TEXTE 102/2018

Evaluation und Minderung klimarelevanter Gase aus Abfallverbrennungsanlagen

Abschlussbericht



TEXTE 102/2018

Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3714 42 313 3 UBA-FB 002686

Evaluation und Minderung klimarelevanter Gase aus Abfallverbrennungsanlagen

von

Frank Stöcklein (Projektleitung) Müller BBM GmbH

Christian Tebert , Kevin Töfge Ökopol GmbH

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau Tel: +49 340-2103-0 Fax: +49 340-2103-2285 info@umweltbundesamt.de Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

Müller BBM GmbH Fürther Str. 35 90513 Zirndorf

ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH Nernstweg 32-34 22765 Hamburg

Abschlussdatum:

März 2018

Redaktion:

Fachgebiet III 2.4 Abfalltechnik, Abfalltechniktransfer Markus Gleis, Anne Bachmann

Publikationen als pdf: http://www.umweltbundesamt.de/publikationen

ISSN 1862-4359

Dessau-Roßlau, Dezember 2018

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Evaluation und Minderung klimarelevanter Gase aus Abfallverbrennungsanlagen

Die in Deutschland betriebenen Abfallverbrennungsanlagen emittieren neben den klassischen Schadstoffen auch klimarelevante Gase wie Lachgas (N₂O), Methan (CH₄) und fossiles Kohlendioxid. Um tiefere Kenntnisse über die Bildung und Freisetzung klimaschädlicher Gase in Abfallverbrennungsanlagen zu bekommen, erfolgten im Projekt Literaturrecherchen sowie Messungen von Lachgas- und Methan. Die Messungen erfolgten an Anlagen mit unterschiedlichen Verbrennungstechniken: An zwei Klärschlammverbrennungsanlagen mit Wirbelschichtfeuerung, an einer Klärschlammverbrennungsanlage mit Rostfeuerung, sowie an einer Abfallverbrennungsanlage mit Rostfeuerung und einer Altholzverbrennung mit Wirbelschichtfeuerung.

Die Bildung von Lachgas ist im Wesentlichen vom Stickstoffgehalt des Abfalls, von der Verbrennungstemperatur und dem Sauerstoffgehalt der Verbrennung abhängig. Im Ergebnis zeigt sich deutlich das hohe Lachgasbildungspotenzial bei der Verbrennung von stickstoffreichem Klärschlamm. In den Wirbelschichtanlagen ergaben die Lachgasmessungen bei Ofentemperaturen über 850 °C Emissionswerte bis 200 mg/m³, die sich beim Absenken der Ofentemperatur unter 850 °C auf bis zu 400 mg/Nm³ verdoppelten. In der Klärschlammverbrennung mit Rostfeuerung wurden bei Nachverbrennungstemperaturen von 850 - 900 °C Lachgaswerte zwischen 360 mg/m³ und 800 mg/m³ gemessen. Dagegen lagen die Lachgasemissionen in einer Haus- und Gewerbeabfallverbrennung mit Rostfeuerung unter 5 mg/m³ und in einer Altholzverbrennung mit zirkulierender Wirbelschicht und bei 20 -50 mg/m³, bei Temperaturen in der Nachbrennzone von 930 - 960 °C.

Die im Projekt gemessenen Methanemissionen der Anlagen lagen bei der Klärschlammverbrennung zwischen 5 - 20 mg/m³; bei der Verbrennung von Haus- und Gewerbeabfall sowie Altholz unter 5 mg/m³.

Zur Beurteilung der Klimarelevanz von Abfallverbrennungsanlagen sind weiterhin Kenntnisse über die Höhe des biogenen Anteils im Abfall erforderlich. Dazu wurden drei Methoden zur Messung und Bestimmung von Kohlenstoffisotopen beschrieben, die in der Norm EN ISO 13833 im Jahr 2013 veröffentlicht wurden.

Abstract: Evaluation and reduction of climate-relevant gases from waste incineration plants

Besides conventional air pollutants, waste incineration plants produce emissions of climate relevant gases like nitrous oxide (N₂O), methane (CH₄) and fossil carbon dioxide. To obtain more knowledge on the formation and emission of these climate relevant gases, literature research and measurements of nitrous oxide and methane were conducted in this project. Measurements were realized on incineration plants with different combustion techniques: on two sewage sludge incinerators with fluid-ized bed combustion, on a sewage sludge incinerator with grate combustion as well as on a municipal waste incinerator with grate combustion and on a waste wood incinerator with fluidized bed combustion.

