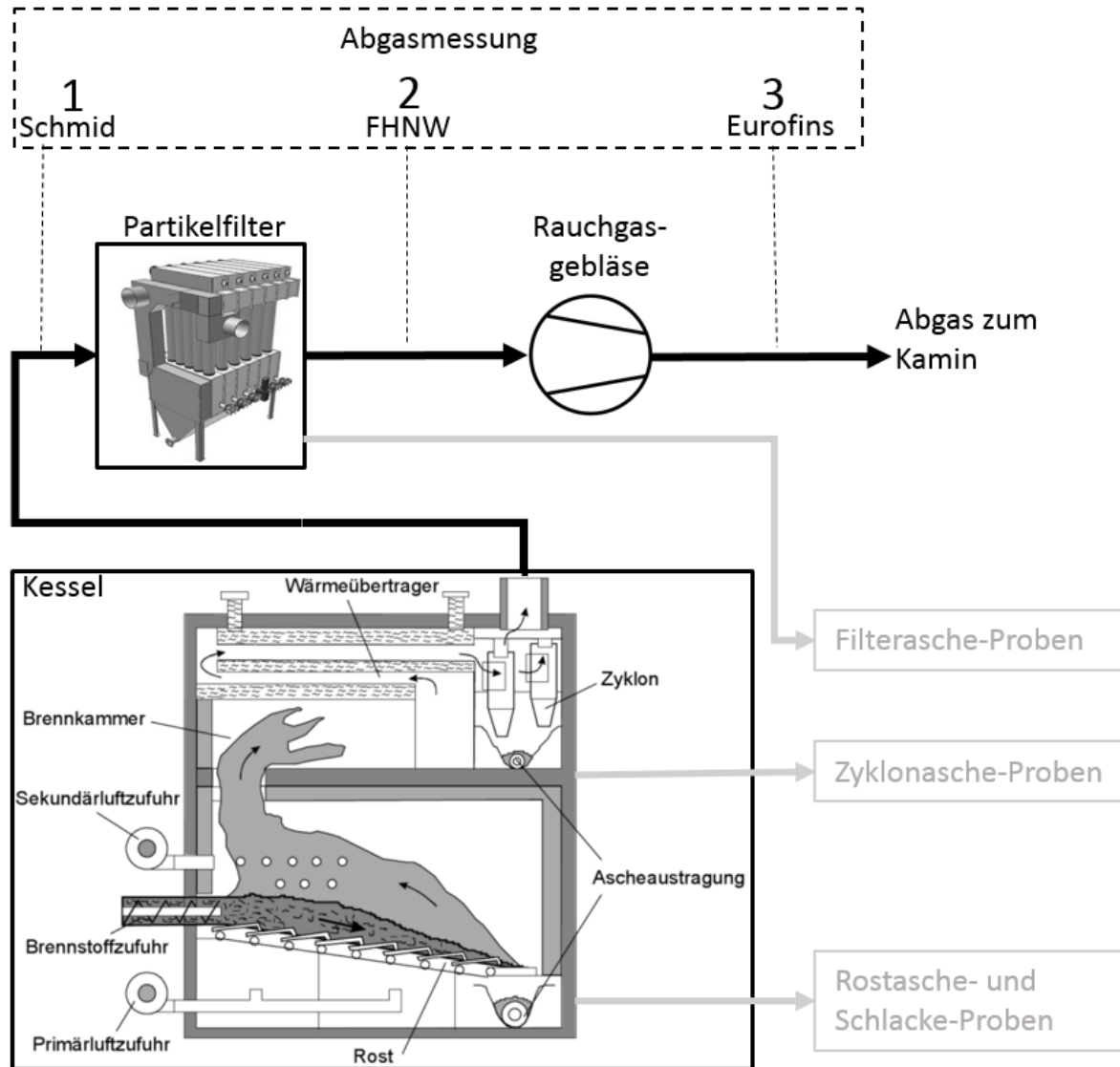


Abbildung 15: Messstellenplan der Verbrennungsversuche

Tabelle 9 zeigt, dass viele Parameter redundant gemessen wurden, wodurch die Genauigkeit erhöht und allfällige Fehlerquellen besser erkannt werden können. Leider hatte das MRU MGA5+ einen Totalausfall im Bereich der Infrarot-Küvette (Beschädigung des Messgerätes durch Schweisserarbeiten an benachbartem Prüfstand). Überdies ist die Aufzeichnung des FID-Datensignals fehlgeschlagen. Dies hat zur Folge, dass für den Gesamt-Kohlenwasserstoff (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, TOC als CH<sub>4</sub>) nur einzelne Werte (von Hand notiert) vorliegen. Mit dem FTIR wurden zwar die 40 wichtigsten C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Verbindungen einzeln gemessen. Diese Summe dieser C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> übersteigt jedoch den realen Wert (mit dem FID gemessen) um Faktor 6 aufgrund von Querempfindlichkeiten. Die Auswertung der Kohlenwasserstoff-Komponenten bedarf noch weiteren Aufwandes.



Parameter	Messstellen								
	1 Schmid		2 FHNW				3 Eurofins		
	Ecom J2KN	Wöhler SM96	MRU MGA 5+	FTIR	Wöhler SM96	FID	PG350 SRM	Eigenbau nach EN 1948-1	div.
O <sub>2</sub>	x	x	x		x		x		
NO <sub>x</sub>	x		x	x			x		
CO <sub>2</sub>	cal		x	x			x		
CO	x		Ausfall	x			x		
SO <sub>x</sub>				x			x		
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>			Ausfall	einzelne		Aufzeichnung fehlt			
HCl				x					
NH <sub>3</sub>				x					
Staub		x			x				
PCDD/F PAK								x	
T	x			x				x	x
W				x					x
v Gas									x
Eta	berechnet (cal)								

Tabelle 9: Messparameter und verwendetet Geräte



Abbildung 16: Messgerätschaft der FHNW an Messstelle 2 auf dem Kessel mit FID (1) inkl. H<sub>2</sub>-Flasche (2), MRU (3) und FTIR (4)



Abbildung 17: Probenahme für die PCDD/F-Messung durch Eurofins mit wassergekühlter Titan-Entnahmesonde (1), Waschflasche (2) und XAD-Filter (3)



## 3.4 Durchgeführte Messungen und Ergebnisse

### 3.4.1 Kessel- und Brennstoffparameter

	1. Messung 30%	2. Messung 85%	Bemerkung
Datum	08.09.2016	09.09.2016	
Starzeitpunkt	12:28	08:27	
Ende	16:07	13:28	
Messdauer	03:39	05:01	
Leistung [%]	30	85	
Leistung [kW]	165	467.5	
Einschub [Hz]	27	44	Entspricht Hackschnitzel
Abgas_Rezi [Hz]	23	27	Nur Primärzone
Feuerraumtemp. [°C]	655	743	Regelgrösse für Leistung
Abbrandrate [kg/h]	39.6	112.2	
T-Abgas vor ESP [°C]	141	165	
O <sub>2</sub> [%] vor ESP	10.05	9.52	
λ vor ESP	1.9	1.84	
T-Abgas nach ESP	70	75	
O <sub>2</sub> [%] nach ESP	14.93	15.15	
λ nach ESP	3.5	3.63	
Falschluff	82 %	98 %	Bezogen auf das Kessel-Abgasvolumen

Tabelle 10: Kesselparameter und wesentliche Abgasparameter

### 3.4.2 Kontinuierliche Messung

Abbildung 18 zeigt zwei Beispiele der kontinuierlichen Messungen am 08.09.2016 bei 30 % der Kessel-Nennleistung. Die verschiedenen Messgeräte an den drei Messstellen zeigen den gleichen und relativ gleichmässigen Verlauf. Zur Veranschaulichung sind die halbstündigen Staub-Probenahme-Intervalle der FHNW-Staubmessung abgebildet. Über diese Halbstunden-Intervalle wurden alle Emissionswerte gemittelt. Durch die redundante Messung der Abgasparameter führten Ausfälle einzelner Geräte (z.B. Schmid 14:35 Uhr, FTIR vor 13:45 Uhr) nicht zu Datenlücken.

Schmid hat an der Messstelle 1 keine Verdünnung der Abgase mit Luft, was am niedrigeren O<sub>2</sub>-Wert und am erhöhten NO<sub>x</sub>-Emissionswert erkennbar ist. Durch die Normierung auf mg/Nm<sup>3</sup> bei 13 % O<sub>2</sub> reduziert sich dieser Unterschied zwischen den Messstellen bei fast allen Emissionswerten. Bis auf die niedrigen CO-Messungen sind die Abweichungen im Bereich von 10 % des Messwertes. Mittels eines zusätzlichen konstanten Normierungsfaktors von 1.4 wurde die FTIR-Daten korrigiert. Der Faktor wurde aus der Abweichung der FTIR-Messwerte (CO<sub>2</sub> und CO) von den realen Werten berechnet. Dieser Faktor wurde in der Folge auch für alle weiteren Messresultate des FTIR-Messgerätes wie beispielsweise HCl, NH<sub>3</sub> und verschiedene Kohlenwasserstoffe angewendet. Weitere zeitliche Verläufe der hauptsächlichen Emissionen und die restlichen Resultate sind im Anhang in Kapitel 0. zu finden.

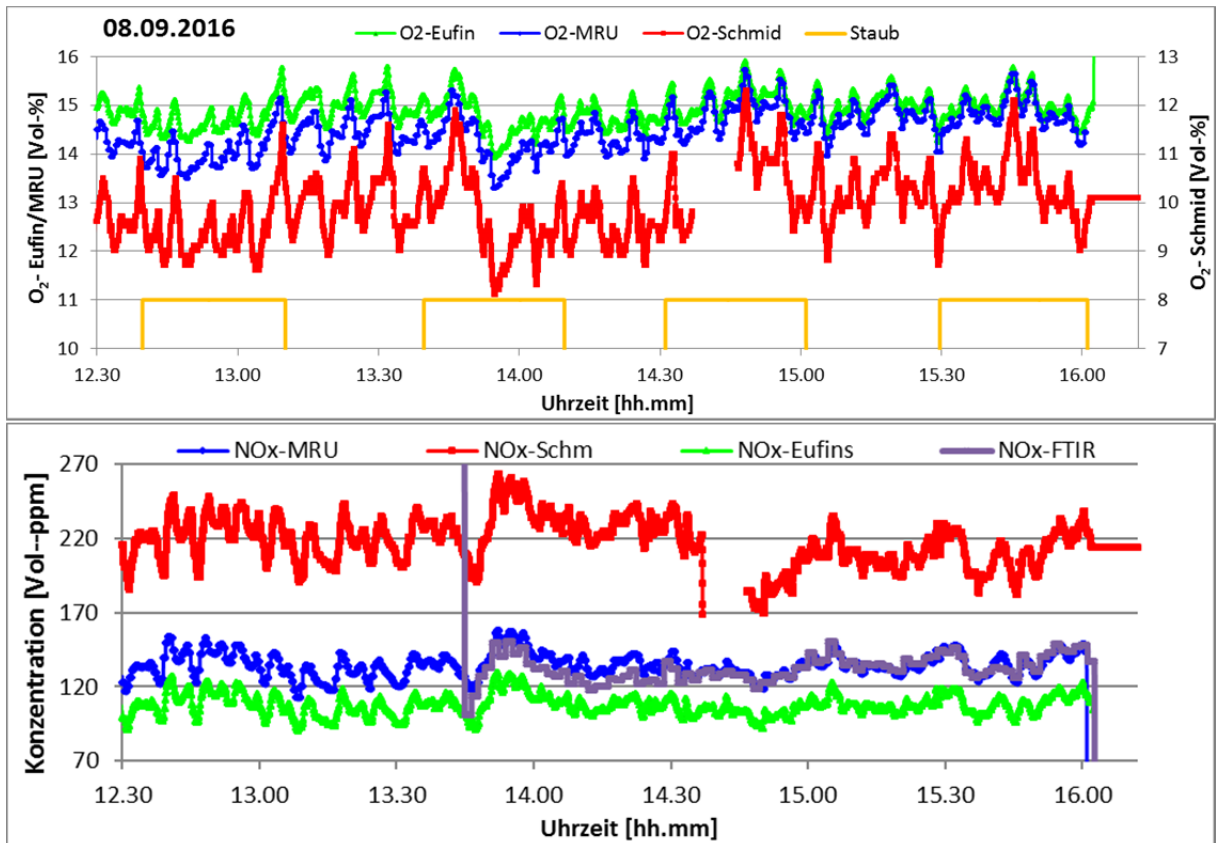


Abbildung 18: Kontinuierliche Abgasanalysewerte vom 8.9.2016

### 3.4.3 Mittelwerte

Die Diagramme Abbildung 19 und Abbildung 21 zeigen die (über alle Messstellen) gemittelten und normierten Halbstunden-Mittelwerte für CO und NO<sub>x</sub> während den Staubmessungs-Intervallen. Klar erkennbar ist an den höheren CO-Werten ist die schlechtere Verbrennung bei 30 % der Nennleistung am 08.09.2016. Der Fehler ist berechnet aus der doppelten Standardabweichung (Vertrauensintervall von 95 %) der Halbstundenmittelwerte aller vier verwendeten Messgeräte an den drei Messstellen. Weitere Mittelwert-Verläufe sind im Anhang in Kapitel 5.1.3.3 zu finden.

### 3.4.4 O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub>

Die Aufzeichnungen von O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wurden verwendet, um die Signale der einzelnen Messgeräte zu synchronisieren. Dies war notwendig, weil die Entnahmestellen nicht am gleichen Ort waren und die Aufzeichnungsgeräte nicht synchronisiert waren.

Der extreme Unterschied im Sauerstoffgehalt zeigt die Undichtheit des verwendeten E-Filters. Im Abgas nach dem Filter befindet sich ein Falschluff-Anteil von 82 % bei Teillast und 98 % bei Vollast bezogen auf das Abgasvolumen nach dem Kessel. Dies führt zu enorm tiefen Abgastemperaturen. Um den Einfluss der unterschiedlichen Verdünnung zu eliminieren, werden die Schadstoffe auf CO<sub>2</sub> (z.B. CO/CO<sub>2</sub>) oder auf 13 % O<sub>2</sub> normiert.

### 3.4.5 Kohlenmonoxid CO

Die CO-Emissionen sind an mehreren Stellen gemessen worden und ergeben einheitliche Werte. Sie sind über die Abbrände betrachtet relativ konstant. Tendenziell sind sie rückläufig, da Feuerraum und Kessel während dem Abbrand wärmer wurden. Zudem sind die Werte bei höherer Leistung erwartungsgemäss niedriger. Die niedrigen CO-Emissionen deuten auf eine unproblematische



Verbrennung hin, was die Fa. Schmid (Hr. Bosshard) bestätigte. Die Emissionsgrenzwerte (LRV 742 500 mg/Nm<sup>3</sup>, BimschV 400 mg/Nm<sup>3</sup>) wurden weit unterschritten.

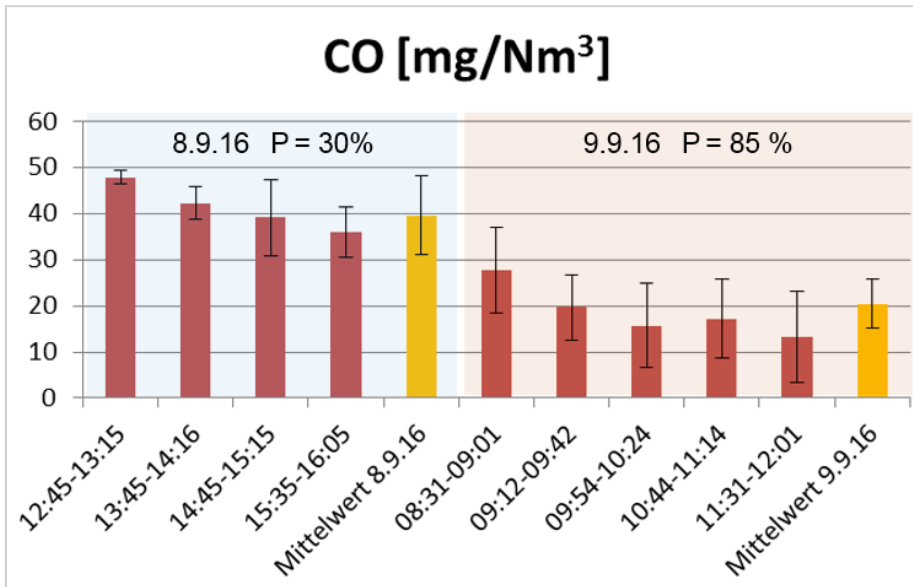


Abbildung 19: CO-Emissionen normiert, gemessen an Messstellen 1-3 mit 3 Geräten

### 3.4.6 Kohlenwasserstoffe OGC

Die Kohlenwasserstoffe (auch als C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> bezeichnet) waren am Morgen des ersten Tages (bei 30 % Leistung) relativ hoch (im Vergleich mit den CO-Emissionen) und nahmen im Verlaufe des Abbrandes von 45 ppm auf 7 ppm ab. Dies ist ein häufig beobachtetes Phänomen (siehe Abbildung 20), weil sich die OGC-Emissionen beim Kaltstart im Kessel ablagern (kondensieren) und anschliessend mit dem Erwärmen der Abgase und des Kessels wieder verdampfen. Wird auf Kleinlast gefahren, dauert dieser Vorgang länger als bei Volllast. Aus den OGC im Bereich des Wärmetauschers kann über die De-Novo-Synthese bei der Verwendung von chlorhaltigen Brennstoffen PCDD/F gebildet werden. Es muss also beim Verbrennen von chlorhaltigen Brennstoffen (z.B. Stroh) nicht nur in der verwendeten Feuerung, sondern generell mit PCDD/F gerechnet werden. In diesem Fall würde eine Optimierung der Startphase das PCDD/F -Problem unter Umständen entschärfen.

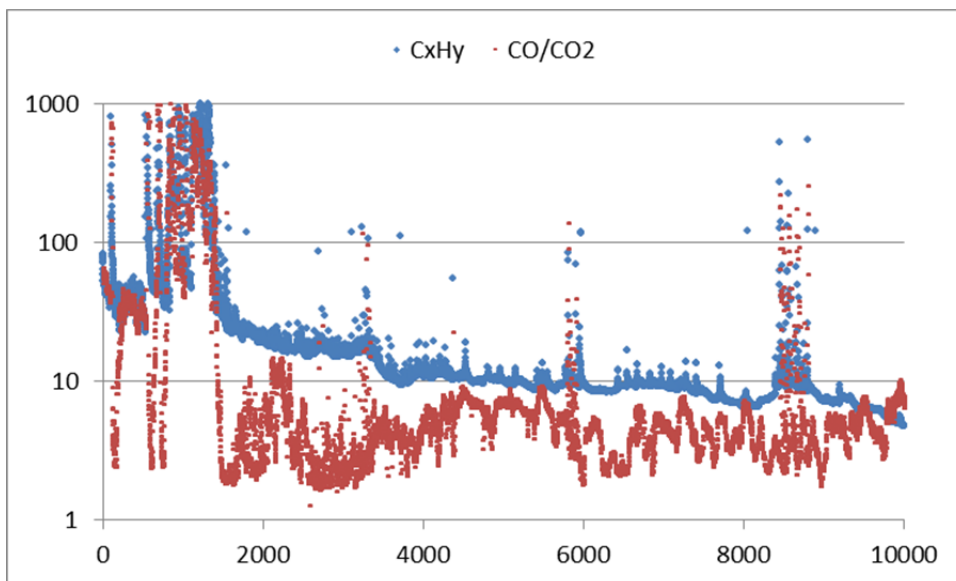


Abbildung 20: Verlauf von CO- und OGC-Emissionen eines Stückholzkessels während dem 1. Abbrand nach Kaltstart [Quelle: Prüfstelle für Holzfeuerungen, FHNW, 2012]



### 3.4.7 Stickoxide NO<sub>x</sub>

Die NO<sub>x</sub>-Emissionen bewegen sich wie erwartet im Bereich des 2.5-fachen im Vergleich zu Holz, obwohl der Anteil im Brennstoff um das 20-fache höher ist als in Holz. Damit bestätigt sich die Umwandlungsrate von Brennstoff-gebundenem Stickstoff in NO<sub>x</sub> von Obernberger et al. [12]. Gegenüber der stöchiometrischen Berechnung werden bei Kleinlast ca. 7 % und bei Grosslast ca. 8 % der NO<sub>x</sub> umgesetzt. Auch Berechnungen mit dem Programm Gaseq (Chemical equilibrium in perfect gases) zeigen gleiche Effekte. Dabei ist zu beachten, dass die Feuerraumtemperatur einen sehr starken Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Emissionen hat. Aus diesem Grund sind unterschiedliche Feuerungen nur bedingt miteinander zu vergleichen.

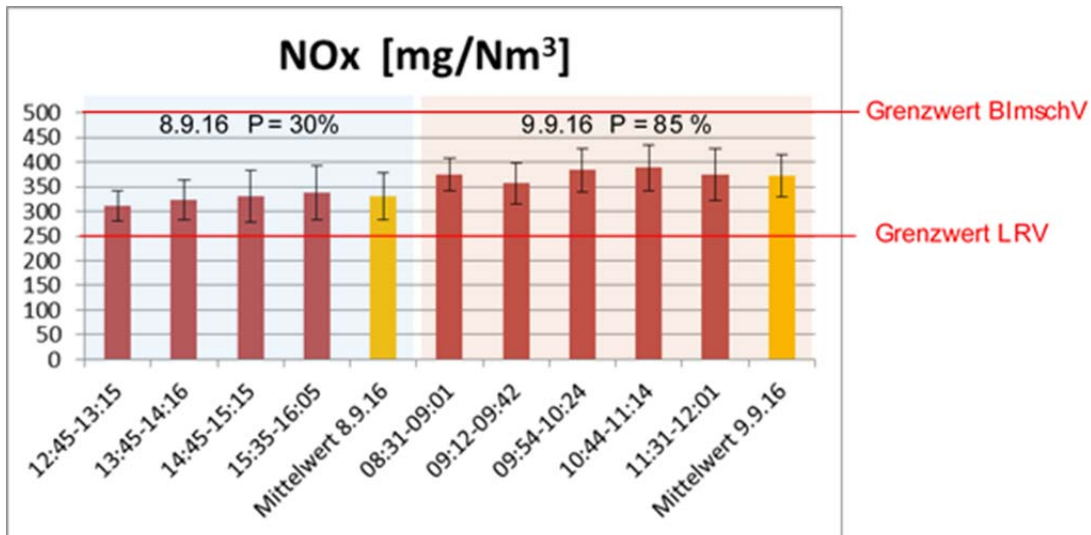


Abbildung 21: NO<sub>x</sub>-Emissionen normiert, gemessen an Messstellen 1-3 mit 4 Geräten (Grenzwert der BlmschV für halmgutartige Brennstoffe und der LRV für biogene Abfälle)

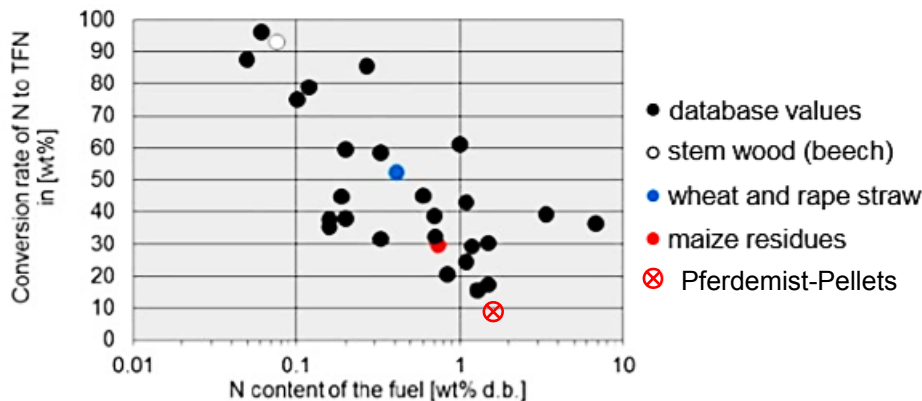


Abbildung 22: Konversionsraten in Abhängigkeit des Stickstoff-Gehalts des Brennstoffes [12] (TFN?)

Gemäss FTIR-Analyse bildet sich ausschliesslich NO, praktisch kein NO<sub>2</sub> (< 0.1 %) und ganz wenig N<sub>2</sub>O (< 0.5 %, bei Kleinlast), was durch Gleichgewichts-Berechnungen bestätigt wird. Das zeitliche und leistungsmässige Verhalten entspricht den Erwartungen.

### 3.4.8 Staub

Die Staubemissionen übertreffen sowohl die Erwartungen auf Grund von Beobachtungen wie auch die Grenzwerte deutlich. Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse der halbstündigen Staubmessungen vor (Messstelle 1 Schmid) und nach dem ESP (Messstelle 2 FHNW). Der Abscheidegrad des ESP (75 % bei Kleinlast) ist am zweiten Versuchstag bei 85 % der Nennleistung (Probenahmen 5-9) deutlich, 38/83



aber laut Deutsch-Anderson-Formel erwartungsgemäss niedriger (31 %). Die Staubproduktion des Kessels (nach Zyklon) ist sowohl bei Teillast als auch bei Volllast ziemlich konstant. Die stark schwankenden Staubwerte nach dem ESP könnten auf sogenanntes Re-entrainment zurückzuführen sein. Dabei werden bereits abgeschiedene Staubschichten von der Abscheidefläche wieder abgelöst und erhöhen die Staubfracht kurzfristig. Die Staubschichten sind meist komplex und die Haftung (Adhäsion) und die elektrische Leitfähigkeit können zwischen den Partikelklassen um mehrere Grössenordnungen variieren [9].

Was ist die Ursache für die hohen Staubemissionen? Die Beobachtungen von Hr. Bosshard Schmid AG gaben im Vergleich zu Holzbrennstoffen keinen Hinweis auf so hohe Emissionen.

Grundsätzlich wurden aber höhere Staubemissionen als bei Holz erwartet. Ein Grund dafür ist der höhere Ascheanteil des Brennstoffes. Jedoch sind der geringe Feinanteil und die Stabilität der Pellets, sowie die Tatsache, dass über dem Rost keine sichtbaren Staubaufwirbelungen beobachtet wurden eher ein Indiz für niedrige Staubemissionen. Der wichtigste Grund wird wohl der hohe Kalium- und Chlor-Anteil im Brennstoff sein.

Im Weiteren ist die Ursache im schlechten Wirkungsgrad des Abscheiders zu suchen. Ein Hauptgrund ist vermutlich die Undichtheit des Abscheiders, wodurch die Abgastemperatur massiv sinkt. Es kommt zur Bildung von SOA, d.h. messbare Staubemissionen. Überdies erhöht sich durch die Falschluff die Strömungsgeschwindigkeit, was zu erhöhtem Ausflocken führen kann. Vermutlich müsste der Abscheider richtig dimensioniert werden, um die erhöhte Staubfracht sicher zu über 90 % abzuscheiden. Vereinzelt Messungen haben gezeigt, dass dies vermutlich möglich wäre.

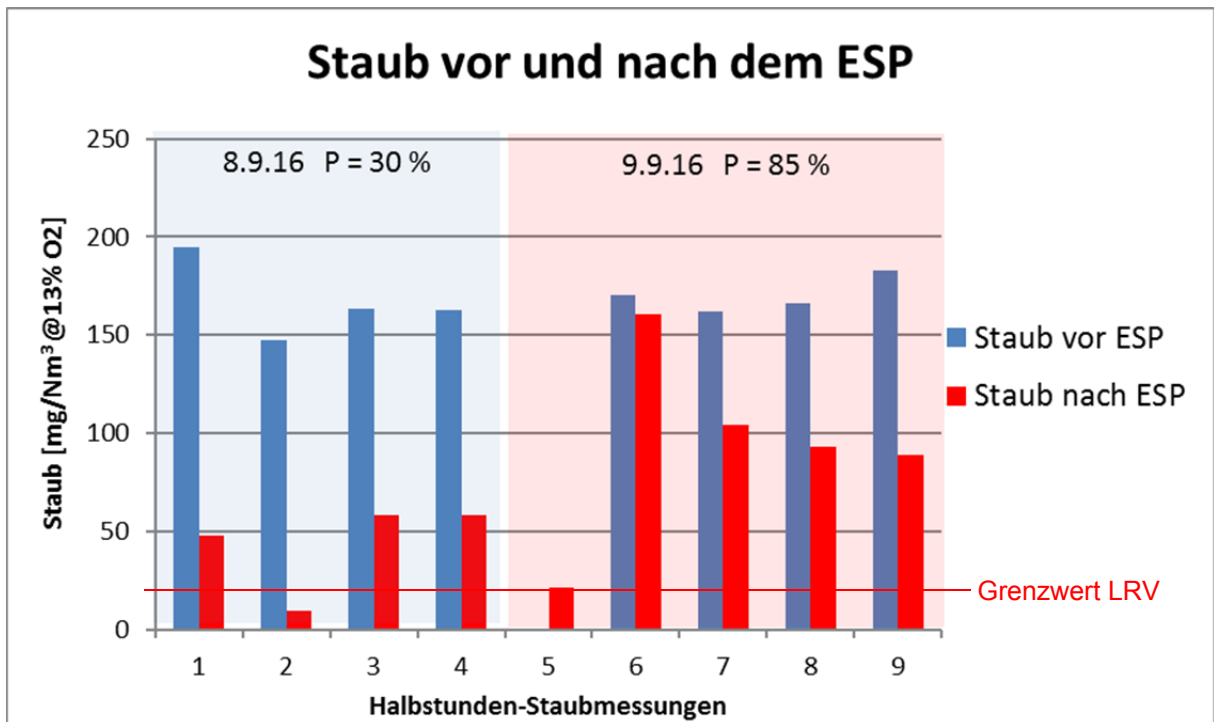


Abbildung 23: Staub vor und nach dem ESP

### 3.4.9 Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/F) und Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

In Tabelle 11 sind die PCDD/F- und PAK-Messwerte von Eurofins abgebildet. Der Grenzwert von 0.1 ng/m<sup>3</sup> wurde bei Volllast um ca. das 8-fache und bei Kleinlast um das 13-fache überschritten.

„Der Probenahme liegt die DIN EN 1948-1 (2006-06) zugrunde. Ein Teilvolumenstrom des Abgases wird dem Hauptvolumenstrom an repräsentativen Messpunkten für eine bestimmte Zeitdauer mit kontrolliertem Volumenstrom und bekanntem Volumen entnommen. Als Probenahme-System wird die



Gekühltes-Absaugrohr-Methode verwendet, bei der das Probengas isokinetisch durch ein wassergekühltes Absaugrohr aus Glas abgesaugt wird. Danach wird das Kondensat zusammen mit einem Großteil der Partikel, inkl. der daran gebundenen Bestandteile, in einem Kondensat-Behälter aufgefangen. Zur Vervollständigung der Partikelabscheidung ist dem Kondensat-Behälter eine Filterkartusche mit einem Planfilter nachgeschaltet. Nach Abscheidung der Partikel werden die gas- und aerosolförmigen PCDD/F-Fractionen sowie weitere leichtflüchtige Substanzen auf XAD-2 adsorbiert. Die Gesamtprobe (bestehend aus Filterkartusche, XAD-2-Kartusche, Kondensat-Flasche mit Spüllösung sowie Glasrohr) wird mittels GC-MS analysiert. Durch den Bezug auf das Probenahme-Volumen erfolgt die Berechnung der Konzentration im Abgas.“ (Auszug aus dem Eurofins-Bericht [33]. Die Entnahmestelle ist in Abbildung 17 zu sehen.

08.09.2016					
Messkomponente	Einheit	Maximaler Messwert $y_{max}$	Maximaler Messwert abzüglich erweiterter Messunsicherheit	Maximaler Messwert zuzüglich erweiterter Messunsicherheit	Grenzwert
<b>Testanlage Pferdemistpellets</b>					
Kohlenmonoxid	[mg/m <sup>3</sup> ]	43,2	36,1	50,2	-
Stickoxide als NO <sub>2</sub>	[mg/m <sup>3</sup> ]	286,1	259,1	313,1	-
I-TEQ (NATO/CCMS) inkl. BG	[ng/m <sup>3</sup> ]	1,35	1,21	1,49	-
Σ 16 EPA-PAK exkl.BG	[µg/m <sup>3</sup> ]	34,7	31,2	38,1	-
09.09.2016					
Messkomponente	Einheit	Maximaler Messwert $y_{max}$	Maximaler Messwert abzüglich erweiterter Messunsicherheit	Maximaler Messwert zuzüglich erweiterter Messunsicherheit	Grenzwert
<b>Testanlage Pferdemistpellets</b>					
Kohlenmonoxid	[mg/m <sup>3</sup> ]	< 27,4	-	--	-
Stickoxide als NO <sub>2</sub>	[mg/m <sup>3</sup> ]	350,1	317,9	382,3	-
I-TEQ (NATO/CCMS) inkl. BG	[ng/m <sup>3</sup> ]	0,79	0,71	0,87	-
Σ 16 EPA-PAK exkl.BG	[µg/m <sup>3</sup> ]	16,9	15,2	18,6	-

Tabelle 11: Auszug aus dem Messbericht von Eurofins

### 3.4.10 Schwefeloxide SO<sub>2</sub>

Bei vollständiger Umwandlung des Schwefels würden Emissionen von 256 mg/m<sup>3</sup> @13 % O<sub>2</sub> resultieren. Die Messergebnisse zeigen, dass ca. 2/3 in die Abgase gehen und 1/3 in eine der Asche zurückbleiben.

### 3.4.11 Chlorwasserstoff HCl

Eine 100 %-ige Konversion des Brennstoff-Chlors würde nach stöchiometrischer Berechnung 160 mg/m<sup>3</sup> HCl ergeben. Gemessen wurden bei Kleinlast 33 mg/m<sup>3</sup> und bei Vollast 75 mg/m<sup>3</sup>. Damit



würde bei Kleinlast mehr Chlor in der Asche zurückbleiben als bei Grosslast. Das würde sich wiederum mit den PCDD/F-Messungen decken, welche mit dem Chlorgehalt in der Asche korrelieren.

### 3.4.12 Ammoniak $\text{NH}_3$

Der Ammoniakgehalt im Abgas ist erwartungsgemäss sehr niedrig. Der grösste Teil des bei der Verbrennung entstehenden  $\text{NH}_3$  reagiert wahrscheinlich direkt mit Sauerstoff zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NO}$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oder. Ammoniak wird ja bekanntlich im SNCR-Verfahren zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  eingedüst.

## 3.5 Aschen

### 3.5.1 Rostasche



Abbildung 24: Bild der Rostasche

Die Rostasche ist schneeweiss und enthält formstabile aber leicht zerdrückbare Pellets. Der Kohlenstoffanteil ist  $< 1\%$ , was auf einen vollständigen Ausbrand hinweist. Sie besteht vor allem aus stabilen mineralischen Oxiden, Carbonaten und Silikaten. Die Rostasche von den zwei Versuchstagen wurde in einem Bigbag aufgesammelt und gewogen. Das Gewicht von 102 kg entspricht einem Ascheanteil von ca. 9%. Dabei ist der Brennstoffverbrauch auf Grund der eingestellten Leistung (über die Feuerraumtemperatur) berechnet worden. Der ermittelte Wert spiegelt den im Brennstoff bestimmten Aschegehalt von 9-10% wieder.

### 3.5.2 Schlacke

Die gebildeten Schlacke-Platten auf dem Rost sind nicht besonders hart und lassen sich leicht brechen. Die Verschlackungen nehmen im hinteren Teil in den heisseren Zonen des Rostes zu. Die Schlackenbildung kann voraussichtlich durch veränderte Rostbewegungen und Abgas-Rezirkulation in der Primärluftzone 2 beseitigt werden.

Die Schlacke hat einen Kohlenstoffanteil von  $< 0.3\%$  und besteht vor allem aus Metalloxiden und Silikaten. Sie unterscheidet sich in ihrer elementaren Zusammensetzung nur leicht von der Rostasche (siehe auch Abbildung 10 in Kap. 2.3.3). Der gute Feststoffausbrand wird somit bestätigt.

Ein beträchtlicher Teil des Brennstoff-Kaliums ist in den Silikaten gebunden. Um diese K-Fracht ist die Staubfracht vermindert. Eine Erhöhung des Si-Gehaltes mittels Kaolin könnte positive Effekte auf die K-Einbindung in die Rostasche und Schlacke haben. K-Silikate haben zwar einen niedrigeren Schmelzpunkt (um  $1'000\text{ }^\circ\text{C}$ ) als Ca-Silikate ( $1'700\text{ }^\circ\text{C}$ ), was für kalkhaltige Zuschlagsstoffe sprechen



würde. Jedoch wäre so die staubvermindernde Wirkung nicht gegeben. Die K-Einbindung in Silikaten bringt eine deutliche Schmelzpunkterhöhung im Vergleich zu  $K_2O$  (Schmelzpunkt um  $350\text{ °C}$ ).

### 3.5.3 Flug- / Zyklonasche

Aus dem Zyklon wurde vor allem bei kleiner Leistung sehr wenig Asche entnommen. Dies stützt auch die Beobachtung, dass keine Aschestrahlen oberhalb des Glutbettes beobachtbar waren. Die Zyklonasche hat einen Kohlenstoff-Gehalt von  $< 3\%$  und besteht vor allem aus Metalloxid- aber auch Carbonat-, Sulfat- und Chlorid-Salzen.

### 3.5.4 Filterasche

Bei der Asche aus dem ESP wurden mittels TG-Analysen und mittels ICP-MS Kohlenstoffgehalte von bis zu  $10\%$  gemessen. Die Ascheproben vor und nach dem ESP weisen jedoch einen Kohlenstoffgehalt von  $< 3\%$  auf. Sie bestehen vor allem aus mineralischen Salzen. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass der hohe C-Gehalt der Filterasche auf Verschleppung aus früheren Verbrennungsversuchen stammt. Die Analysen der Aschen sind in einem separaten Bericht im Anhang Kapitel 5.1.4 zu finden. Die Filterasche hat einen Vergleichsweise hohen Anteil an Salzen mit tiefem Zersetzungspunkt wie Karbonaten und Sulfaten. Dies widerspiegelt sich auch im hohen K-, S- und Chlorgehalt der Asche.

### 3.5.5 PCDD/F-Gehalt der Flugasche

Bei der Untersuchung der Filterasche auf PCDD/F durch Eurofins resultierte ein Wert von ca.  $7\text{ ng TEQ / kg trockene Asche}$ . In der Zyklonasche dagegen ein Wert von ca.  $1500\text{ ng TEQ / kg trockene Asche}$ . Es ist sehr wahrscheinlich, dass die PCDD/F-Konzentration in der Filterasche durch Verschleppung von Flugasche aus früheren Abbränden stark verdünnt wurde und deshalb nicht repräsentativ ist. Im Abgas wurde im Schnitt rund  $1\text{ ng TEQ/Nm}^3$  gemessen. Die Datenpunkte in Abbildung 25 sind aus einer holländischen Studie mit Altholzverbrennungsanlagen [35], einer koreanischen Messreihe an 11 Müllverbrennungsanlagen [36][37] und einer bayrischen Messreihe an Kleinf Feuerungen mit verschiedenen Biomassebrennstoffen [38]. Eine Korrelation ist erkennbar, die die Möglichkeit einer groben Abschätzung der PCDD/F im Rauchgas aus dem PCDD/F-Gehalt in der Flugasche nahelegt. Die Korrelation gibt einen Anhaltspunkt, jedoch führen mess- und anlagespezifische Einflüsse zu z.T. deutlichen Abweichungen. Hier spielen vermutlich die Wärmetauscher-Konditionen (Abgastemperaturprofil), der Brennstoff-Chlorgehalt und die Abgasnachbehandlungsmethoden eine wichtige Rolle. Die Korrelation ist somit anlagespezifisch jeweils neu zu ermitteln. Der PCDD/F-Gehalt in der Asche kann wesentlich einfacher bestimmt werden als im Abgas und ermöglicht somit günstige Langzeitmessungen, in welchen auch An- und Abfahrvorgänge und Memory Effekte berücksichtigt werden. Von welchen Parametern die Korrelation abhängt könnte mit weiteren Messungen weiter erforscht werden (siehe dazu auch Kapitel 2.5.3 und im Anhang Kapitel 5.1.2).

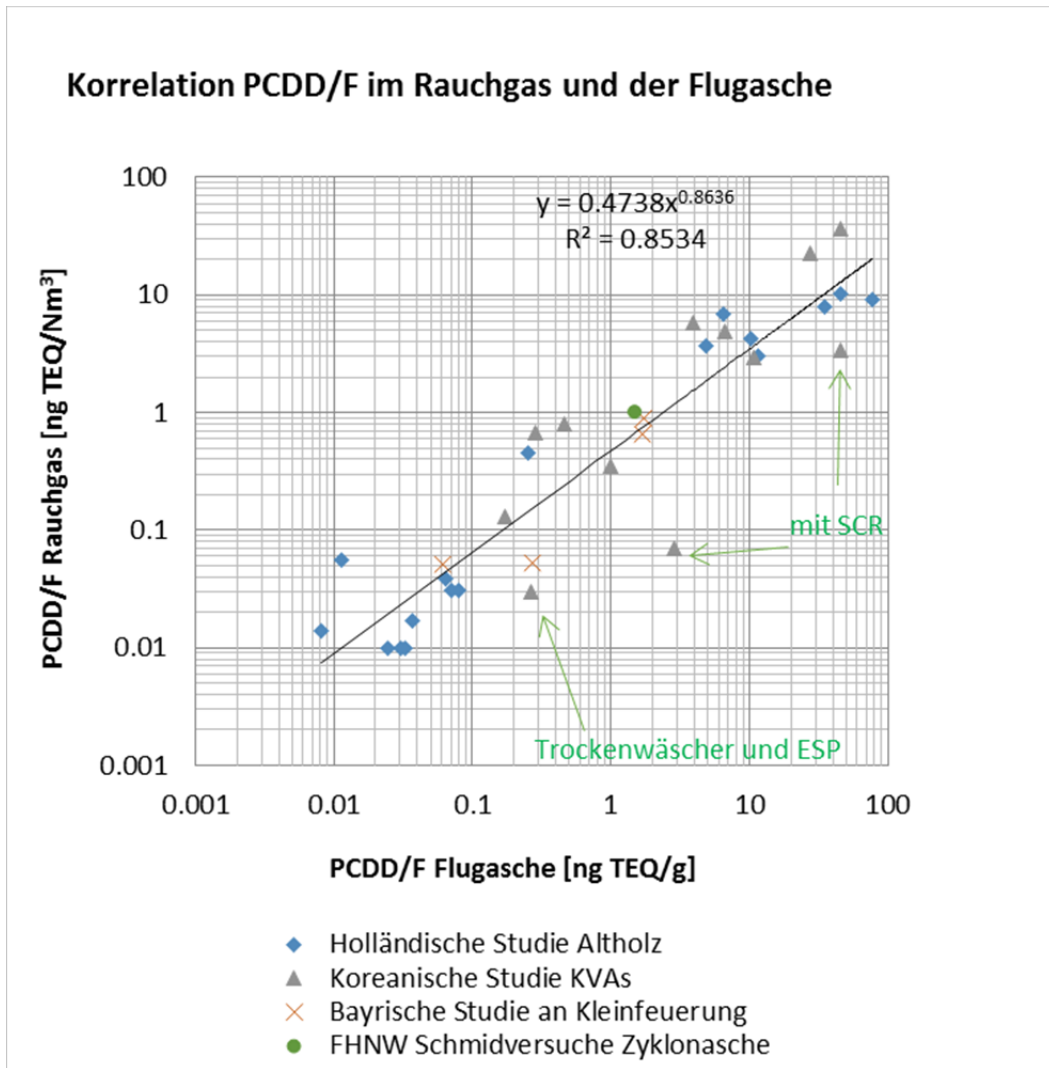


Abbildung 25: PCDD/F im Rauchgas in Funktion der PCDD/F in der Flugasche [35] [36] [37] [38]



## 3.6 Zusammenfassung der Resultate

### 3.6.1 Handhabung und allgemeine Beurteilung des Brennstoffes

Der Brennstoff lässt sich vergleichsweise gut handhaben, fördern und lagern. Hervorzuheben ist die geringe Staubproduktion bei Transportvorgängen. Die allgemeine Beurteilung des Brennstoffes durch Hanspeter Bosshard von der Schmid AG lautet wie folgt: „Der Brennstoff Pferdemist Pellets lässt sich gut verbrennen. Der Einsatz einer Primär-Luft-Rezirkulation in beiden Zonen ist dringend zu empfehlen. In Bezug auf den Brennstoff konnten keine Effekte festgestellt werden, die längerfristig Probleme in der Feuerung verursachen könnten. Der Auslegung und Dimensionierung der Filteranlage muss ein hohes Mass an Aufmerksamkeit zukommen. Bei diesem Brennstoff wäre allenfalls der Einsatz eines Schlauchfilters, anstelle eines Elektrofilters empfehlenswert.“ Der Bericht der Fa. Schmid [32] liegt bei.



Abbildung 26: Blick in den Brennraum des Schmid-Heizkessels



### 3.6.2 Resultate der Emissionsmessungen

In Tabelle 12 sind die Resultate der Emissionsmessungen zusammengefasst. Da für die Verbrennung biogener Abfälle nicht alle Grenzwerte festgelegt sind, wurden zum Vergleich noch die strengen Grenzwerte der Abfallverbrennung und die Grenzwerte für Stroh-Verbrennung der deutschen BimschV herangezogen. Kritisch sind die Parameter Staub, HCl und PCDD/F. In der HCl-Fracht ist der grösste Anteil des Brennstoff-Chlors enthalten. Dies ergab eine stöchiometrische Überschlagsrechnung. Für PAK liegen (noch) keine Emissions-Grenzwerte vor. Die Zinkemissionen sind geschätzt aus der Massenbilanz.

Emissionen	Messwerte				Grenzwerte			Einheit
	30% Leistung		85% Leistung		Abfall LRV 714	biogene Abfälle LRV 742	BimschV ab 2014** oder TA Luft	
	Mittel	2σ	Mittel	2σ				
Staub vor ESP	<b>167</b>	35	<b>170</b>	15	10	20	20 (TA: 50)	mg/Nm <sup>3</sup>
Staub nach ESP	<b>42</b>	38	<b>98</b>	100	10	20	20 (TA: 50)	mg/Nm <sup>3</sup>
Abscheidegrad	75	24	31	35	n.v.	n.v.	n.v.	%
Pb Zn*	0.6	n.v.	1.5	n.v.	1	n.v.	n.v.	mg/Nm <sup>3</sup>
Hg Cd*	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	0.1	n.v.	n.v.	mg/Nm <sup>3</sup>
SOx (als SO <sub>2</sub> )	<b>106</b>	26	<b>166</b>	15	50	n.v.	350	mg/Nm <sup>3</sup>
NOx (als NO <sub>2</sub> )	<b>314</b>	54	<b>374</b>	48	80	250	500	mg/Nm <sup>3</sup>
Cl-H	<b>33</b>	30	<b>75</b>	26	20	n.v.	30	mg/Nm <sup>3</sup>
Fl-H	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	2	n.v.	n.v.	mg/Nm <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub>	0.5	0.6	0.9	0.4	5	n.v.	n.v.	mg/Nm <sup>3</sup>
TOC***	13	n.v.	4	n.v.	20	n.v.	50	mg/Nm <sup>3</sup>
CO	39	13	17	11	50	500	400 (TA: 250)	mg/Nm <sup>3</sup>
PCDD/F	<b>1.35</b>	0.14	<b>0.79</b>	0.08	0.10	n.v.	n.v.	ng/Nm <sup>3</sup>
PAK	34.70	3.50	16.90	1.70	n.v.	n.v.	n.v.	µg/Nm <sup>3</sup>

Bezugsgrösse: Die Grenzwerte beziehen sich auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 13%

\* Verbindungen der Elemente angegeben als Summe. Die Zink- und Bleiemissionen sind geschätzt aufgrund der Staubemissionen und der Metallkonzentrationen im Staub.

\*\* für Stroh und Strohähnliche Stoffe und sonstige nachwachsende Rohstoffe

\*\*\*Log. Mittelwert aus manuell notierten Werten des FID aufgrund fehlender Daten-Aufzeichnung

Tabelle 12: Zusammenfassung der Emissionswerte und Vergleich mit Grenzwerten

### 3.6.3 Interpretation

Der Brennstoff hat sehr gute Eigenschaften, ist homogen, gut dosierbar, verteilt sich gut auf dem Rost und ermöglicht eine gleichmässige und vollständige Verbrennung. In dieser Form würde er sich auch für kleinere Feuerungen eignen.

Leider führt seine chemische Zusammensetzung zu erhöhten Emissionen über den gesamten Leistungsbereich bei NO<sub>x</sub>, Staub, HCl und PCDD/F. Angesichts der hohen Staubwerte und der damit verbundenen PCDD/F- und PAK- Belastung des Abgases eignet sich diese Feuerung nur mit zusätzlichen oder anderen Abgasnachbehandlungsmassnahmen für den verwendeten Brennstoff A21. Mittels eines ohnehin zu empfehlenden de-NO<sub>x</sub>-Katalysators liessen sich die auch die PCDD/F Emissionen reduzieren. Die Wirtschaftlichkeit unter 1 MW thermischer Kesselleistung ist für eine solche Massnahme jedoch noch nicht gegeben. Eine weitere Möglichkeit, den Kessel dennoch für diesen Brennstoff zu verwenden, wäre die Eindüsung von Inhibitoren in das Rauchgas. Mit dieser



Massnahme liesse sich die PCDD/F-Fracht um 95 % reduzieren, wie verschiedene Studien in Europa und China gezeigt haben [21] [22] [23].

Die hohe HCl-Fracht macht eine HCl-Abscheidung notwendig. Geeignet wäre eine Trockensorption mit Kalkhydrat vor dem Partikelabscheider. Dabei werden HCl-Abscheidegrade von bis zu 90 % erreicht. [27].

Die Staubfracht und das Ascheerweichungsverhalten liessen sich durch Zusatzstoffe (Kaolin) im Brennstoff verbessern. Ein weiterer Ansatz ist die Vorbehandlung des Pferdemistes durch Auswaschung. Gemäss Telefonat mit Cornelius Uhl (unveröffentlichte Doktorarbeit) konnte schon mit geringem Aufwand eine Cl-Reduktion von 70 % im Brennstoff erreicht werden.

Weitere Möglichkeiten zur Reduktion der verschiedenen Schadstoffe wären:

- a) Ein Rauchgaswäscher. Damit verlagert man das Problem in die Beseitigung bzw. Aufbereitung von Waschwasser und giftigen Schlämmen
- b) Eine Kombination mit einem Nass-Elektrofilter könnte ein Lösungsansatz sein
- c) Das sogenannte NoSmog-Prinzip des Ökozentrums Langenbruck

Ob alle Schadstoffe wie NO<sub>x</sub>, Dioxine (PCDD/F), PAK, HCl, etc. beseitigt werden könnten, kann nur vermutet werden.

Die Aussagen des vorliegenden Berichtes sind auf Grund der niedrigen Datenmenge mit gewisser Vorsicht zu geniessen. Aus diesem Grund sind weitere zielgerichtete Untersuchungen anzustreben.

### 3.7 Meilenstein 3

Dieser Meilenstein gilt als erreicht, wenn alle relevanten Emissionen vorliegen und mit den geltenden Grenzwerten verglichen wurden, sowie die Auswahl für die weiteren Untersuchungen getroffen ist. GO/NO-GO Entscheid auf Grund der gemessenen Emissionen wird gefällt. BFE-Schlussbericht verfasst.

### 3.8 Ausblick

Da insbesondere die Ausbrandqualität und die Staubproduktion bei den untersuchten Brennstoffpellets aus Pferdemist im Hinblick auf die PCDD/F-Bildung relevant sind, sollte der Brennstoff in einer sehr emissionsarmen Feuerung getestet werden. Für diese Versuche kommt ein Biomasse-Vergaser in Frage. Dabei können die Vergasung mit Primärluft und die Verbrennung der Gase in der Nachbrennkammer mit Sekundärluft getrennt und damit besser reguliert werden. Durch die Trennung wird nicht nur die Staubfracht aus der Primärluftzone massiv verringert, sondern auch die Ausbrandqualität der Gase in der Nachbrennkammer verbessert. Durch die gute Durchmischung der brennbaren Gase mit Sekundärluft und die hohen Temperaturen von ca. 1'000 °C in der Nachbrennkammer werden grössere Kohlenwasserstoffe und auch PCDD/F vollständig zersetzt. Die bei den Verbrennungsversuchen festgestellten Grenzwertüberschreitungen könnten so verhindert werden.

#### 3.8.1 Weiteres Vorgehen

Wie ursprünglich vorgesehen, sollen weitere Verbrennungsversuche an einem Vergaser bei rund 10x kleineren Leistungen durchgeführt werden. Damit lassen sich mit dem vorhandenen Brennstoff wesentlich längere Betriebszeiten erreichen. Zudem ist es möglich, Abgase an unterschiedlichen Stellen im Kessel zu entnehmen, um die These der de-Novo-Synthese im Wärmetauscher zu bestätigen.

Im Weiteren ist es möglich, vorgeschlagene Massnahmen zur Senkung von Schadstoffen im Brennstoff im kleinen Stil vorzunehmen und die Wirksamkeit nachzuweisen. Umgekehrt ist es möglich, den Brennstoff mit bestimmten Stoffen zu verunreinigen und so die Korrelation zur Bildung von



## Phasen 2 und 3

Schadstoffen nachzuweisen. An einer grossen Feuerung sind für solche längeren Untersuchungen riesige Mengen von Brennstoff notwendig und es ist ein grosser Aufwand für den Betrieb der Anlage erforderlich.

Was soll damit nachgewiesen werden? Es soll gezeigt werden, dass für das saubere bzw. unproblematische Verbrennen von bestimmten nichtholzartigen Brennstoffen neuer Verbrennungskonzepte eingesetzt werden müssen. Zudem soll gezeigt werden, dass unter Umständen auch nach einer sauberen Verbrennung durch Sekundäreffekte im Wärmetauscher trotzdem PCDD/F-bildung möglich ist. Die Behandlung von Brennstoff und/oder der Abgase zur Senkung der Emissionen ist bei einer kleinen Anlage einfacher möglich als bei einer grossen.

Im Weiteren soll gezeigt werden, dass durch die kostengünstige Messung von PCDD/F in der Filterasche ein Anhaltspunkt für die mögliche Emission von PCDD/F gegeben ist.



## 4 Literatur

[1]	Umweltschutzgesetz (USG) SR 814.01 Bundesgesetz über den Umweltschutz vom 07.10.1983
[2]	Motion Lustenberger: am 30. September 2001 reichte Nationalrat Ruedi Lustenberger (CVP/LU) die Motion 11.4020 ein
[3]	EN ISO 17225-6 Biogene Festbrennstoffe - Brennstoffspezifikationen und -klassen - Teil 6: Klassifizierung von nicht-holzartigen Pellets (ISO 17225-6:2014);
[4]	ISO/TS 16996 "Solid biofuels — Determination of elemental composition by X-ray fluorescence".
[5]	Dr. A. Theisen, Retsch GmbH, Fachbericht, Von der Probe zum Pressling – Probenvorbereitung von Feststoffen für die Röntgenfluoreszenz
[6]	EN 14778 Feste Biobrennstoffe - Probenahme DIN EN 14778:2011-09
[7]	A. Keel, Neue Biomasse-Brennstoffe – Eine Bestandsaufnahme, Bundesamt für Energie Sektion Erneuerbare Energien, Januar 2016
[8]	Marco Wellinger These 5366 " Development and Application of Devices for Online Trace Element Analysis of Thermal Process Gases from Woody Feedstocks", EPFL, 2012
[9]	H. M. Ueli Bienz, „Anfall und Zusammensetzung,“ <i>AGRARFORSCHUNG</i> 6 (3), pp. 103-106, 1999.
[10]	Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann, Hermann Hofbauer - Energie aus Biomasse, Springer Science & Business Media, 2009
[11]	E. P. J. Lundgren, „Combustion of horse manure for heat production,“ <i>Bioresource Technology</i> 100, p. 3121–3126, Januar 2009.
[12]	I. Obernberger, Aschen aus Biomassefeuerungen, VDI-Bericht 1319 pp. 199-222, 1997, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf
[13]	Nanopartikel Konferenz Zürich, EPFL
[14]	Dr.-Ing. Stefan Huber / Dipl.-Phys. Hans Frieß, Bayer. Landesamt für Umweltschutz (LfU), Emissionen bayerischer Biomassefeuerungen Ergebnisse einer Grundsatzuntersuchung, München, im November 1997
[15]	Stefan Schlumberger, Neue Technologien und Möglichkeiten der Behandlung von Rauchgasreinigungsrückständen im Sinne eines nachhaltigen Ressourcenmanagements
[16]	IEA Bioenergy Conference 2015, Task 32, I. Obernberger, Advanced biomass fuel characterisation methods and their application
[17]	J. Bühler, „Thermische Nutzung von anspruchsvollen Biomassebrennstoffen,“ BFE, 2005.
[18]	Thomas Nussbaumer, Dioxin- und PAK-Emissionen der privaten Abfallverbrennung, Umwelt-Materialien Nr. 172 Luft, BUWAL Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern, 2004
[19]	Fastenaekels, H.: Dioxinmessungen an Holzfeuerungen, Messresultate aus den Jahren 2002 und 2003 an Feuerungsanlagen in Belgien, persönliche Mitteilung von Resultaten der von Vyncke NV in Auftrag gegebenen Messungen von IWT (Instituut voor de aanmoediging van innovatie door wetenschap en technologie in Vlaanderen), Ref. 01002, 2002, und VITO (Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek), 2002/MIM/R/April 2002, Harelbeke, 24.9.03 (dokumentiert in [18])
[20]	Reimann, P. O.: Bilanzierung von Schwermetallen, anorganischen Schadstoffen und Dioxinen/Furanen bei der Restabfallverbrennung sowie deren Verteilung auf Schlacke, Rauchgas und Rückstände, in Zukunftsweisende Rauchgasreinigungs-techniken, VDI-Seminar am 2./3. April 1992, Düsseldorf



[21]	Lenoir , D.: PCDD/F: Verhinderung der Entstehung chlorierter Dibenzodioxine und-furane bei der Müllverbrennung - Inhibierung der katalytischen Bildung, UWSF-Z. Umweltchem. Okotox. (1989) 4: S. 3 – 6, ecomed verlagsgesellschaft mbh, Landsberg – München - Zürich
[22]	Li, Qianqian, Synergetic inhibition of PCDD/F formation from pentachlorophenol by mixtures of urea and calcium oxide, Journal of Hazardous Materials (Nov 2016)
[23]	Fu J, Li X, Chen T, Lin X, Buekens A, Lu S, Yan J, Cen K: PCDD/Fs' suppression by sulphur-amine/ammonium compounds. Chemosphere 123:9–16 (2015)
[24]	Marutzky, R. Dioxine bei Feuerungen für Holz und andere Festbrennstoffe. Braunschweig: WKI-Bericht Nr. 30, 1994.
[25]	Horch, K., G. Schetter, und H. Fahlenkamp. „Dioxinminderung für Abfallverbrennungsanlagen.“ 235-243. 1991.
[26]	Vogg, H.; Metzger, M.; Stieglitz, L.: Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/F in Municipal Solid Waste Incineration; Waste Management and Research 5(1987), S. 285-294
[27]	Hartmann, H.; Reisinger, K.: Feuerungen und Anlagentechnik. In: Hartmann, H. (Hrsg.): Handbuch Bioenergie-Kleinanlagen (2. vollst. überarbeitete Auflage). Sonderpublikation des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL) und der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), Gülzow, 2007, S. 75-130
[28]	Europäisches Komitee für Normung, EN 15234-6:2012-04 Feste Biobrennstoffe - Qualitätssicherung von Brennstoffen - Teil 6: Nicht-holzartige Pellets für nichtindustrielle Verwendung;(2012)
[29]	Lohberger N., Abschlussbericht: Bioburn - alternative Brennstoffe,» FHNW, Brugg-Windisch, 2015.
[30]	Obernberger I, IEA Bioenergy Conference 2015, Task 32, Advanced biomass fuel characterisation methods and their application (Folien aus Vortrag)
[31]	Steenari B.M., HIGH-TEMPERATURE REACTIONS OF STRAW ASH AND THE ANTI-SINTERING ADDITIVES KAOLIN AND DOLOMITE, Biomass and Bioenergy Vol. 14, No. 1, S. 67-76, 1998
[32]	Bosshard H., Bericht Brennstoffversuch Pferdemit Pellets, Schmid AG, 18.11.16
[33]	Kottmann S., Kurzbericht über die Durchführung einer internen Emissionsmessung im Abgas einer Verbrennungsanlage, Eurofins GfA GmbH, Sept (2016)
[34]	Lauber A., Nussbaumer T.: Adhesion of Particles from Wood Combustion on Precipitation Surfaces, 15th ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles, June 26th – 29th 2011
[35]	Vanderstraeten P., Devriendt N.: PCDD/F emissiereductie bij houtafvalverbranding met primaire maatregelen, Endrapport, September 2004
[36]	Kyung-Jin Shin, Characterisation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly ash produced from Korean Municipal solid waste incinerators, Chemosphere Vol. 38, No.11 pp. 2655-2666, (1999)
[37]	Jeong-Eun Oh, THE EVALUATION OF PCDD/Fs FROM VARIOUS KOREAN INCINERATORS, Chemosphere Vol. 38, No.9 pp. 2097-2108, (1999)
[38]	Hartmann H., Abschlussbericht: Verbrennungsversuche mit naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen in einer Kleinf Feuerungsanlage, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU), (2000)



## 5 Anhang

### 5.1 Ascheerweichungsverhalten

Das Ascheerweichungs- und Schmelzverhalten hängt von der Zusammensetzung der Asche ab und wurde experimentell durch die Firma Eurofins bestimmt, indem die Asche in einem genormten Probenbehälter erhitzt wurde. Als wichtige Eckpunkte des Schmelzverhaltens sind die Ascheerweichungs- (engl. Deformation Temperature, DT) und die Fliesstemperatur (FT) zu nennen. Diese können auch näherungsweise aus den Elementgehalten (m-% der Brennstoff Trockenmasse) von Kalium, Calcium und Magnesium nach den folgenden Formeln berechnet werden:

$$DT = 1172 - 53,9 K + 252,7 Ca - 788,4 Mg$$

Formel 1 Berechnung der Asche-Erweichungstemperatur

$$FT = 1369 - 43,4 K + 192,7 Ca - 698 Mg$$

Formel 2 Berechnung der Asche-Fliesstemperatur

Obernberger et al verwenden für die Berechnung zusätzlich den Si-, P- und Aluminiumgehalt.

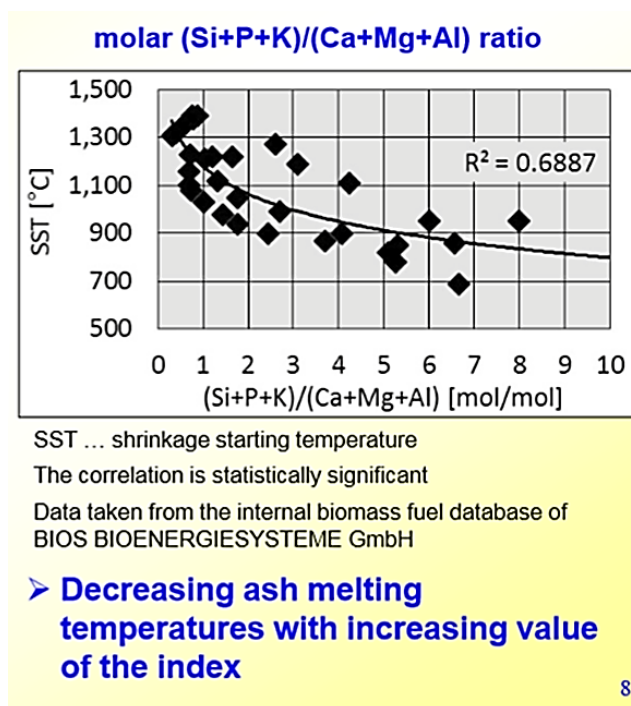


Abbildung 27 Verhalten Ascheschmelzpunkt [16]

Um die Bandbreite des Ascheschmelzverhaltens von Pferdemitpellets abzuschätzen, wurde die Literatur nach den genannten Elementgehalten von Pferdemit untersucht und daraus das Ascheschmelzverhalten abgeleitet (Tabelle 13).



Quelle	K	Ca	Mg	DT [°C]	FT [°C]
Bienz et al. frischer Mist (Ueli Bienz, 1999)	1.464	0.853	0.197	1153	1332
Bienz et al. verrotteter Mist (Ueli Bienz, 1999)	2.6	1.6	0.4	1127	1290
Lundgren et al. (J. Lundgren, 2009)	1.467	1.136	0.581	922	1119
Bühler et al. ( <b>experimentell</b> ) (Bühler, 2005)				980	
Lohberger FHNW 2016 Mischung A21	1.10	0.442	0.111	1137	1329
Lohberger FHNW 2016 Holz A23	0.06	0.11	0.012	1187	1379

Tabelle 13 Berechnete Ascheschmelztemperaturen aus den Elementgehalten [in m-%]

In der Agrar-Studie „Anfall und Zusammensetzung von Pferdemist“ aus dem Jahre 1999 [9] zeigte sich beispielsweise, dass der Mineralgehalt (sowie auch der Nährstoffgehalt) des Mistes von Pferden aus Boxenhaltung markant höher ist als der von Pferden aus der Standhaltung. Die seit 2008 verbotene Standhaltung kommt aus einer Zeit, in welcher die Pferde noch oft als Nutztiere verwendet wurden. Es ist davon auszugehen, dass den in Boxen gehaltenen Pferden auch eher Kraftfutter mit einem hohen Mineralanteil verabreicht wird. Durch das Futter kann also nicht nur die Menge, sondern auch das für das Ascheschmelzverhalten entscheidende Verhältnis der aschebildenden Elemente relativ stark variieren. Ausserdem kann durch die Lagerung ein Teil der Mineralien ausgewaschen werden. Es ist ausserdem zu bemerken, dass gemäss Kaltschmitt et al. [10] der Magnesiumgehalt nach heutigen Erkenntnissen auch eine schmelzpunkterhöhende Wirkung haben kann, also vor allem Kalzium und Kalium massgebend sind. Die bekannten Korrelationen lassen also nicht wirklich genaue Voraussagen zu. Gemäss den Recherchen ist aber für die Pferdemist-Pellets eine Ascheerweichungstemperatur von ca. 1'000 °C zu erwarten.

### 5.1.1 Standardisierte Probenaufbereitung für die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Um nun eine möglichst reproduzierbare und störungsfreie Messung aller brennstofftechnisch relevanten Elemente zu erreichen, wird folgende Messprozedur verwendet:

#### 5.1.1.1 Aufbereitungsverfahren für Biomassepellet-Proben

1. Ein bis zwei kg des Probengutes wird im Anlieferungszustand im Darrofen schonend getrocknet und der Wassergehalt bestimmt. Der Rest des Probegutes wird zwecks Wiederholung/Überprüfung der Analyse durch den Prüfer oder ein externes Labor geschützt aufbewahrt. Dies gilt für alle folgenden Aufbereitungsschritte.
2. Vom Material im Anlieferungszustand wird eine Stichprobe von ca. 20 g gemäss EN-14778 genommen und zu einer maximalen Partikelgrösse von 0.5 mm fein gemahlen (10 – 20 Pellets). (Wir haben die Rotorschnellmühle *Pulverisette* verwendet.)
3. Ca. 3-4 g des Pulvers wird anschliessend in einer Tablettenpresse (hydraulische Presse von Perkin Elmer) mit 20 Tonnen (200 kN) gepresst. Durch den hohen Druck, die organische und faserige Zusammensetzung der Biomasse und den Restwassergehalt entsteht eine stabile Tablette mit glatter Oberfläche. Der Druck sollte für alle hergestellten Tabletten gleich gewählt werden, sodass keine Dichteunterschiede die Messung beeinflussen.
4. Die Probetablette wird in einem Halogentrockner getrocknet, um den Matrix-Effekt des Wassers zu vermindern.
5. Die Probetabletten werden zum Schutz in Alufolie verpackt und die Verpackung beschriftet, um Verwechslungen auszuschliessen. Die Tabletten sollten in stossfesten Behältern transportiert werden.

Die Probetablette wird in mindestens drei verschiedenen Positionen auf dem Messtisch gemessen und der Mittelwert und die Standardabweichung angegeben.



### 5.1.1.2 Aufbereitungsverfahren für sehr trockene oder sehr fein gemahlene Proben

Bei diesem Probenaufbereitungsverfahren können auch kleine und sehr trockene ( $w < 2\%$ ) Mengen vom Probengut verwendet werden.

1. Ist genügend Probenmaterial vorhanden, wird eine Stichprobe von ca. 20 g gemäss EN-14778 genommen und zu einer maximalen Partikelgrösse von  $< 0.1$  mm fein gemahlen. Ist nur eine Probenmenge  $< 3$  g vorhanden, wird gleich verfahren, aber bei Punkt 3 wird b anstelle von a ausgeführt.
2. Wenn vorhanden, werden 4 g des Pulvers anschliessend in einem Halogentrockner getrocknet, da nachträgliches Trocknen nach der Verbindung mit dem Wachs nicht möglich ist. Ein Restwassergehalt von 1 % ist tolerierbar.
3. Mischen und Pressen
  - a. 3 g des Pulvers wird anschliessend mit 0.6 g Wachspulver gemischt. Es sollte eine homogene Mischung erreicht werden. Danach wird diese wie in 5.1.1.1 mit einer Tablettenpresse (hydraulische Presse von Perkin Elmer) mit 20 Tonnen gepresst.
  - b. Falls die Menge Probengut kleiner ist als 3 g, wird es im Verhältnis 5:1 mit dem Wachspulver gemischt. Der Presshohlzylinder wird mit ca. 6 g Borsäure gefüllt und durch Klopfen und mit dem Spatel eingeebnet. Darauf wird die Proben-Wachs-Mischung gleichmässig verteilt. Danach wird diese wie in 0 mit einer Tablettenpresse (hydraulische Presse von Perkin Elmer) mit 20 Tonnen gepresst.
4. Die Wachsprobentabletten können am Rand, und die Borsäuretabletten auf der Rückseite mit einem wasserfesten Filzstift beschriftet werden.
5. Die Probetablette wird in mindestens drei verschiedenen Positionen auf dem Messtisch gemessen und der Mittelwert und die Standardabweichung angegeben.

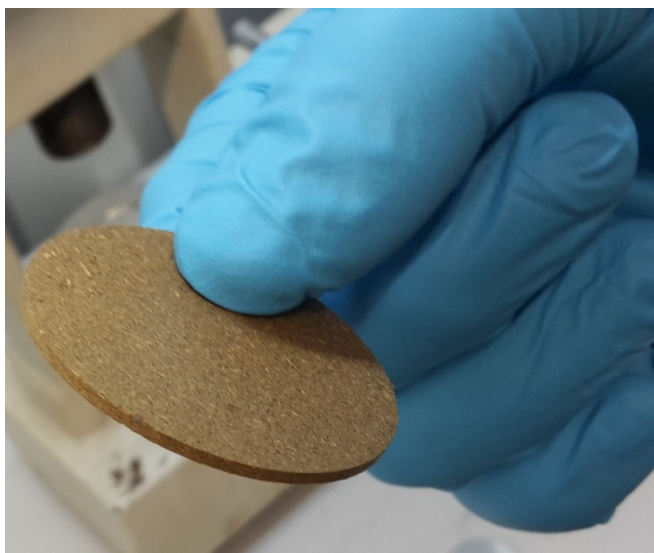


Abbildung 29: Probetablette aus 100 % Probenmaterial



Abbildung 28: Messung der Proben mit EDXRF-Pistole

Aus den verschiedenen Proben ähnlicher Matrix (Pferdemist, Sägespäne, Getreideabgang) können nun Pferdemist-Pellet-Standards bekannter Elementgehalte (bestimmt durch Eurofins mit invasiver Analytik) hergestellt werden, mit welchen eine Methode für die Kalibrierung der Röntgenfluoreszenz-Pistole definiert und überprüft werden kann.



## 5.1.2 PCDD/F-Bildungsmechanismen, Korrelationen und Minderungsmassnahmen

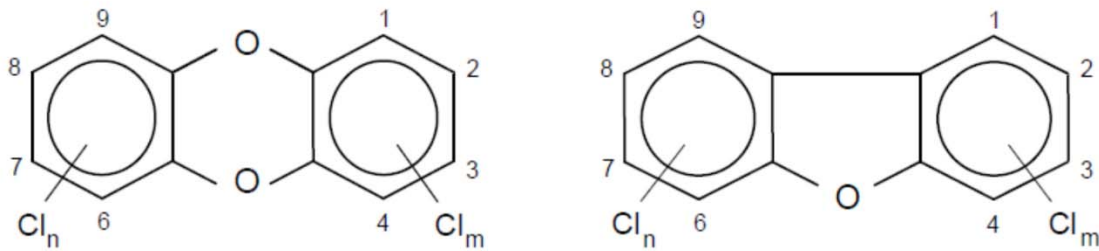


Abbildung 30 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) (Kaltschmitt, 2009)

## 5.1.2.1 Einfluss der Brennstoffzusammensetzung

In Abbildung 31 wird die PCDD/F-Bildung schematisch dargestellt. Das im Brennstoff gebundene Chlor trägt einerseits zur Ascheentstehung im Glutbett bei und andererseits werden aus diesem Chlor bei der Zersetzung gasförmige Chlorverbindungen gebildet. Insbesondere Chlorwasserstoff (HCl) trägt im Temperaturbereich von 180 bis 500 °C massgeblich zur PCDD/F-Bildung bei, indem es mit Sauerstoff reagiert und elementares Chlor freisetzt (Deacon-Prozess), das in der Folge bei der heterogenen De-Novo-Synthese zu PCDD/F weiter reagieren kann. Kupfer und in geringerem Ausmass auch Eisen wirken dabei katalytisch. Jedoch ist die Anwesenheit von partikulärem Kohlenstoff (z.B. in Flugasche) eine Bedingung für die Bildung der PCDD/F. „In synthetischen Abgasen mit HCl oder Cl<sub>2</sub> und sogenannten PCDD/F-Vorläufersubstanzen konnten bei homogenen Reaktionsbedingungen (d.h. nur gasförmige Reaktionspartner bzw. Abwesenheit eines als Katalysator wirkenden Feststoffes) keine messbaren PCDD/F-Mengen gefunden werden.“ [24] Deshalb sind die Ausbrandqualität und somit die feuerungstechnischen Bedingungen wesentliche Einflussfaktoren.

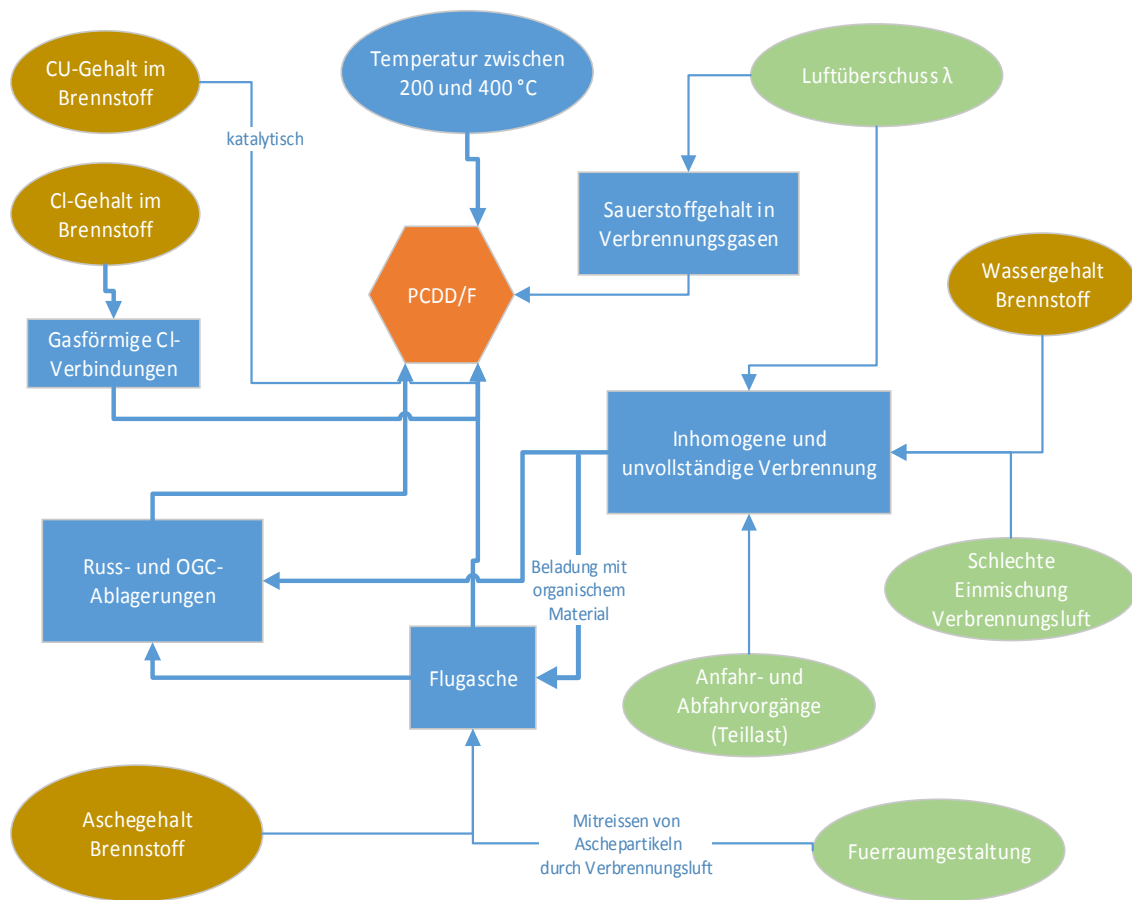


Abbildung 31 Wirkungsgefüge der PCDD/F-Bildung

### 5.1.2.2 Feuerungstechnischer Einfluss

Der PCDD/F-Gehalt der Flugstäube verhält sich in guter Näherung linear zum Restkohlenstoffgehalt in Flugasche, wie bei Abgasmessungen in Kehrichtverbrennungsanlagen festgestellt wurde. [25] Auch ist eine starke Temperatur- und Sauerstoff Abhängigkeit zu nennen. Das Bildungsmaximum von PCDD/F ist bei ca. 300 °C. Bei zu hohen Temperaturen werden die PCDD/F zerstört. Ab einem Sauerstoffgehalt von 12 Vol.-% im Abgas nehmen die PCDD/F-Emissionen stark zu. Einerseits, weil der Sauerstoff die De-Novo-Synthesereaktion antreibt und andererseits könnte der hohe Sauerstoffgehalt ein Indiz für eine schlechte Verbrennung infolge niedriger Feuerraumtemperatur sein (Reimann, 1992). Das Wasser im Brennstoff senkt lokal die Feuerraumtemperatur und wirkt sich negativ auf die Ausbrandqualität aus. Durch die Optimierung der feuerungstechnischen Parameter „Durchmischung mit Verbrennungsluft“ und „Regelung des Luftüberschusses“ kann die Entstehung von Flugasche (Russ- und OGC-Ablagerungen) gemindert werden. Entscheidend ist jedoch auch, dass die Beförderung der Flugasche in Abhitze Bereiche, also Bereiche mit Temperaturen um das Bildungsmaximum von PCDD/F, vermieden wird. Dies kann durch die Gestaltung des Feuerraumes beeinflusst werden.

### 5.1.2.3 Korrelationen zwischen feuerungstechnischen Parametern und PCDD/F-Emissionen

Thomas Nussbaumer kommt in seiner Studie [18] zu *Dioxin- und PAK-Emissionen der privaten Abfallverbrennung* zum Schluss, dass man aus den gemessenen Brennstoffparameter nicht auf einen erhöhten PCDD/F-Gehalt im Abgas geschlossen werden kann. Damit wird auch die Bestimmung



chlorierter Substanzen allein als unzureichende Basis zur Abschätzung der PCDD/F-Emissionen beurteilt.

Trotzdem kann man davon ausgehen, dass PCDD/F nur entstehen kann, wenn Chlor und genügend Kohlenwasserstoffe und insbesondere zyklische Aromaten vorhanden sind. Darüber hinaus müssen auch die Temperaturbedingungen stimmen, was besonders in der Anfahr- und der Ausbrandphase zutrifft. Eine Messung in diesen Phasen ist aber bisher nicht vorgesehen. Hier könnte der skizzierte Weg der Messung von PCDD/F in der Filterasche einen Ausweg bilden, da der ESP auch in diesen Phasen die partikelgebundenen Schadstoffe ablagert.

Folgende Korrelationen sind zu beobachten:

- Je höher der Kohlenstoffgehalt der Flugasche (z.B. Faktor 10), umso höher ist der PCDD/F-Gehalt (ebenfalls Faktor 10; siehe Abbildung 32.)

Hoher Kohlenstoffgehalt in der Flugasche ist klar ein Zeichen unvollständiger Verbrennung [18]. Zudem stehen damit der de-Novo-Synthese genügend Kohlenwasserstoffe (auch zyklische) zur Verfügung. Ausserdem kann bei gutem Gasausbrand d.h. niedrigen CO- und C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Konzentrationen im Abgas keine de-Novo-Synthese erfolgen. Insbesondere die Konzentration von zyklischen Aromaten ist hierbei entscheidend. PCDD/F haben ihr Bildungsmaximum bei 300 °C. Dies gilt auch für zyklische Aromaten.

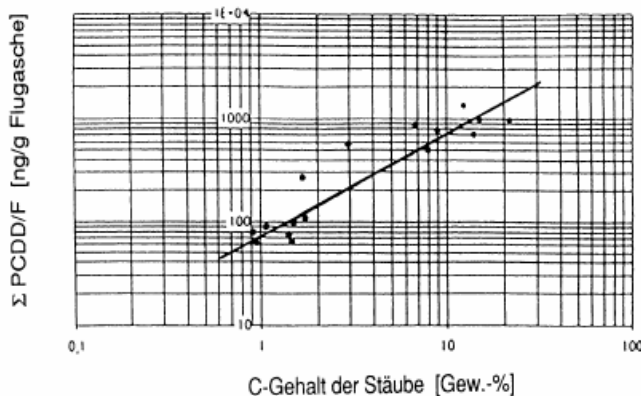


Abbildung 32 PCDD/F in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes der Flugasche bei der Müllverbrennung [18]

- Je höher der Chlorgehalt des Brennstoffes, umso höher der PCDD/F-Gehalt. Jedoch muss hierbei der Memory Effekt berücksichtigt werden. Abbildung 33 zeigt, dass der Memory-Effekt zu deutlich höheren Emissionen führt, als rein durch die Cl-Zunahme zu erwarten wäre.

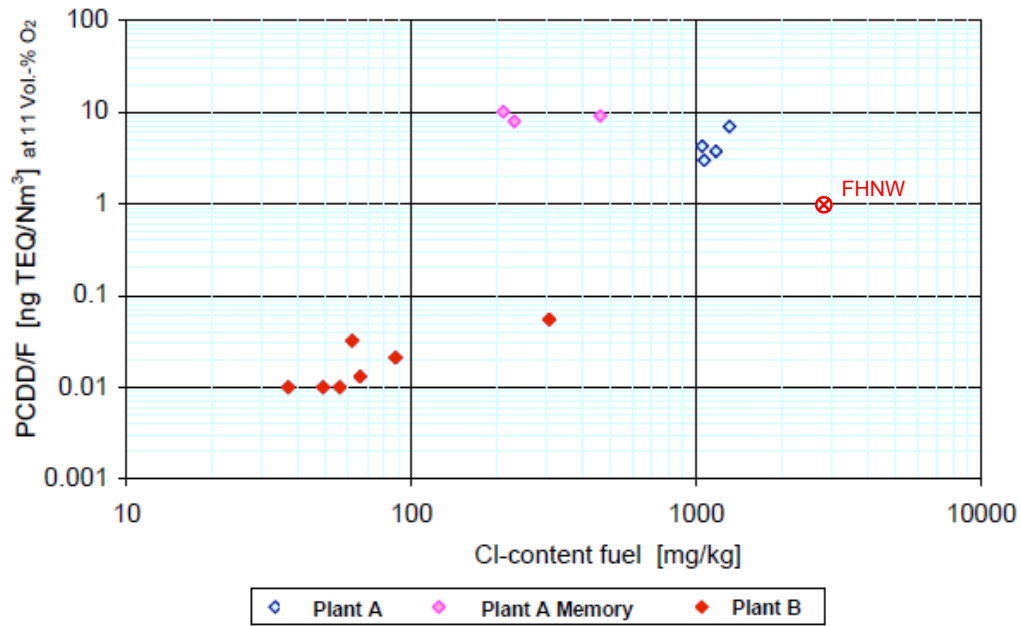


Abbildung 33 Memory-Effekt: PCDD/F-Emissionen (bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub>) bei Messungen an zwei gewerblichen Restholzfeuerungen [18]

- Je höher der Luftüberschuss, umso höher der PCDD/F-Gehalt in den Abgasen.  
Dies trifft vor allem für O<sub>2</sub>-Gehalte von > 10 % (also  $\lambda < 2$ ) zu. Vermutlich ist dies auf die tiefe Flammentemperatur zurückzuführen. Hohe Verbrennungstemperaturen führen zu niedrigen CO- und OGC-Emissionen und damit auch zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit für die PCDD/F-Bildung bei der Verbrennung.

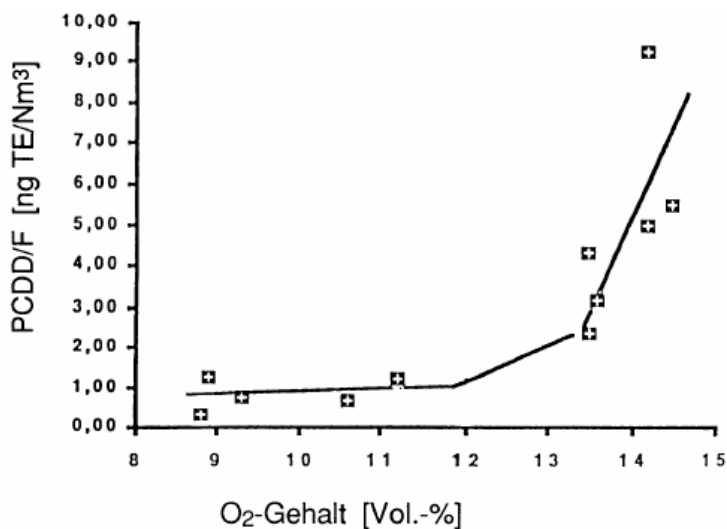


Abbildung 34 PCDD/F in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts im Abgas bei der Müllverbrennung [Reimann 1992 siehe] aus [18] Abbildung 2.15.

- Je höher der Chlorgehalt des Brennstoffes, umso höher ist der PCDD/F-Gehalt in der Flug- und Filterasche.
- Der Einsatz eines SNCR- oder SCR-Katalysators reduziert die PCDD/F-Emissionen teilweise massiv.



## Phasen 2 und 3

- Allfällige ESP sollten im Temperaturbereich  $< 200\text{ °C}$  arbeiten. Die Entstehung von PCDD/F durch die de-Novo-Synthese wurde bei der thermischen Behandlung von Filterstäuben und nachfolgendem Abkühlen der Abgase im Bereich von  $200$  bis  $450\text{ °C}$  beobachtet [26]. Zur Minimierung der PCDD/F-Emissionen in Verbindung mit Entstaubungsanlagen ist somit eine Abgastemperatur  $< 200\text{ °C}$  empfehlenswert. Hierdurch kann die de-Novo-Synthese (der massgebliche Bildungsmechanismus von PCDD/F) im Bereich der Entstaubungsanlagen weitergehend vermieden werden [14].
- Der PCDD/F-Gehalt der Asche kann über die Korrelation durch den Chlorgehalt der Asche nachgewiesen werden, wie in Abbildung 35 gezeigt wird.

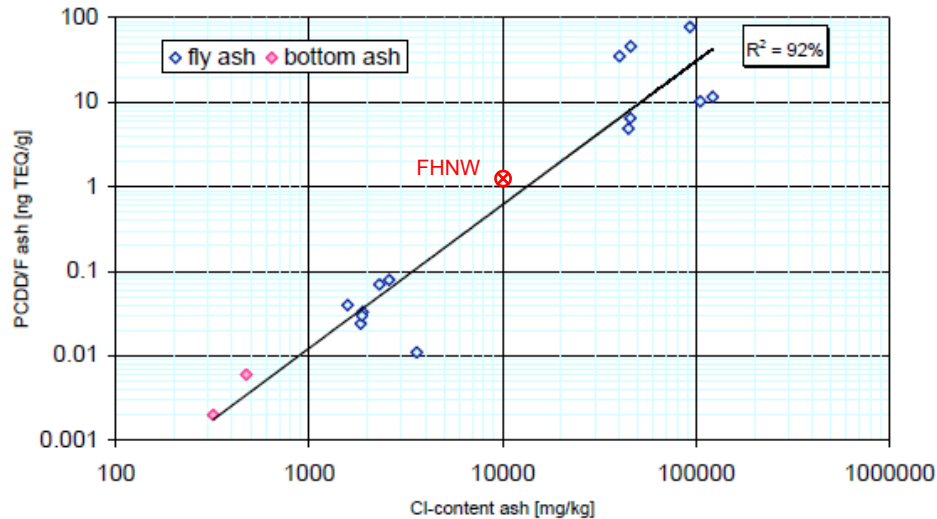


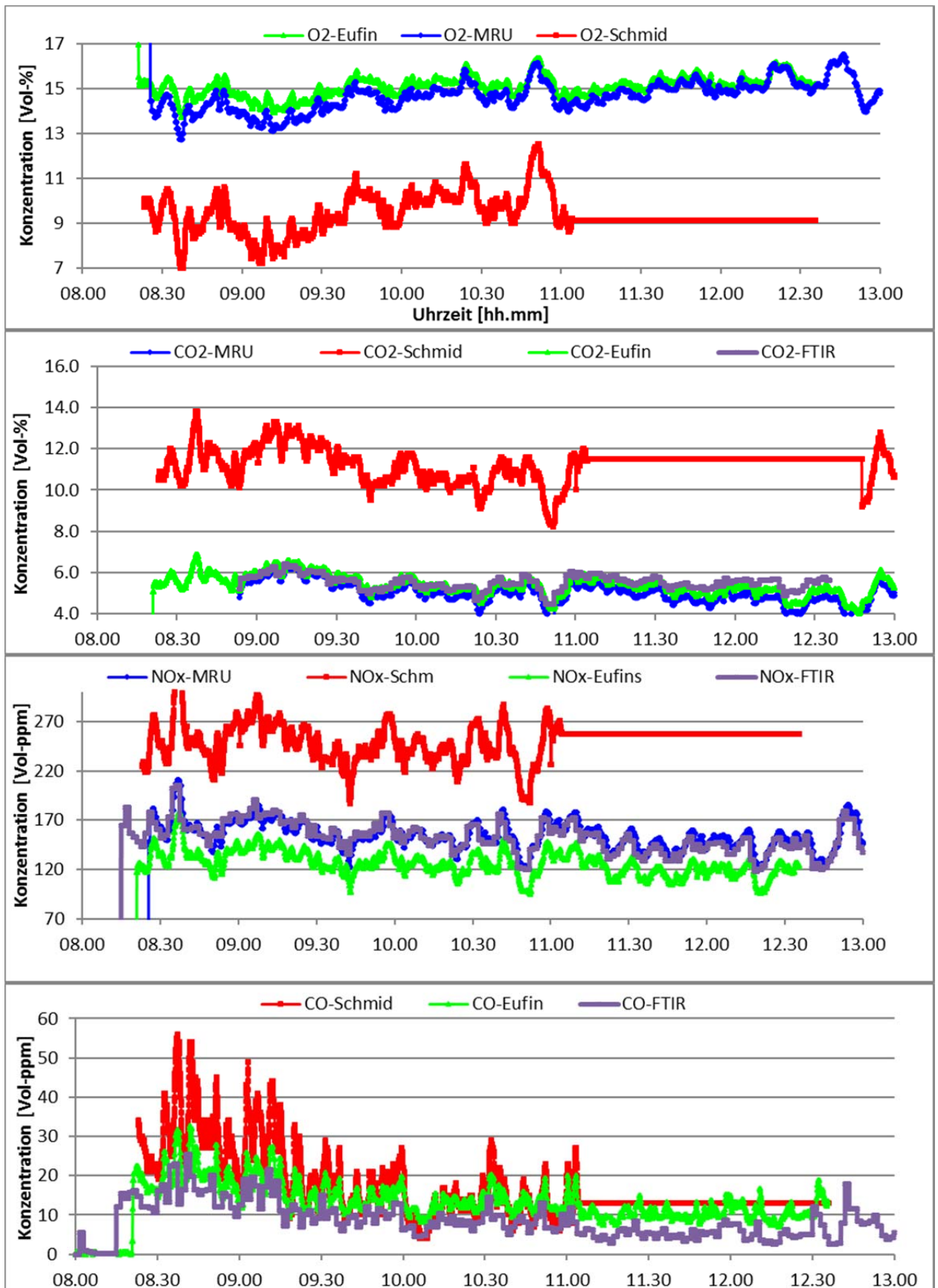
Abbildung 35 PCDD/F-Gehalt in der Asche in Abhängigkeit des Chlorgehalts in der Asche (Abbildung 4.28 in [18] aus [19])



### 5.1.3 Messresultate der Verbrennungsversuche

#### 5.1.3.1 Zeitlich synchronisierte Messresultate bei 85 % der Nennleistung (09.09.2016 )

Die zeitlich synchronisierten Werte beziehen sich auf trockenes Abgas.



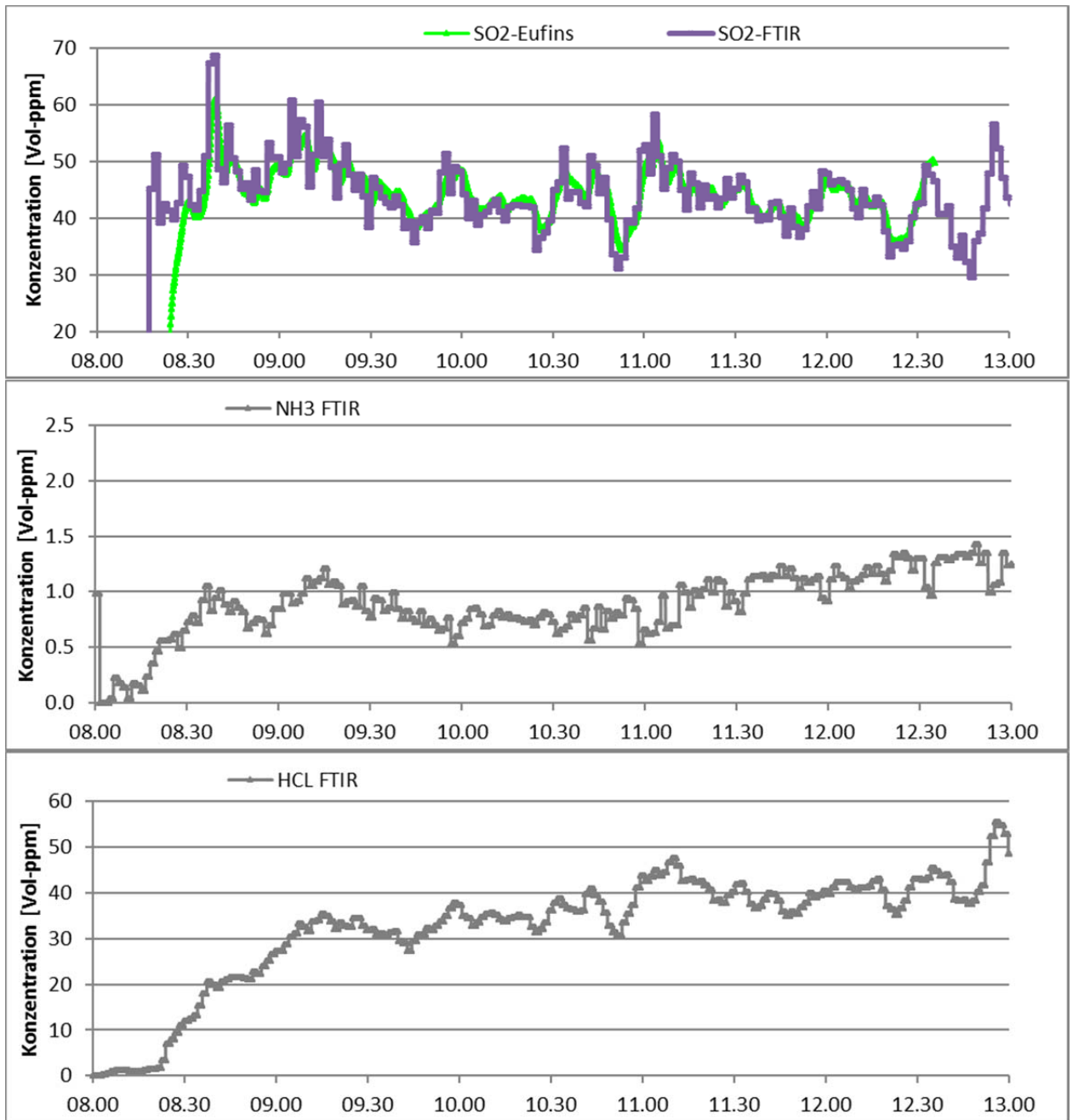


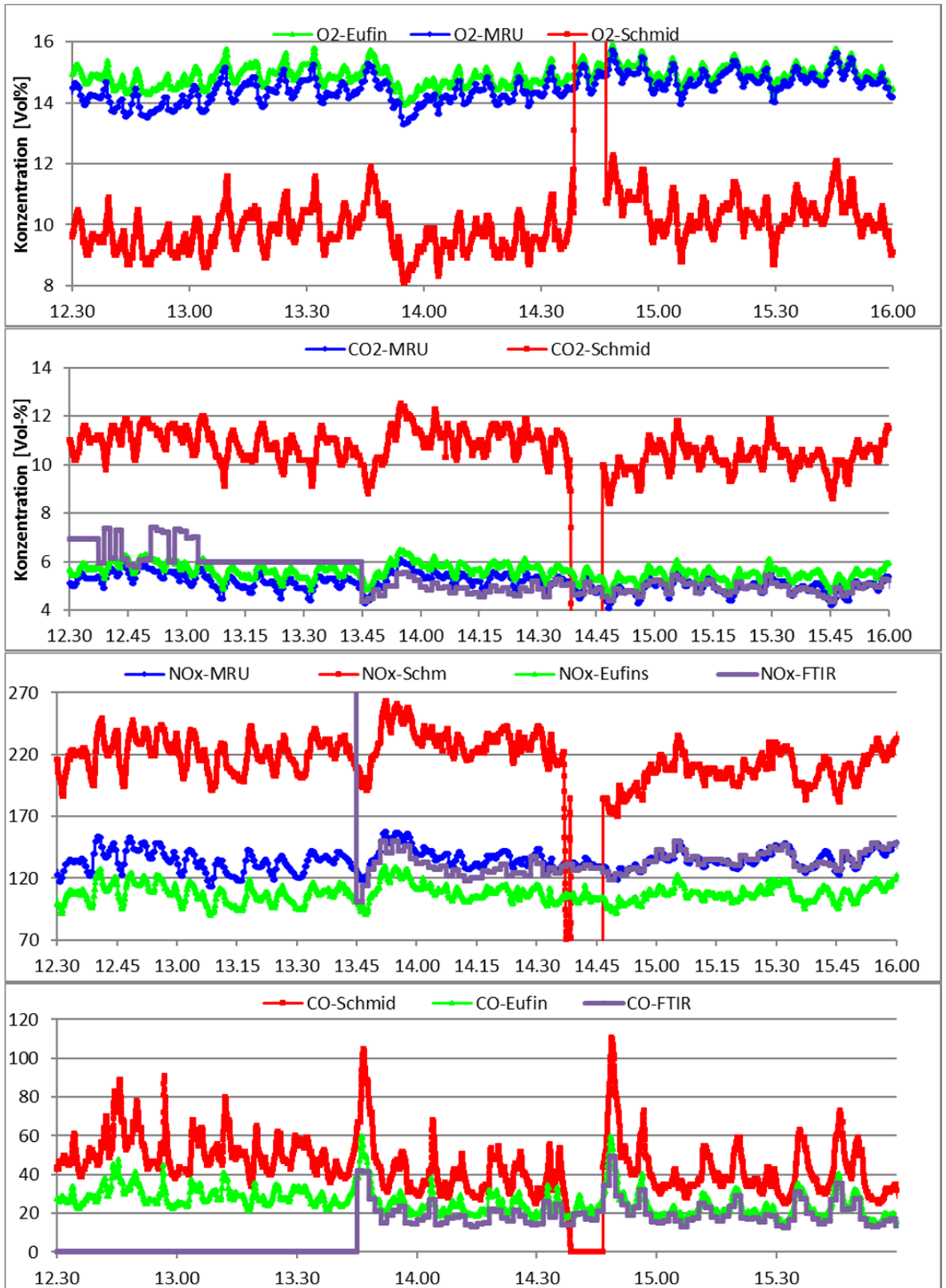
Abbildung 36 Kontinuierliche Aufzeichnung verschiedener Gase am 9.9.16

### 5.1.3.2 Zeitlich synchronisierte Messresultate bei 30 % der Nennleistung (08.09.2016)

Wenn nicht anders angegeben sind die Werte in Volumen-ppm dargestellt. Die zeitlich synchronisierten Werte beziehen sich auf trockenes Abgas. Der Versatz der Kurven ist auf die unterschiedliche Verdünnung des Abgases an den Messstellen zurückzuführen.



Phasen 2 und 3



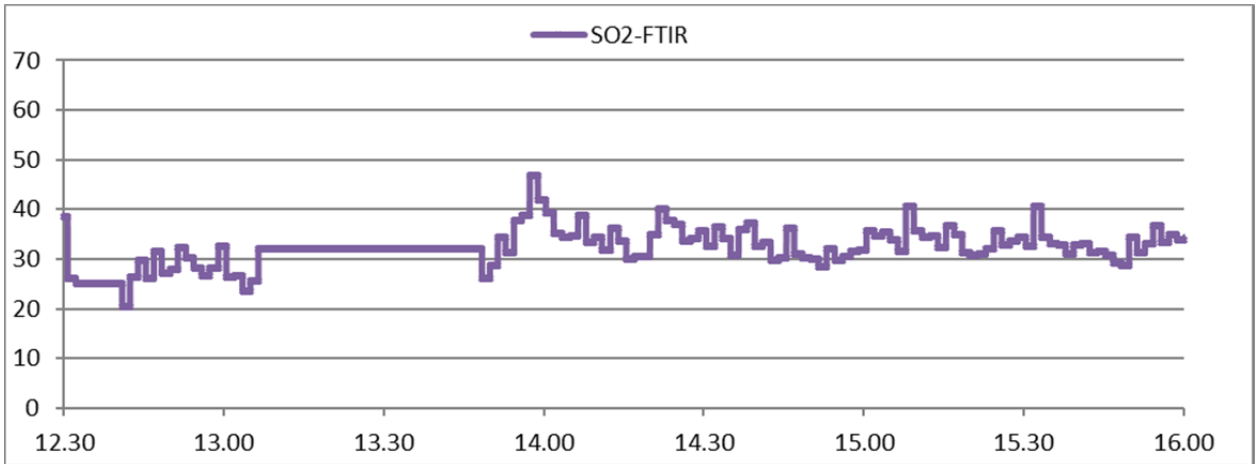


Abbildung 37 Kontinuierliche Aufzeichnung verschiedener Gase am 8.9.16

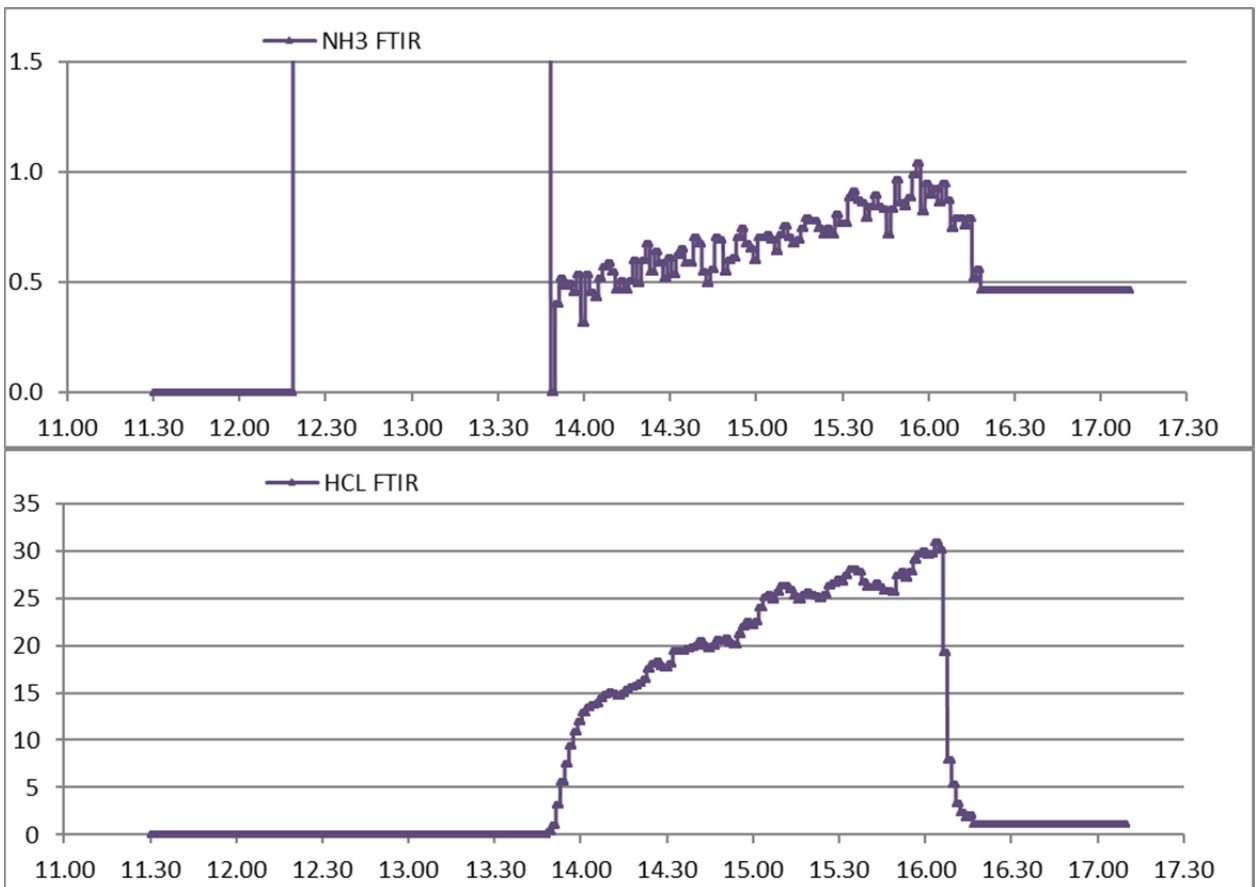


Abbildung 38 Kontinuierliche Aufzeichnung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$ . Die Messung bis 13:50 (vor der Nullpunktnahme) muss ausgeklammert werden.



### 5.1.3.3 Halbstunden-Mittelwerte

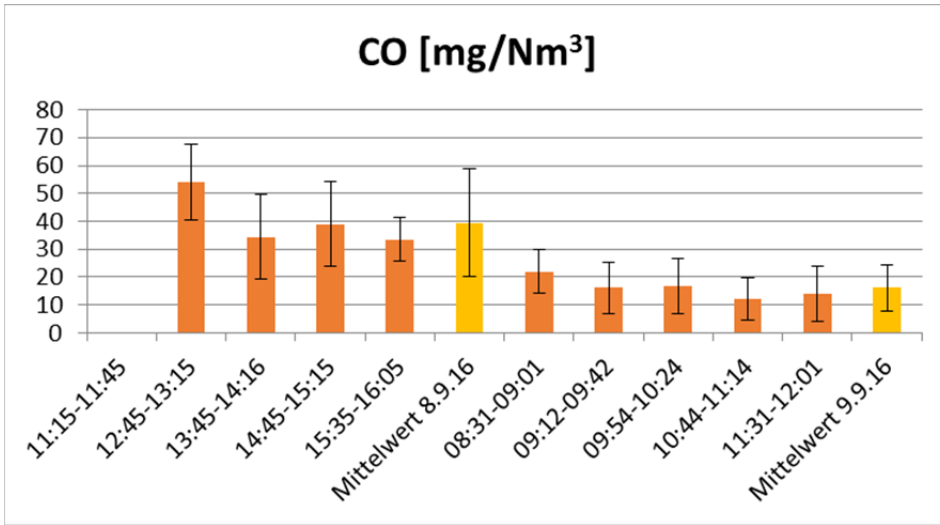


Abbildung 39: Gemessen an Messstellen 1-3 mit 3 Geräten

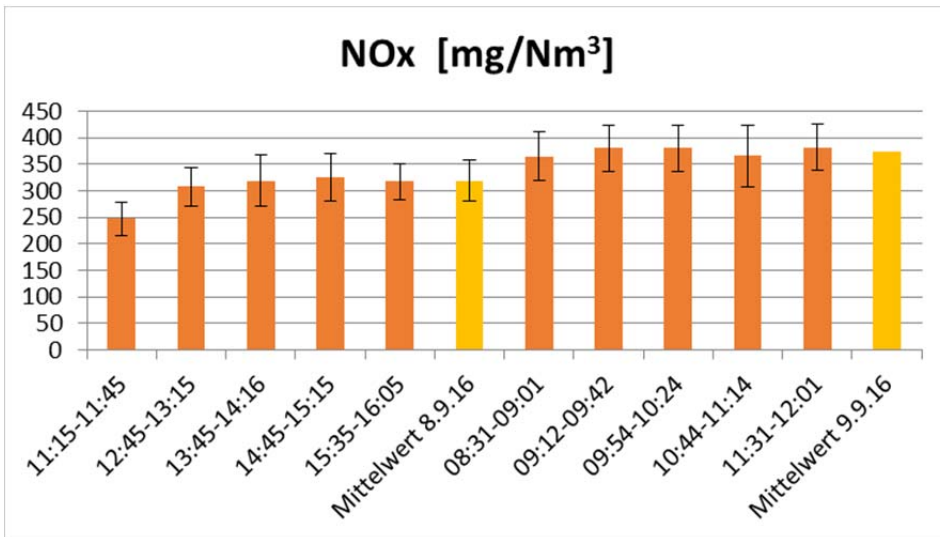


Abbildung 40: Gemessen an Messstellen 1-3 mit 4 Geräten

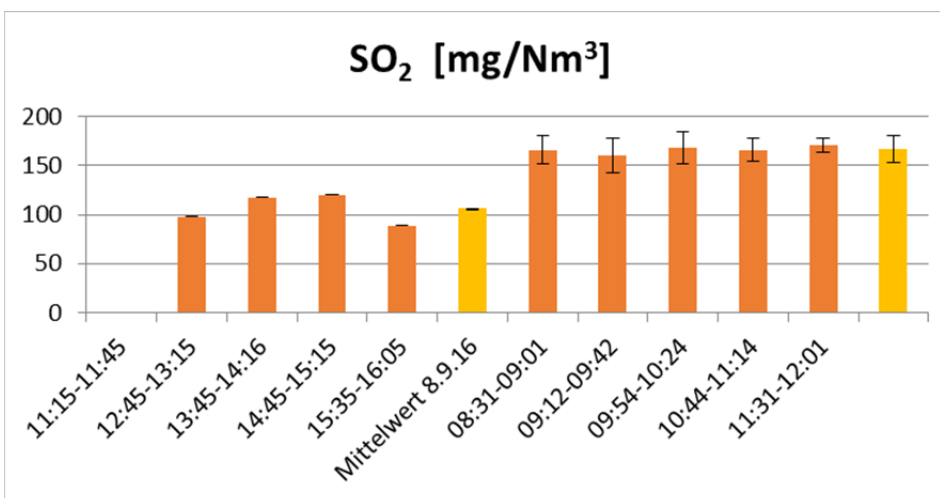


Abbildung 41: Gemessen an Messstellen 2 und 3 mit 2 Geräten

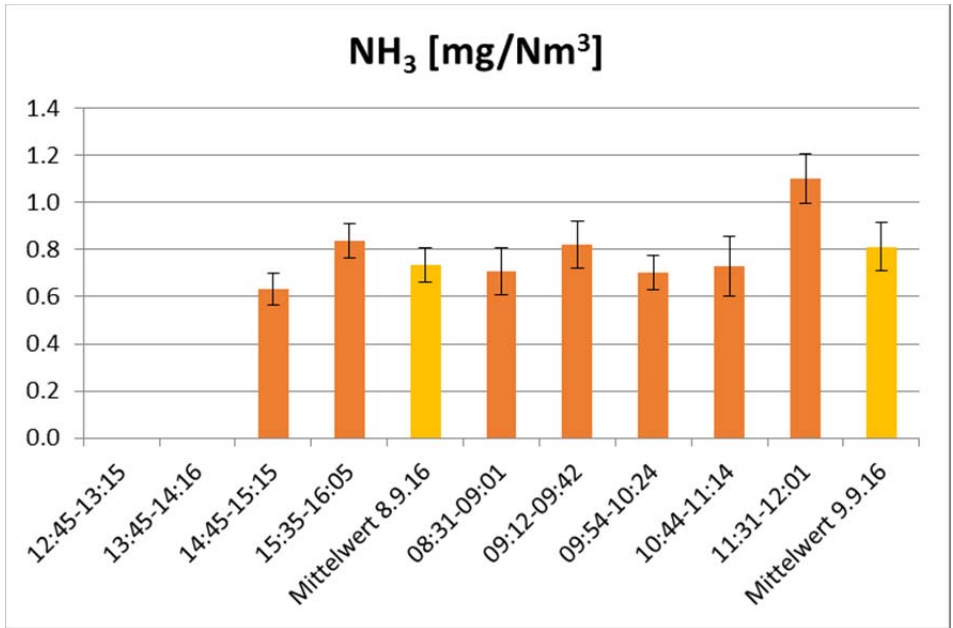


Abbildung 42: Gemessen an Messstelle 2 mittels FTIR

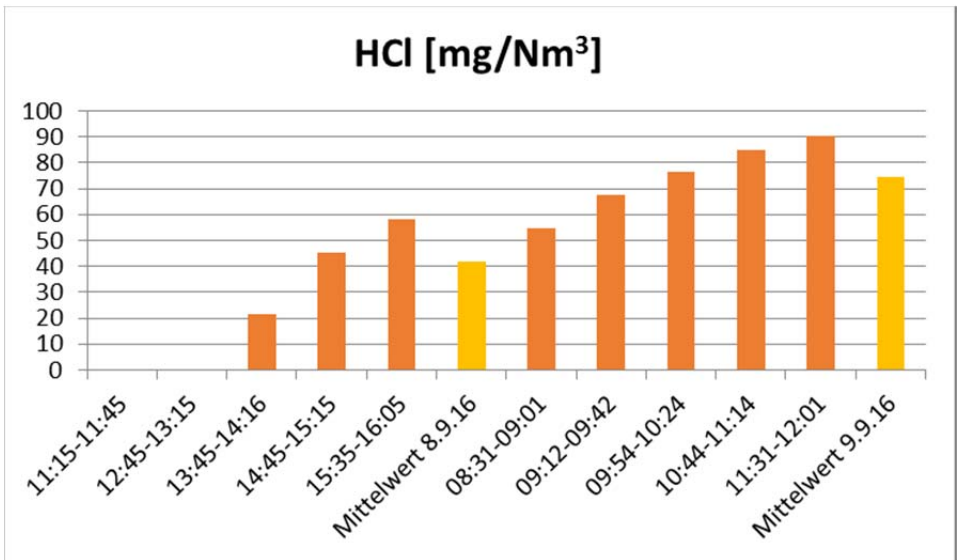


Abbildung 43: Gemessen an Messstelle 2 mittels FTIR



## 5.1.3.4 Mittelwerte über die gesamte Messdauer

Mittelwerte über die Messdauer von 12:26-16:05 am 08.09.2016 und von 08:25-13:30 am 09.09.2016		Messstellen			
		1	2	3	
		Verantwortung			
		Schmid	FHNW	Eurofins	
		Geräte			
Parameter	Datum	Ecom J2KN	MRU	FTIR	PG350 SRM
O <sub>2</sub> [Vol-%]	08.09.2016	9.9	14.5	n.v.	14.9
	09.09.2016	9.7	14.7	n.v.	15.1
CO <sub>2</sub> [Vol-%]	08.09.2016	10.7	5.1	4.9	5.6
	09.09.2016	10.5	5.0	5.5	5.4
CO <sub>2</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ] @13%O <sub>2</sub>	08.09.2016	15.2	12.4	11.8	14.5
	09.09.2016	14.6	12.4	13.7	14.5
CO [ppm]	08.09.2016	45.9	Ausfall	19.9	26.4
	09.09.2016	17.3	Ausfall	8.4	13.8
CO [mg/Nm <sup>3</sup> ] @13%O <sub>2</sub>	08.09.2016	41.4	Ausfall	30.6	43.4
	09.09.2016	15.3	Ausfall	13.3	23.4
NO <sub>x</sub> [ppm]	08.09.2016	216.7	134.4	132.3	107.9
	09.09.2016	247.3	153.0	151.6	126.3
NO <sub>x</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ] @13%O <sub>2</sub>	08.09.2016	321.6	333.4	333.4	290.9
	09.09.2016	358.6	398.3	394.6	350.9
SO <sub>2</sub> [ppm]	08.09.2016	n.v.	n.v.	33.7	n.v.
	09.09.2016	n.v.	n.v.	43.6	44.6
SO <sub>2</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ] @13%O <sub>2</sub>	08.09.2016	n.v.	n.v.	118.0	n.v.
	09.09.2016	n.v.	n.v.	158.0	172.4
NH <sub>3</sub> [ppm]	08.09.2016	n.v.	n.v.	0.71	n.v.
	09.09.2016	n.v.	n.v.	0.99	n.v.
NH <sub>3</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ] @13%O <sub>2</sub>	08.09.2016	n.v.	n.v.	0.66	n.v.
	09.09.2016	n.v.	n.v.	0.95	n.v.
HCl [ppm]	08.09.2016	n.v.	n.v.	20.0	n.v.
	09.09.2016	n.v.	n.v.	35.7	n.v.
HCl [mg/Nm <sup>3</sup> ] @13%O <sub>2</sub>	08.09.2016	n.v.	n.v.	40.0	n.v.
	09.09.2016	n.v.	n.v.	73.7	n.v.



## 5.1.4 Ascheanalysen zu den Schmid-Verbrennungsversuchen

Interner Bericht FHNW, Autor: Nemo Lohberger, 07.12.2016

### 5.1.4.1 Ausgangslage

Auf einer Vorschubrostfeuerung von Schmid mit ca. 500 kW Nennleistung wurden Verbrennungsversuche mit Pferdemitpellets durchgeführt, die vorgängig einer umfassenden Analyse unterzogen wurden. Am 08.09.2016 wurde mit 30 % und am 09.09.2016 mit 85 % der Nennleistung gefahren. Es wurde eine umfassende Abgasanalyse durchgeführt. Neben den gängigen Emissionsmessungen (CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> und Staub) wurden auch PCDD/F-Messungen durchgeführt und mittels FTIR weitere Abgasbestandteile gemessen. Ausserdem wurden die Schlacke, die Rostasche, die Zyklonasche und die Filterasche gesammelt. Es wurde relativ hohe Staubemissionen gemessen. Es ist naheliegend, dass der hohe Aschegehalt des Brennstoffes und insbesondere der hohe Gehalt der leichtflüchtigen Elemente Cl und K im Brennstoff dafür mitverantwortlich sind.

### 5.1.4.2 Ziele

Die Aschefraktionen sollen auf ihre Bestandteile untersucht werden, um die Abbrand Qualität beurteilen zu können und Erkenntnisse zu den chemischen und physikalischen Prozessen bei der Verbrennung von schwierigen Brennstoffen zu vertiefen. Dabei sind insbesondere der Kohlenstoffgehalt und die mineralische Zusammensetzung der Aschen interessant.

### 5.1.4.3 Methoden

Die Aschefraktionen werden auf mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) und mittels chemischem Aufschluss und Ionenchromatografie kombiniert mit Massenspektrometrie (ICP-MS) auf verbrennungstechnisch wichtige Elementgehalte untersucht. In welcher Molekularen Konfiguration diese Elemente vorliegen soll mittels thermogravimetrischen Analysen (TGA) aufgezeigt werden.



#### 5.1.4.4 Proben

Krzl.	Nomenklatur lang	Beschreibung
A26	As-Ro35-SchA26	Rostasche von A21 bei Schmidfeuerung 30 %
A28	As-Zy35-SchA28	Zyklonasche von A21 bei Schmidfeuerung 30 %
A31	As-Fi35-SchA31	Filterasche von A21 bei Schmidfeuerung 30 %
A33	As-Sc35-SchA33	Schlacke von A21 bei Schmidfeuerung 30 %
A39	As-Fi85-SchA39	Filterasche von A21 bei Schmidfeuerung 85 % (nach Nachreinigung)
A46	As-So85-BioA46	Ablagerung von Flugasche an der Staubentnahmesonde

*Tabelle 14 Ascheproben Nomenklatur*

#### 5.1.4.5 Elementaranalyse aller Fraktionen

Stichproben der gesammelten Aschefraktionen wurden gemahlen und mit Wachs (Verhältnis 6:1) zu Standards gepresst, welche mit der XRF-Pistole gemessen wurden. Die XRF-Messung wird mit ICP-MS aus einem externen Labor kalibriert. Die Probenvorbereitung und Messmethode sind in Kapitel 3.2 des Berichtes «Bioburn - alternative Brennstoffe» genau beschrieben. Der Bericht ist im Anhang.

In Abbildung 44 ist klar erkennbar, wie sich die aerosolbildenden Elemente K, Cl und S in der feinsten Aschefraktion anreichern. Auch die schon bei der Holzverbrennung festgestellte Anreicherung von Zn und anderen Schwermetallen (mit Ausnahme von Fe) in der Filterasche kann bestätigt werden. Die Konzentration von Si, P hingegen nimmt in Richtung feinere Aschefraktionen ab. Die hohe Konzentration von Ca in der Zyklonasche fällt auf. Natrium kann mit RFA nicht gemessen werden, ist aber gemäss Literaturrecherchen in unerheblichen Konzentrationen enthalten.

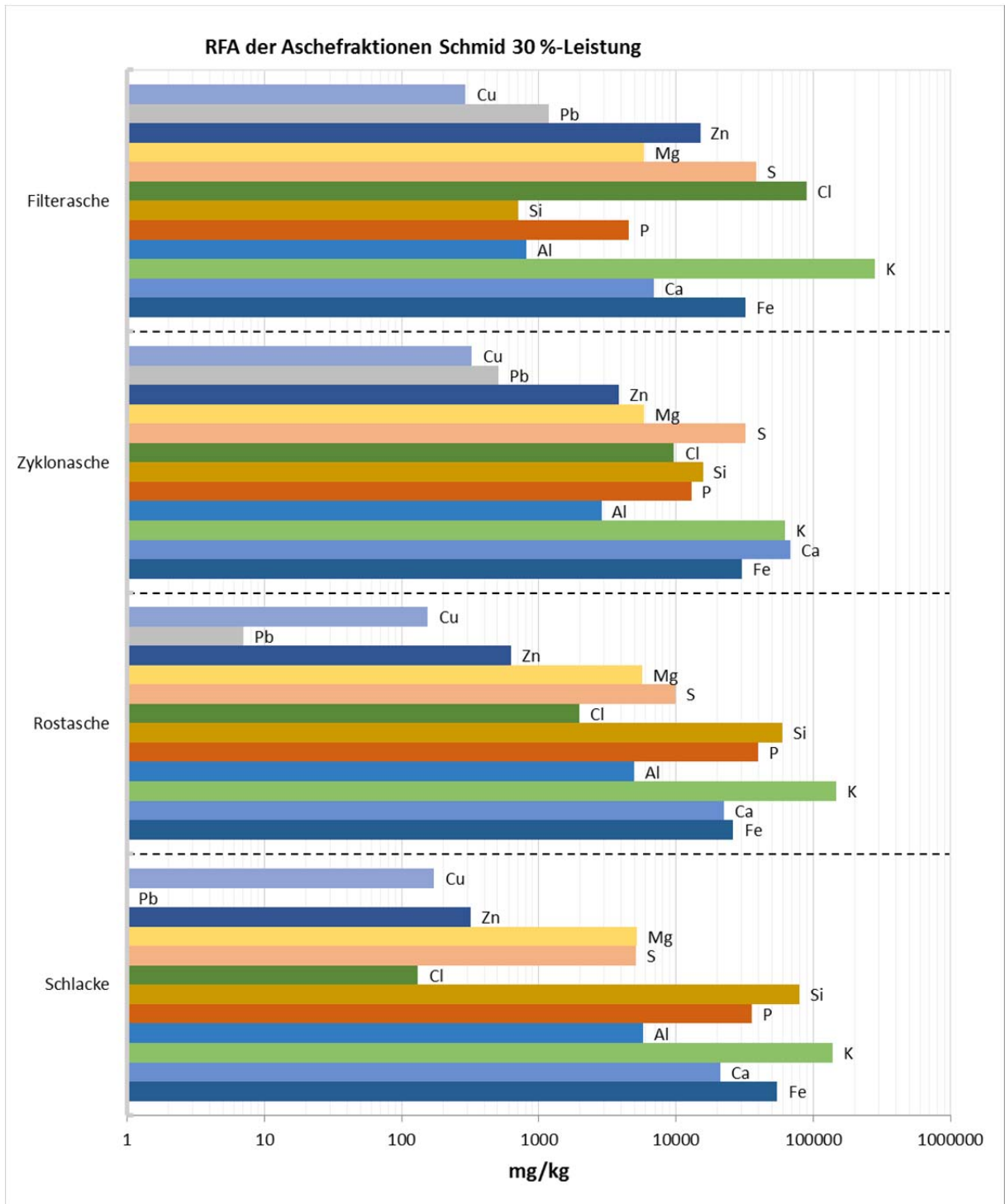


Abbildung 44: RFA der Spurenelementgehalte in der Asche

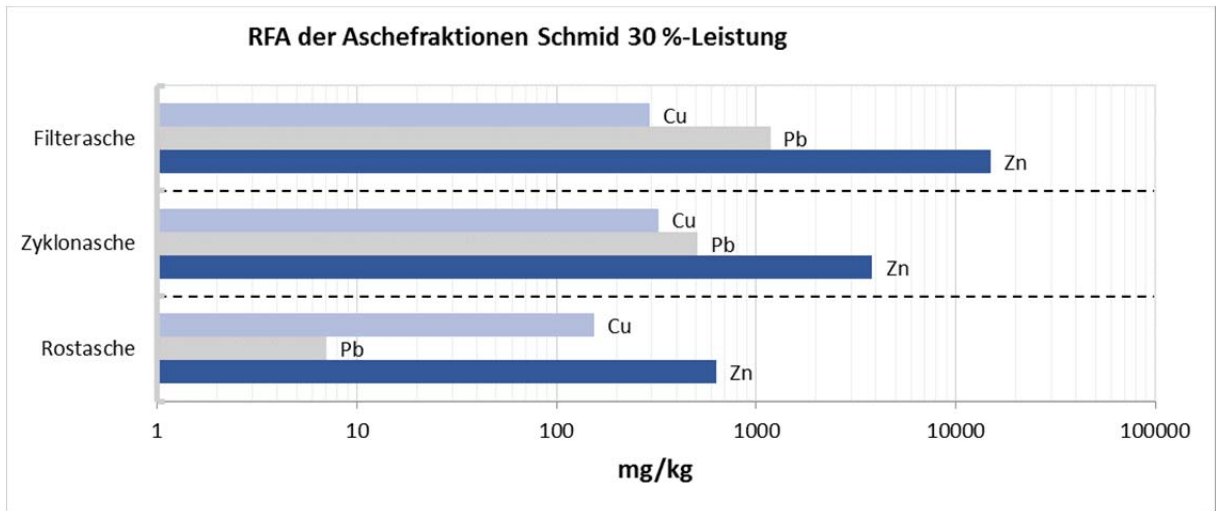


Abbildung 45: RFA der Aschefraktionen auf Schwermetalle

Bei der Filterasche, die am 08.09.2016 bei 30 % Leistung entnommen wurde ist die schwarze Färbung auffallend, die jedoch bei der Asche, die sich an der Staubsonde ansammelte nicht vorhanden war. Dies liess vermuten, dass der Filter bereits schon belastet war, es sich also um Verschleppung aus einem früheren Versuch handeln könnte. Deshalb wurde bei der 2. Messung bei 85 % Leistung sowohl die Filterasche vor (A30, A31) und nach der Abreinigung des Filters (A39) gesammelt. Die Filterasche vor Abreinigung bei 85 % Leistung unterschied sich optisch gar nicht von der aus dem Versuch mit 30 % Leistung vom Vortag auf Abbildung 47. Der Unterschied zur Filterasche nach der Abreinigung in Abbildung 48 ist offensichtlich. Es wurde ausserdem die Asche die sich an der Staubentnahmesonde angesammelt hat entnommen, die auch deutlich heller war als die Probe A31.

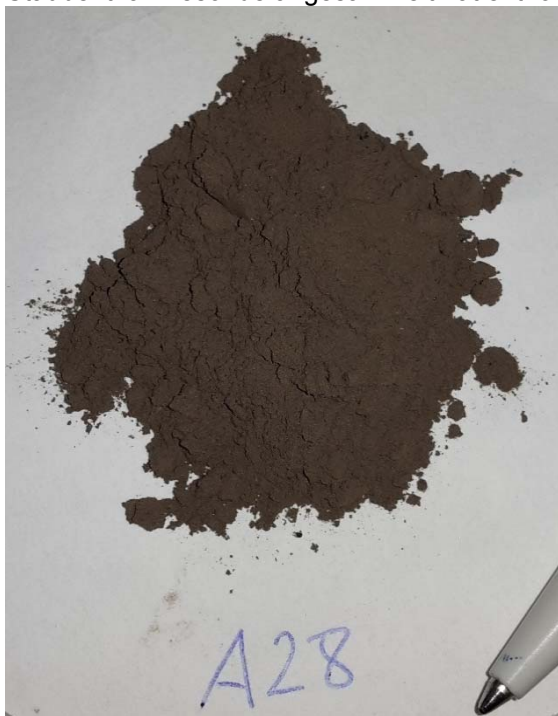


Abbildung 46: Bild der Zyklonasche



Abbildung 47 Filterasche A31 entnommen aus ESP nach Versuch bei 30 % Leistung



Abbildung 48 Filterasche A39 entnommen aus ESP nach Versuch bei 85 % Leistung und nach Abreinigung



Abbildung 49: Staub an Staubentnahmesonde, Probe A46

Sie Staubfilterung nach dem Zyklon wurde mittels eines Röhren-Elektrofilter der Firma Meisterfilter erbracht. Dieser generiert in den Röhren ein elektrisches Feld zwischen der emittierenden negativen Sprühelektrode und der geerdeten Niederschlagselektrode mit einer Spannung von 20 kV bis 80 kV. Die Röhren werden von Zeit zu Zeit durch die integrierte Abreinigungsmechanik mittels Bürsten gereinigt.

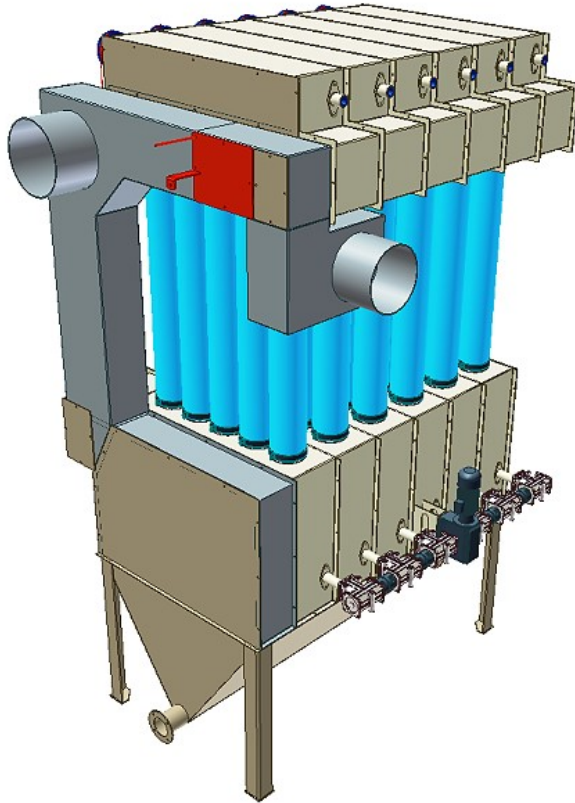


Abbildung 50 Röhren-Elektrofilter von Meisterfilter



### 5.1.4.6 TGA zwecks Messung des Restgehaltes an Brennbaren

#### Material und Messaufbau

- TGA am IKT: TA Instrument TGA Q500
- TGA im IBRE-Labor: Netzsch STA 409 PC
- Präzisionswaage

#### TGA der Filterasche A31 (aus Verbrennungsversuchen bei 30% Leistung)

An der TGA Q500 von TA Instruments wurden die Abbaukurven von 5 mg  $\pm$  0.3 mg Filterasche je drei Mal unter Luft und unter Stickstoff gemessen. Es wurde mit 20K/min auf 1'000 °C aufgeheizt und dann noch isotherm 5 Minuten auf 1'000 °C gehalten. Die isotherme Stufe bei 1'000 °C führt zu einer Verzerrung in der temperaturskalierten Grafik.

Unter Luft in Abbildung 51 sind vier Abbaustufen erkennbar. Nach der Trocknung bis 150 °C eine erste Stufe von ca. 7 % Massenverlust mit einer Schulter um 250 °C und eine zweite mit einem Peak bei ca. 440 °C bei der ca. 15% der Masse verflüchtigt wird. Dann eine kleine Stufe bei 600 °C mit lediglich ca. 1 % Massenverlust. Darauf folgt eine vierte Stufe bei der die Asche weitere 50 % der Masse verliert, mit einem Abbau-Peak um 900 °C. Übrig bleibt ein Rückstand von ca. 20-30 %.

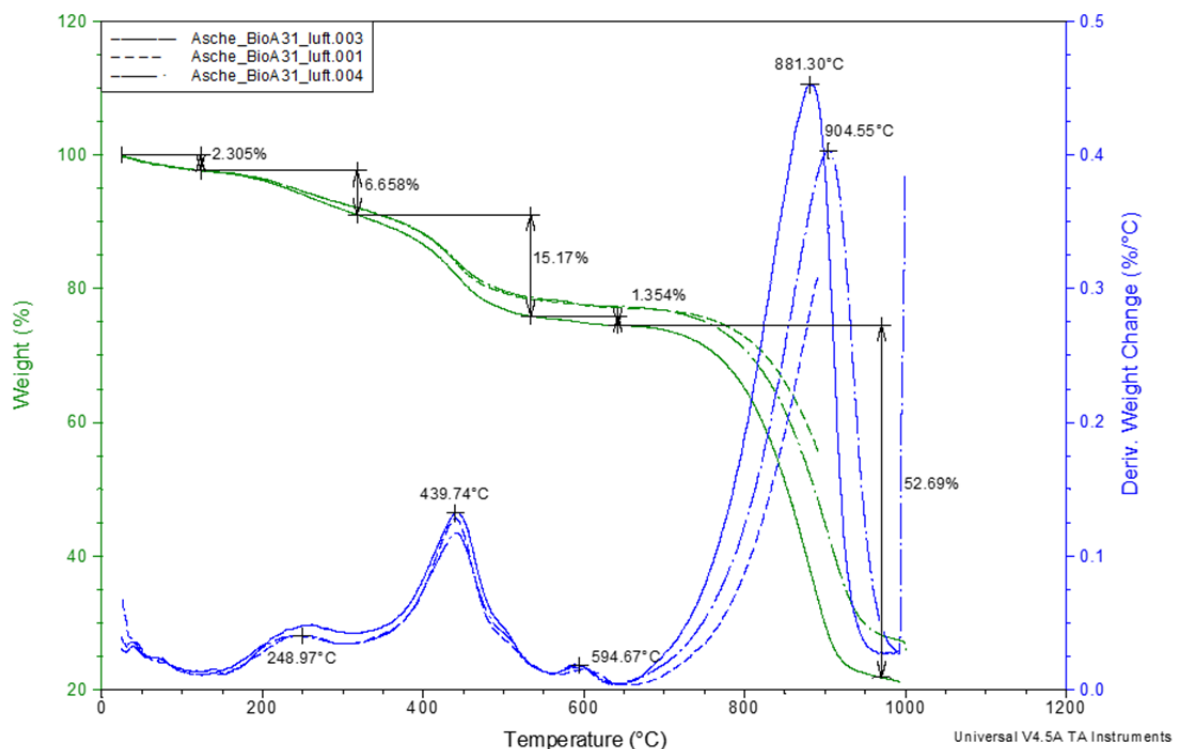


Abbildung 51 TGA der Filterasche unter Luft



Unter Stickstoff sind nur 3 Stufen erkennbar. Eine leichte Stufe nach der Trocknung mit ca. 8 % Massenverlust mit einem Maximum um ca. 240 °C. Eine weitere grössere Stufe von ca. 20 % mit einer Schulter bei 673 °C und einem Peak bei 709 °C. Und zum Schluss eine Stufe mit einer Reduktion von ca. 50 % auf einen Rückstand zwischen 15 und 20 % mit einem Peak bei ca. 900 °C.

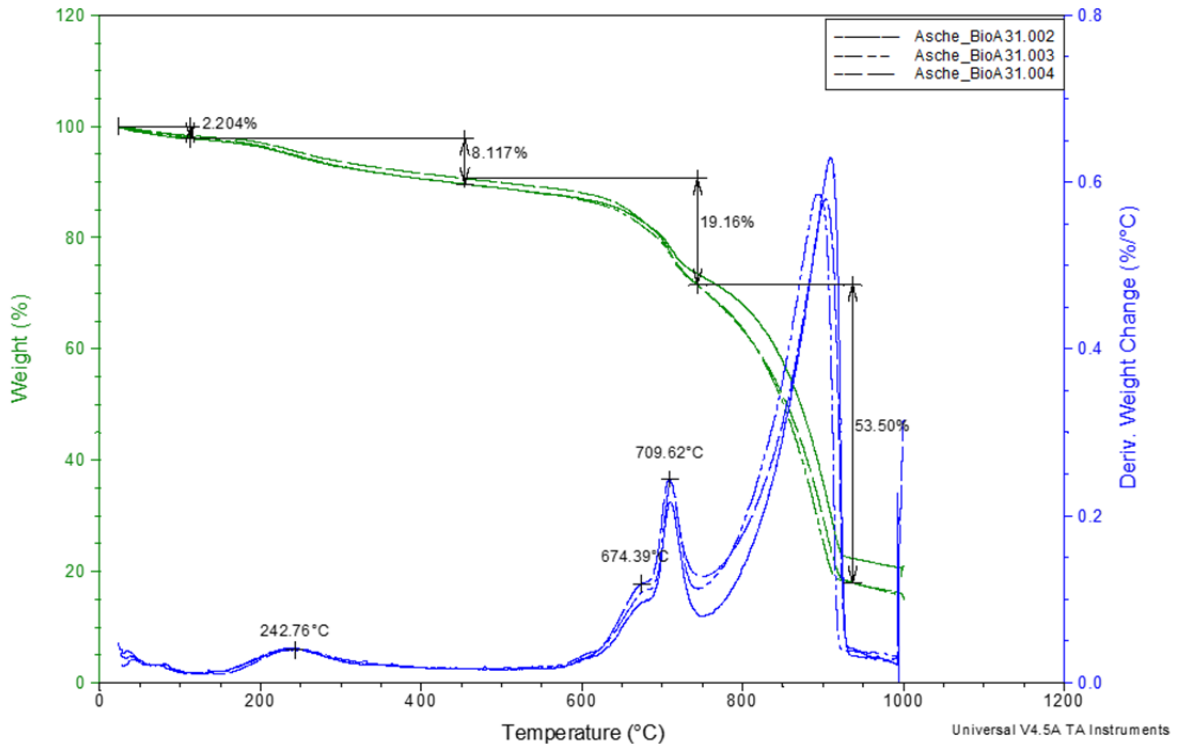


Abbildung 52 TGA der Filterasche unter Stickstoff

### Interpretation

Beim Vergleich in Abbildung 53 ist der oxidative Abbau unter Luftatmosphäre um 400 °C ersichtlich. Offensichtlich wird hier Kohlenstoff oxidativ freigesetzt, der unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre erst bei von 600-750 °C freigesetzt wird. Bei diesen Temperaturen werden jedoch auch CaCO<sub>3</sub> zu CO<sub>2</sub> und CaO zersetzt. Dies zeigt auch die Messung in Abbildung 54 von Obernberger et. al. [12] mit reiner Strohasche (kontrolliert verascht). Mittels simultaner DSC hat Obernberger temperaturabhängige Phasenwechsel genau bestimmt und daraus die wahrscheinlichsten Abbauprozesse ermittelt. Oberhalb von 600 °C werden die Abbaustufen durch die Zersetzung der Salze verursacht. Auffällig ist jedoch, dass dieser Abbau bei Obernberger bei 84 m-% endet, wobei die Filterasche der Schmid-Verbrennungsversuche auf bis unter 20 % reduziert wird. Metalloxide haben in der Regel einen höheren Zersetzungspunkt als Metall-Chloride, -Sulfide und -Carbonate. Es liegt also nahe, dass der Anteil an diesen Substanzen bei der Schmid-Filterasche relativ hoch ist. Die Analyse nach EN ISO 16948 durch Eurofins ergab einen Kohlenstoffanteil von 12.8 % (wf). Dies entspricht gerade der Stufe um 400 °C. Leicht irritierend ist, dass Eurofins mittels EN ISO 18122 (Glührückstand bis 550°) einen Aschegehalt von 58 % gemessen hat. Bei uns sind es bis 600 °C noch über 70 % Rückstand. Offensichtlich bewirkt die kleinere Aufheizrate und längere Verweilzeit bei Eurofins, dass mehr S- und Cl-Verbindungen in der Asche verdampfen. (Hinweis der EN ISO 16948: Bei einem hohen Gehalt an S und/oder Cl ist zu beachten, dass mehr als 50 % dieser Elemente durch Veraschung bei 550 °C verlorengehen können.)

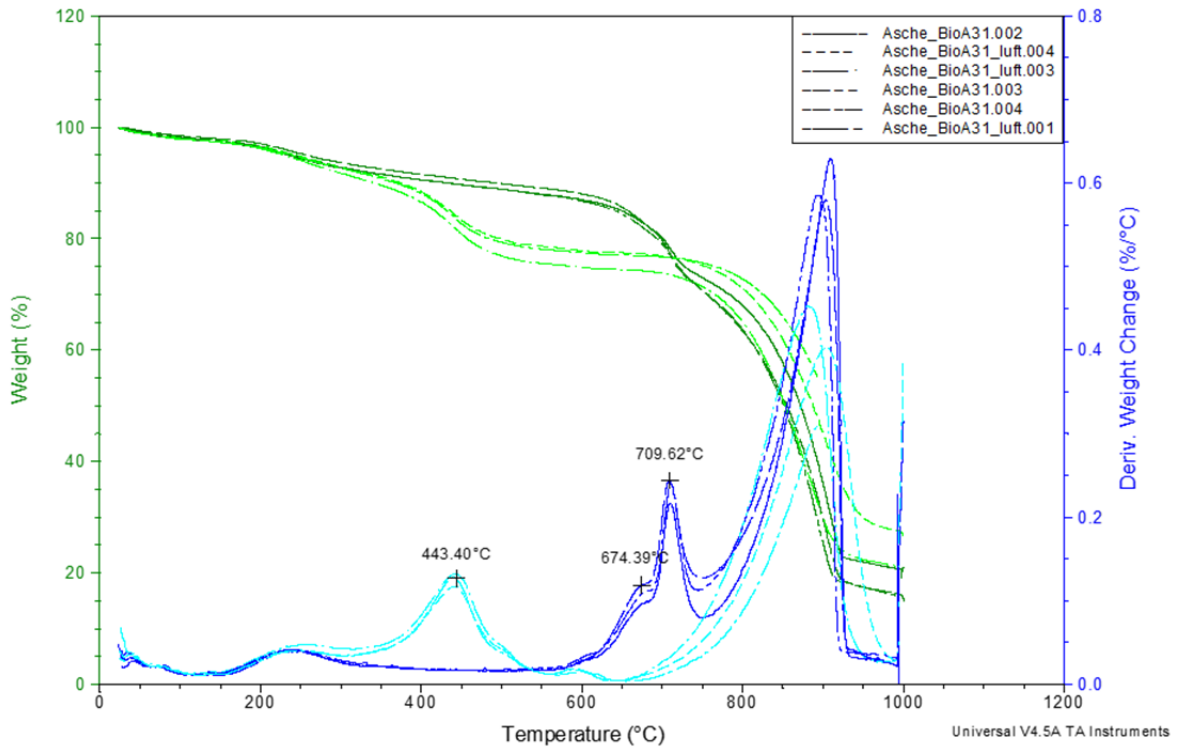


Abbildung 53 TGA der Filterasche aus den Verbrennungsversuchen (Der isotherme Bereich bei 1000 °C bewirkt in der Grafik einen Anstieg der Ableitung nach der Temperatur (Deriv. Weight Change (%/°C)), der vernachlässigt werden kann.)

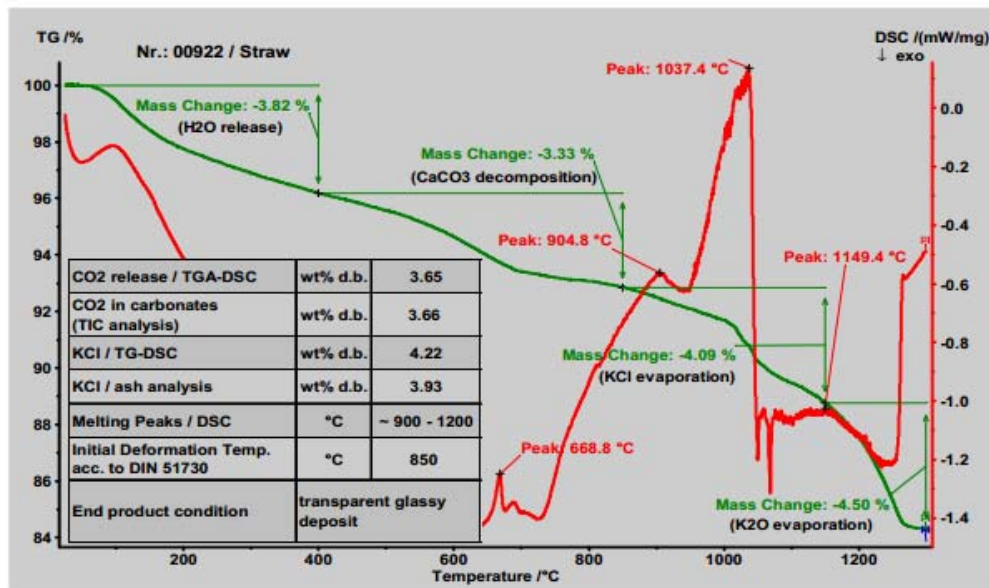


Figure 3: Results of simultaneous thermal analysis (STA) for straw ash [26]

Explanations: TG (thermogravimetric analysis)... mass loss in %w.b.; DSC...differential scanning calorimetry; sample mass: 20.51 mg; heating rate: 10 K/min; atmosphere: synthetic air

Abbildung 54 STA von Strohasche [16]



### TGA der Filterasche nach Abreinigung Probe A39

Um eine Filterascheprobe aus dem Betrieb zu erhalten ohne Eintrag von Asche aus An- und Abfahrvorgängen oder früheren Versuchen (Verschleppung), wurde der der Röhrenfilter abgereinigt, bevor die Filteraschefraktion-Probe A39 am zweiten Messtag bei 85 % Leistung entnommen wurde. Diese Asche weist eine deutlich hellere Färbung auf, was auf einen geringeren Kohlenstoffanteil schliessen lässt.

In Abbildung 55 wird die Probe A39 unter Luft zersetzt. Es sind drei kleinere Stufen bis 700 °C erkennbar mit Peaks bei 450 °C und um 600 °C bevor dann ein rasanter Abbau bis zu einem Rückstand von nur ca. 13 % der Anfangsmasse.

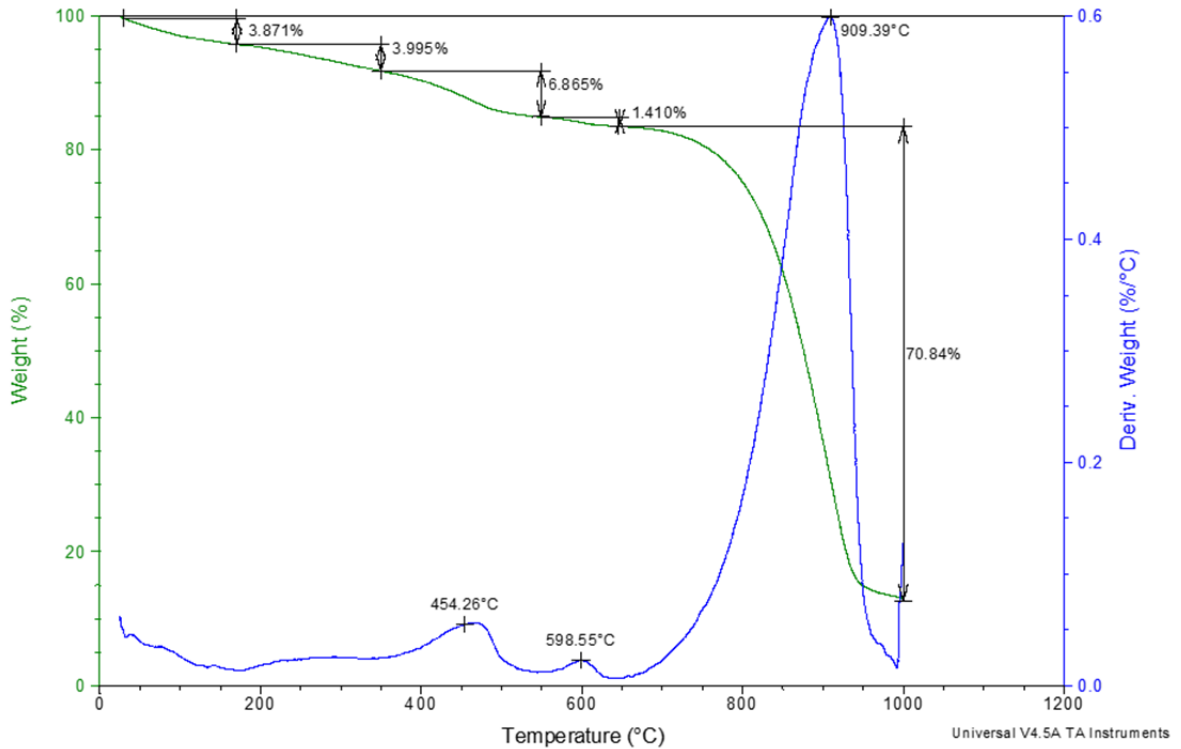


Abbildung 55 TGA unter Luft der Filterasche A39 bei 85% Leistung nach Abreinigung des Elektro-Röhrenfilters (Die isotherme Stufe bei 1'000 °C führt zu einer Verzerrung in der temperaturskalierten Grafik.)



Unter Stickstoff zersetzt sich die Probe nach der Trocknung bis ca. 180 °C in drei kleineren Stufen in vor einer rasanten Zersetzung mit 72 % Massenverlust bis auf einen Rückstand von ca. 5 %.

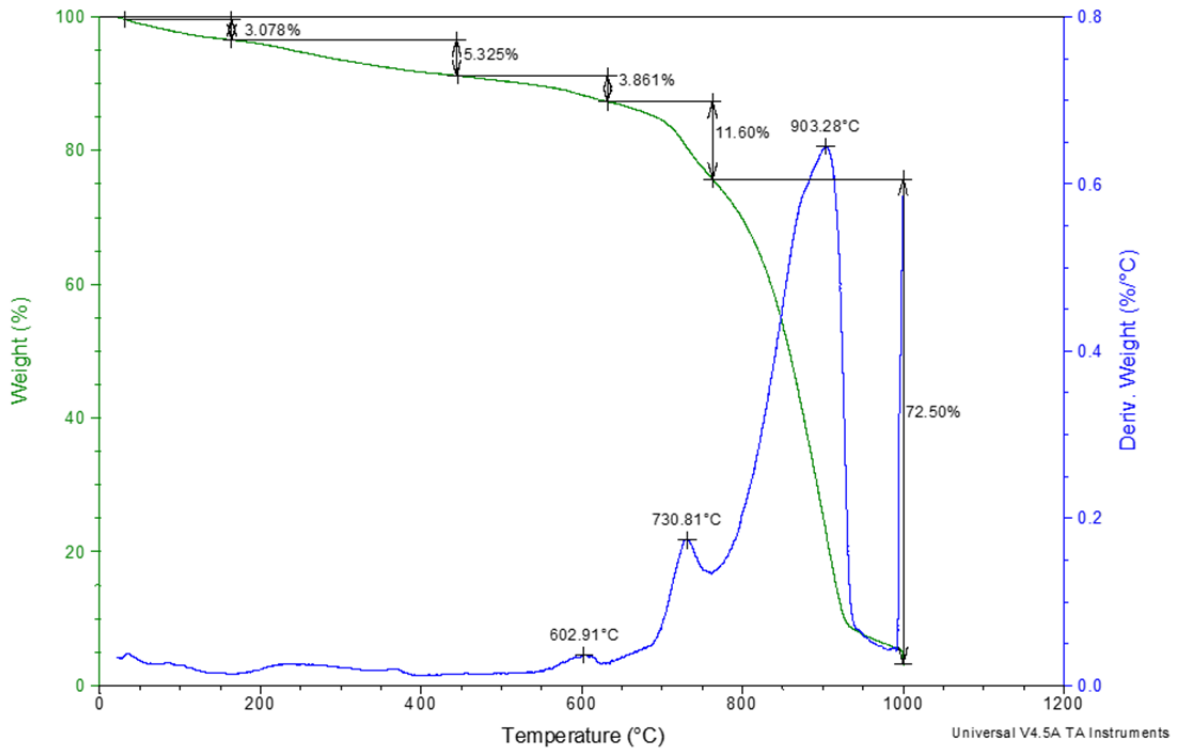


Abbildung 9: TGA unter Luft der Filterasche A39 bei 85 % Leistung nach Abreinigung des Elektro-Röhrenfilters (Die isotherme Stufe bei 1'000 °C führt zu einer Verzerrung in der temperaturskalierten Grafik.)



Die Kurven der Filteraschen vor (A31) und nach der Abreinigung (A39) zeigen eine hohe Ähnlichkeit. Jedoch fällt die deutlich kleinere oxidative Stufe um 400 °C bei der Probe A39 im Vergleich zur Probe A31 auf. Bei A39 beträgt der Unterschied der N<sub>2</sub>-Kurve zur Luft-Kurve bei ca. 550 °C mit nur ca. 5 % etwa die Hälfte der Stufe bei der Probe A31. Ausserdem fällt auf, dass die letzte Stufe bei der Probe A39 um 20 %-Prunkte höher ist als die der Probe A31, was zu einem niedrigeren Rückstand bis 1'000 °C führt.

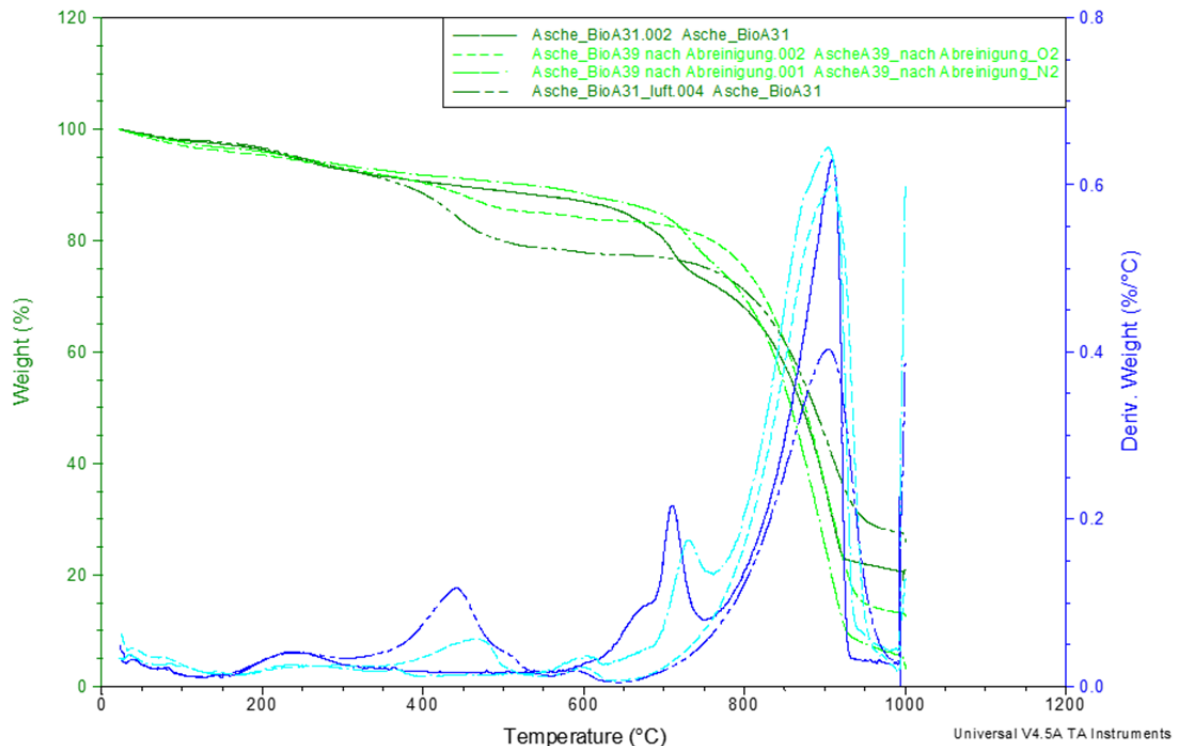


Abbildung 56: Vergleich der Filterasche vor und nach der Abreinigung unter Luft und unter Stickstoff (Die isotherme Stufe bei 1'000° C führt zu einer Verzerrung in der temperaturskalierten Grafik.)

Die Ansammlung an der Staub-Entnahmesonde wurde je zwei Mal unter Luft und unter Stickstoff zersetzt. Die Messung wurde am STA 409 von Netzsch durchgeführt mit je ca. 5 mg Probenmenge. Es zeigen sich in Abbildung 57 praktisch keine nennenswerten Unterschiede der Kurven unter Luft und unter Stickstoff. Die Flugasche scheint wenig brennbare Anteile zu enthalten angesichts des kleinen Peaks bei ca. 450 °C. Im Vergleich zu den Filterascheproben A31 und A39 fällt die leicht grössere Stufe nach der Trocknung mit dem Peak bei 264 °C auf. Zudem fehlt der klare Peak rund um 700 °C. Die mineralische Zersetzung ab 750 °C gleich eher derjenigen der Filterasche vor der Abreinigung (A31) unter Luft. Wiederholt ist der Effekt der langsameren Zersetzung nach der Oxidation erkennbar im Vergleich zur Zersetzung mit Stickstoff.

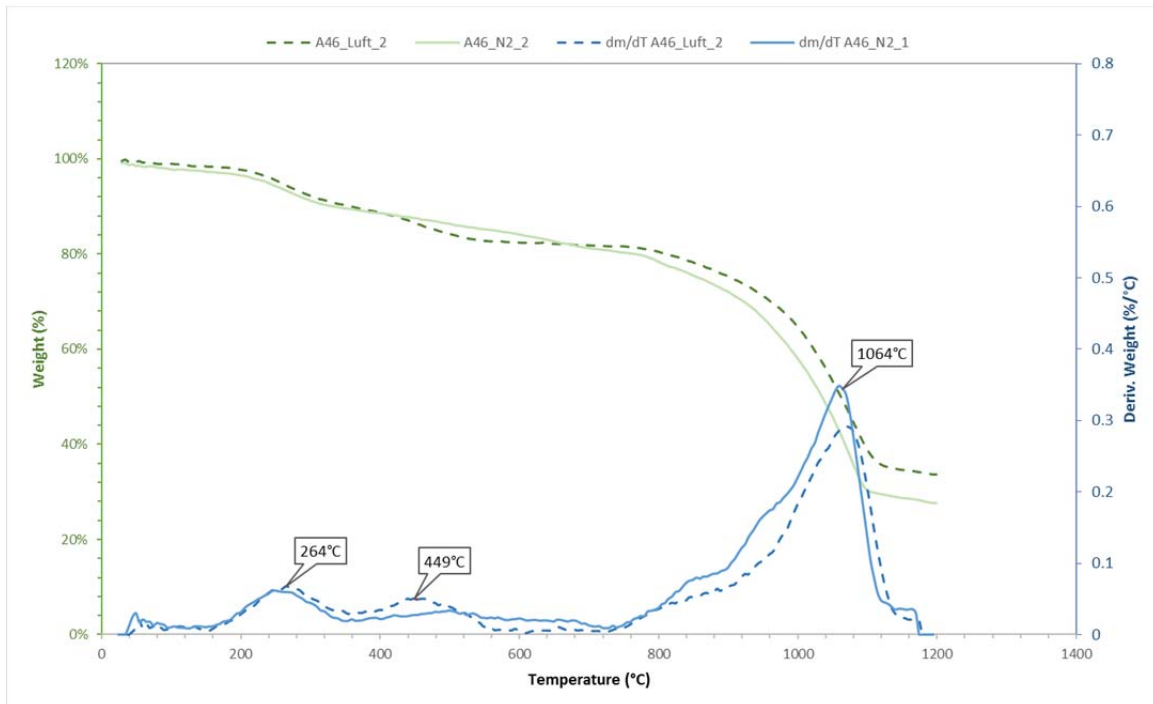


Abbildung 57 TGA der Aschenabsonderung an Staubsonde nach Filter unter Luft und unter Stickstoff

### Interpretation

Der Anteil an Brennbaren ist bei der Filterasche nach Abreinigung nur halb so gross wie die Probe A31. Auch die Asche an der Sonde enthält mit ca. 3 % deutlich weniger bis 550 °C oxidierbare Anteile. Der Meisterfilter kann offenbar die instabileren Salze (bzgl. Zersetzungspunkt) besser Abscheiden, was zu einem höheren Anteil derselben in der Probe A39 führt im Vergleich zur Probe A46. Dies ist erkennbar am kleineren Rückstand der Probe A39 bis 1'000 °C.



### TGA der Zyklonasche Probe A28

Bei der Zyklonasche wurde analog zur Filterasche vorgegangen. Jedoch wurde nur je *ein* Versuch mit Luft und Stickstoff durchgeführt, da die Zyklonasche nicht im Fokus der Untersuchung stand, sondern zur Plausibilisierung der Methode und zur Vervollständigung untersucht wurde.

Abbildung 58 zeigt die drei Abbaustufen nach der Trocknung bis ca 170 °C. Eine erste komplexe Stufe von 8.1 % mit zwei Abbaupeaks bei ca. 400 °C und bei ca. 478 °C. Eine zweite markante Stufe mit ca. 12 % und einem Peak bei 652 °C und eine dritte mit ca. 5 % Massenabbau bis auf einen Rückstand von 70 % der Anfangsmasse mit einer breiten Schulter um 830 °C.

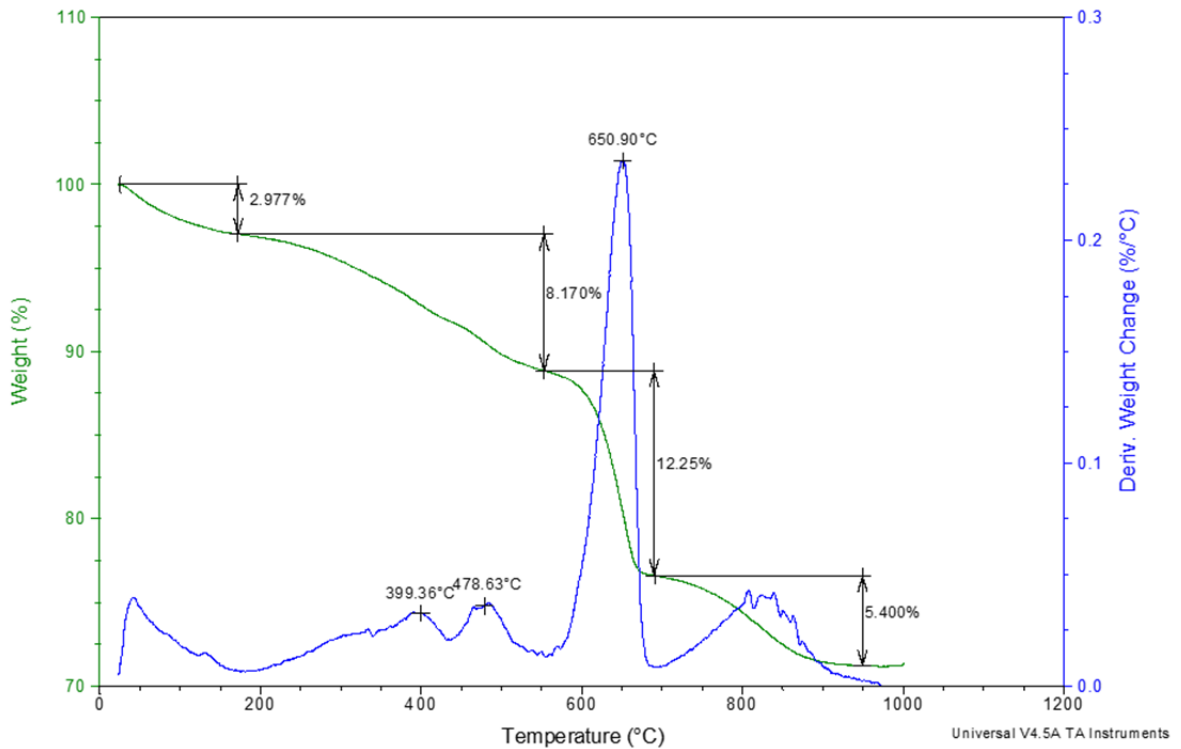


Abbildung 58 TGA der Zyklonasche unter Luft



### Phasen 2 und 3

Unter Stickstoff (Abbildung 59) zersetzt sich die Zyklonasche nach der Trocknung in vier Stufen, wobei bis 1'000 °C die letzte Stufe noch nicht abgeschlossen werden konnte. Die erste kleine Stufe von ca. 5 % Massenverlust hat einen kleinen Peak bei 360 °C. Die zweite Stufe zwischen 550 und 700 °C mit ca. 20 % Abbau hat einen klaren Peak bei 662 °C. Der Abbau verlangsamt sich dann bei den weiteren Stufen. Es ist anzunehmen, dass bei einer weiteren isothermen Behandlung bei 1'000 °C die Zersetzung bis etwa 40 % der Anfangsmasse fortschreiten würde.

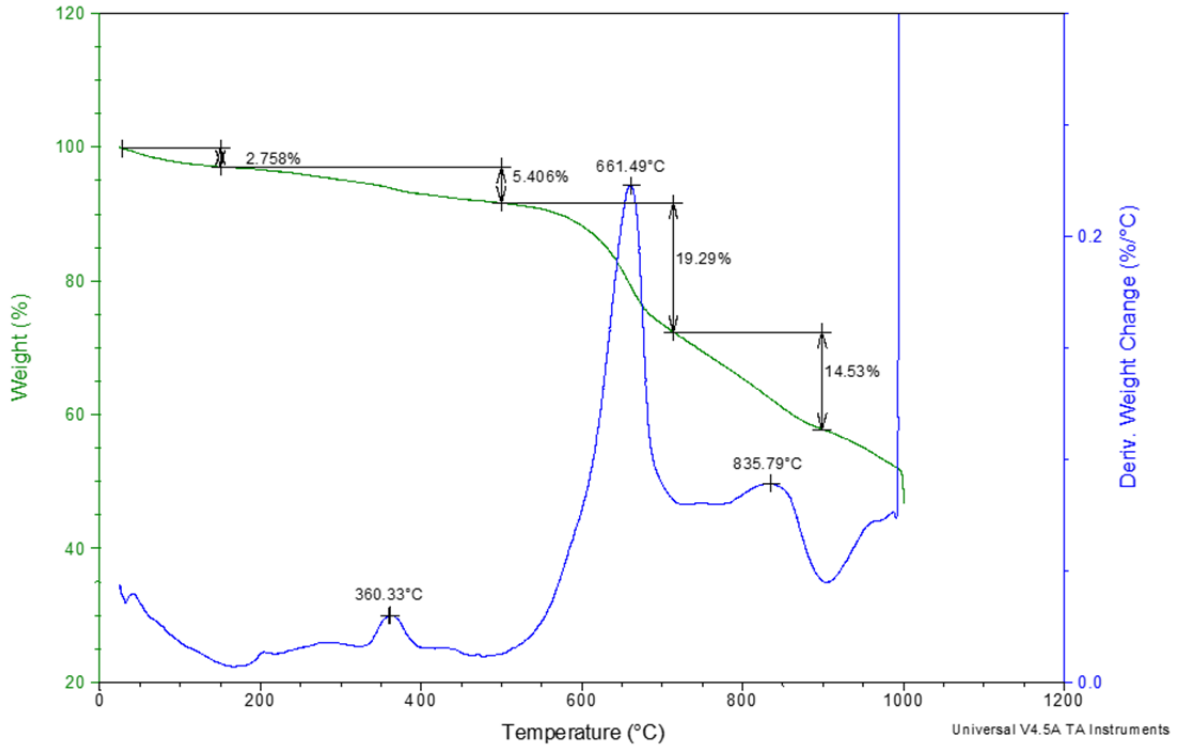


Abbildung 59 TGA der Zyklonasche unter Stickstoff (Die isotherme Stufe bei 1000 °C führt zu einer Verzerrung in der temperaturskalierten Grafik.)



### Interpretation

Der Vergleich der TGA in Abbildung 60 zeigt ein ähnliches Verhalten bis 700 °C, dann zersetzt sich die Asche unter Luft langsamer als unter Stickstoff. Eine mögliche Erklärung für diesen unerwarteten Effekt sind in der Aufheizphase gebildete Oxide, welche die Restmasse-Partikel umgeben und vor weiterer thermischer Zersetzung schützen. Der Anteil an Brennbareren wird hier auf ca. 3 % geschätzt.

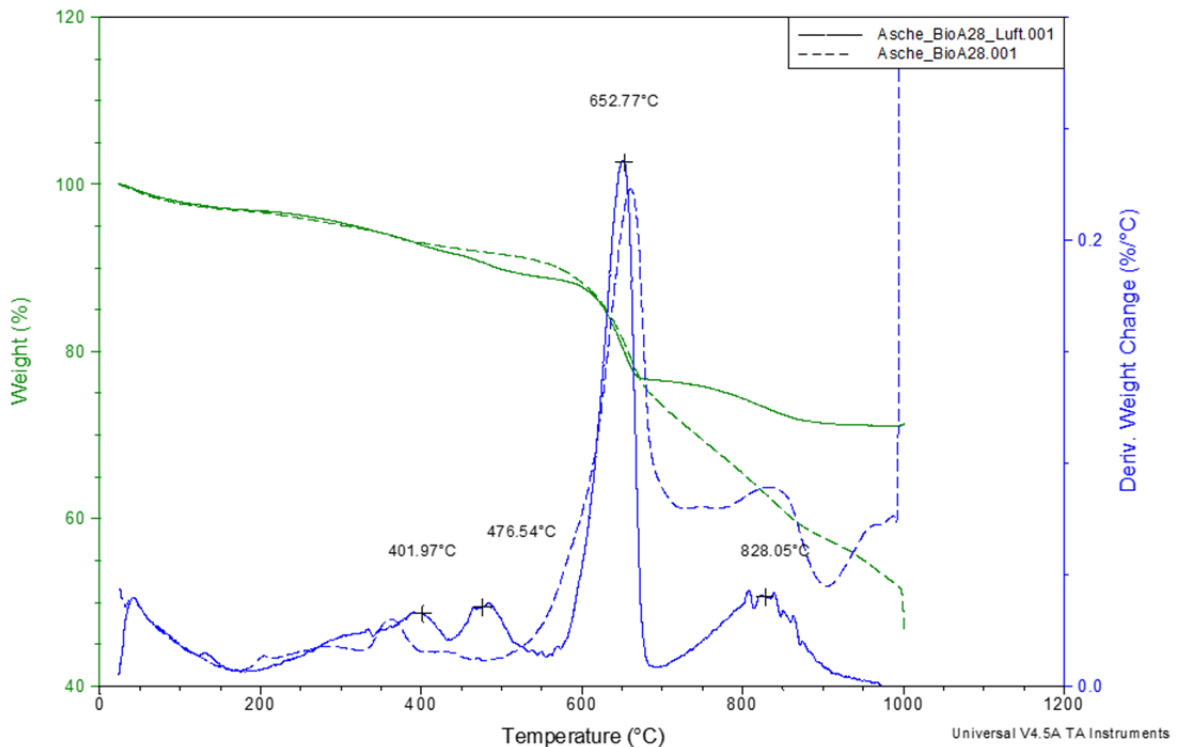


Abbildung 60 Vergleich der TGA der Zyklonasche (Die isotherme Stufe bei 1000° C führt zu einer Verzerrung in der temperaturskalierten Grafik.)

### Rostasche

Die Rostasche zersetzt sich nach der Trocknung nur wenig und sehr langsam in 4 Stufen. Eine markante Stufe mit einem Peak um 360° C (auch zu sehen bei der Zyklonasche) wird gefolgt von einer langsameren komplexeren Abbaustufe mit einer Schulter bei 540 °C und einem Peak um 600 °C und einer dritten mit einem Maximum bei ca. 750 °C. Die vierte auch relativ langsame Stufe von 800 – 1'000 °C schliesst die Zersetzung mit einem Rückstand von 97 % der Anfangsmasse ab. Die Veraschung bis 550 °C durch Eurofins ergab 98.1 %, was unsere Messungen bestätigen.

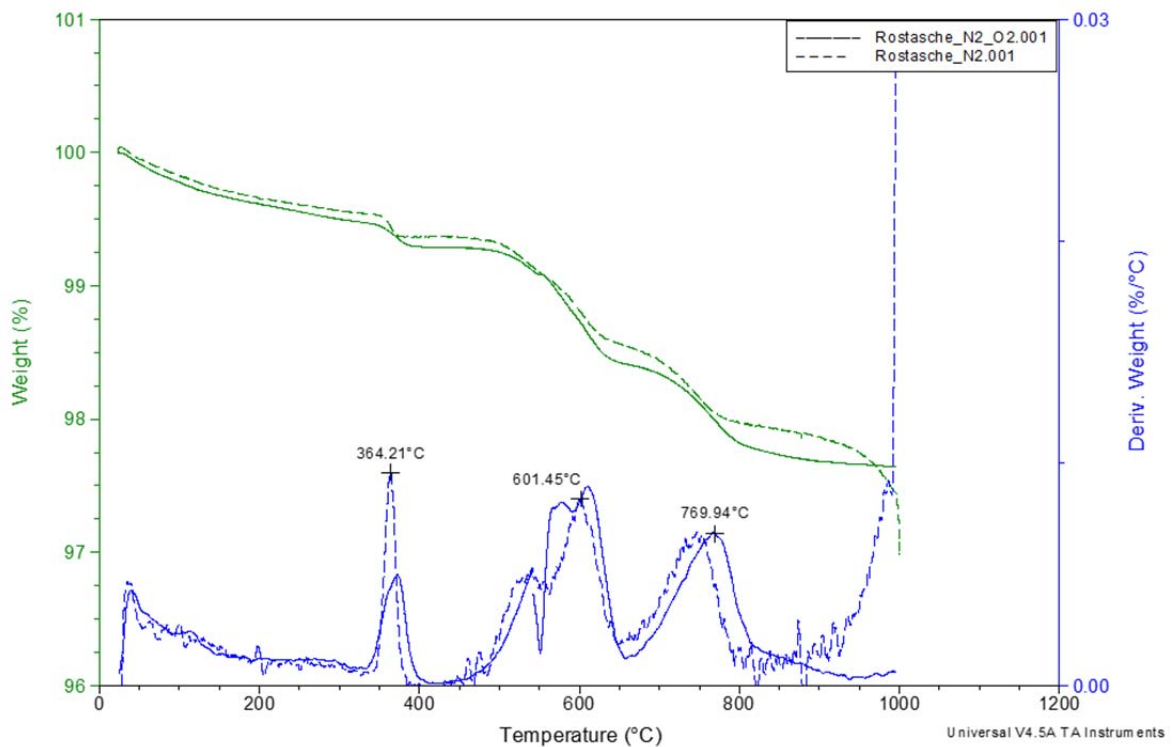


Abbildung 61 TGA der Rostasche unter N<sub>2</sub> und unter Luft (Die isotherme Stufe bei 1000 °C führt zu einer Verzerrung in der temperaturskalierten Grafik.)

### TGA der Schlacke Probe A32

Die Schlacke vorab homogenisiert mittels Mahlen auf 0.12 mm maximaler Korngrösse. Wie schon bei der Rostasche fällt die deutlich höhere Dichte des Probenpulvers auf verglichen mit der Zyklon- und der Filterasche. Auf Abbildung 62 ist erkennbar, dass die Schlacke unter Stickstoff und unter Luft bis 600 °C einen ähnlichen Verlauf hat. Der Kohlenstoffanteil ist < 0.3 %. Also noch kleiner wie bei der Rostasche. Der Effekt der Aufoxidierung der Asche ist an der Gewichtszunahme der Probe unter Luft nach 600 °C deutlich zu erkennen.

Die Probe ist auch bis 1'000° C nahezu inert. Es finden lediglich Umwandlungsprozesse innerhalb der Probenmatrix statt. Erkennbar ist dies auch an den unterschiedlichen Eigenschaften der Proben nach der TGA. Die Probe unter Luft hat ein grösseres Volumen als die, die unter N<sub>2</sub> erhitzt wurde. Sie hat ausserdem eine poröse Struktur und hat sich von anfangs hellgrau nach beige leicht verfärbt (siehe Abbildung 63). Der Rückstand der N<sub>2</sub>-Probe hingegen ist in einzelnen Schmelz-Clustern deutlich verdichtet, glänzend schwarz mit leicht grünen Bereichen. Die Schlacke besteht grösstenteils aus Kalium-Silikaten und anderen (Ca, Fe, Mg) Metallsilikaten und Metalloxiden. Letztere entstehen aus einem Überschuss der Metalle und des Sauerstoffes im Reaktionsgleichgewicht.

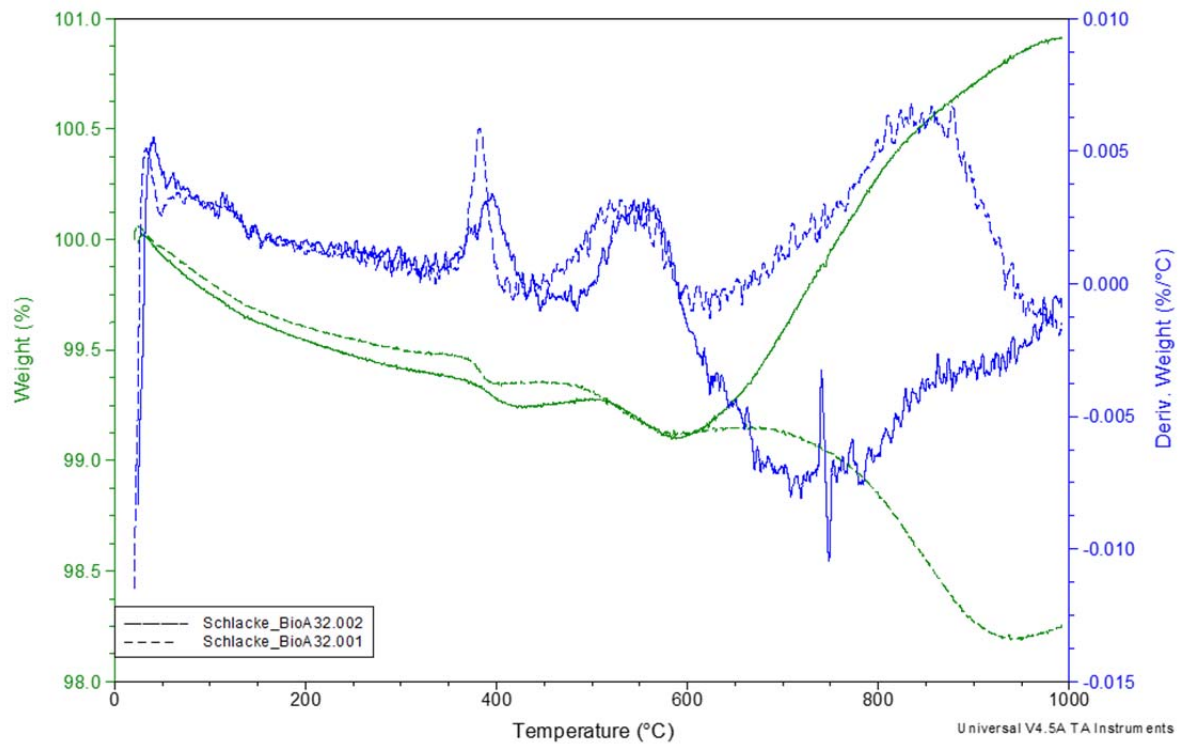


Abbildung 62: TGA der Schlacke Probe A32 unter Luft und unter  $N_2$



Abbildung 63: Platinprobenträger mit den Schlackenproben nach der TGA links unter Luft und rechts unter  $N_2$  erhitzt



## Interpretation

Die Schlacke hat einen Kohlenstoffanteil von  $< 0.3\%$  und besteht vor allem aus Metalloxiden und Silikaten. Dabei ist ein beträchtlicher Teil des Kaliums in den Silikaten gebunden. Um diese K-Fracht ist die Staubfracht vermindert. Eine Erhöhung des Si-Gehaltes mittels Kaolin könnte positive Effekte auf die K-Einbindung in die Rostasche und Schlacke haben. K-Silikate haben zwar einen niedrigeren Schmelzpunkt (um  $1'000^\circ$ ) als Ca-Silikate ( $1'700^\circ$  C), was für kalkhaltige Zuschlagsstoffe sprechen würde. Jedoch wäre so die staubvermindernde Wirkung nicht gegeben. Die K-Einbindung in Silikaten bringt eine deutliche Schmelzpunkterhöhung im Vergleich zu  $K_2O$  (Schmelzpunkt um  $350^\circ$ ). Mit Temperaturen unter  $1'000^\circ$  C in der Primärluftzone (Feststoffvergasung) eines Biomassevergaser in Kombination mit Kaolin könnten so Anbackungen verhindert und die Staubfracht deutlich reduziert werden.

### 5.1.4.7 Fazit

Der Gehalt an Brennbaren und insbesondere von Kohlenstoff in den Filterasche-Proben A30 A31 und A38 wurde höchst wahrscheinlich durch Verschleppung aus früheren Versuchen mitverursacht. Dafür sprechen die niedrigen C-Anteile in der Zyklonasche, der Filterasche nach der Abreinigung des ESP und der Asche die sich auf der Staubsonde angesammelt hat.

Durch den erhöhten C-Gehalt im Filter steigt zwar das Risiko der Bildung von PCDD/F-Vorläuferstoffen und in Verbindung mit dem Brennstoffchlor in der Folge auch der Bildung von PCDD/F. Jedoch findet die Bildung von PCDD/F an partikulärem Kohlenstoff vor allem im Temperaturbereich zwischen  $200^\circ$  C und  $400^\circ$  C statt. In der Gasphase findet die Bildung vor allem zwischen  $400-800^\circ$  C statt. Im ESP bei Schmid sind die Gastemperaturen jedoch unter  $150^\circ$  C geblieben. Es ist also davon auszugehen, dass der Grossteil der von Eurofins gemessenen PCDD/F-Emissionen bei der Verbrennung selbst (in Zonen unter  $1000^\circ$  C) und im Abhitzebereich des Kessels entstanden sind.

Der Kohlenstoffanteil der repräsentativen Flugasche-Proben liegt unter  $3\%$ , was auf einen allgemein guten Ausbrand schliessen lässt. Der Rest besteht vor allem aus Metalloxiden, Carbonaten, Sulfaten und Chloriden, also mineralischen Salzen (überwiegend K-Salze).