The formation of nitrous oxide mainly depends on the waste's nitrous content and on the combustion temperature, as well as on the oxygen content during the combustion. The measurements showed the high potential for formation of nitrous oxide in combustion of nitrogen-rich sewage sludge. In fluidized bed incinerators, nitrous oxide emissions up to 200 mg/m³ were measured if oven temperatures were above 850 °C; when oven temperatures fell below 850 °C, emissions doubled up to 400 mg/Nm³. In the sewage sludge incinerator with grate combustion with after burner temperature of 850 - 900 °C, nitrous oxide emissions between 360 mg/m³ and 800 mg/m³ were measured. In contrast, nitrous oxide emissions from municipal waste incineration with grate combustion were below 5 mg/m³, and nitrous oxide emissions from waste wood incineration in a circulating fluidized bed combustion were between 20 - 50 mg/m³, with temperatures in the after burner zone between 930 - 960 °C.

Methane concentrations measured in the project resulted in emissions of 5 - 20 mg/m^3 from sewage sludge incineration, and emissions below 5 mg/m³ from the combustion of municipal waste and waste wood.

For characterization of the climate relevance of waste incineration plants, knowledge on the biogenic content of the waste is also needed. For this purpose, three radiocarbon sampling and determination methods were described, published as international standard method EN ISO 13833 in 2013.

Inhaltverzeichnis

Ab	Abbildungsverzeichnis						
Tab	Tabellenverzeichnis						
Ab	Abkürzungsverzeichnis13						
Lis	t of at	obre	viations				
Zus	samm	enfa	issung 17				
Su	mmar	y					
1	Ein	führ	rung				
	1.1	Pro	jektziel				
	1.2	Pro	jektzuständigkeiten				
	1.3	Pro	jektverlauf				
	1.3	8.1	Literaturrecherche				
	1.3	8.2	Messungen				
2	Em un	issi d Me	onsdaten, Bildungsmechanismen und Minderungsmöglichkeiten von Lachgas ethan aus der Abfallverbrennung				
	2.1	Tre	ibhauseffekt und Emissionsdaten				
	2.2	Bilo	dungsmechanismen von Lachgas in Verbrennungsprozessen				
	2.2	2.1	$Homogene \ und \ heterogene \ N_2O-Bildungsreaktionen \ \dots \ 30$				
	2.2	2.2	Stickstoffgehalt des Brennstoffs als wesentlicher Einflussfaktor				
	2.2	2.3	Stickstoffbindungsform als Einflussfaktor				
	2.2	2.4	Temperatur als Einflussfaktoren				
	2.2	2.5	Sauerstoffüberschuss als Einflussfaktor				
	2.3	Dif	ferenzierung verschiedener Feuerungsanlagen				
	2.3	8.2	Lachgasbildung bei der Rauchgasentstickung 40				
	2.4	Ma	ßnahmen zur Minderung von Lachgasemissionen 41				
	2.5	Dat	en zu N2O-Messungen				
3	Eig	gene	Messungen an Verbrennungsanlagen 45				
	3.1	Unt	tersuchungsumfang				
	3.2	Ме	ssverfahren				
	3.2	2.1	Lachgas (N ₂ O)				
	3.2	2.2	Methan (CH ₄)				
	3.3	Bet	riebsbedingungen und Messergebnisse 46				
	3.3	8.1	Klärschlammverbrennungsanlage KVA 1 mit Wirbelschichtfeuerung				
	3.3	8.2	Klärschlammverbrennungsanlage KVA 2 mit Vorschubrost				
	3.3.3		Klärschlammverbrennungsanlage KVA 3 mit Wirbelschichtfeuerung				

	3.3.4	Abfallverbrennungsanlage MVA mit Rostfeuerung	. 77	
	3.3.5	Altholzverbrennungsanlage AVA mit zirkulierender Wirbelschicht	. 81	
4	Mess	ung von biogenem Kohlendioxidanteil im Abgas	. 85	
	4.1 M	essprinzip und Bestimmungsmethoden	. 85	
	4.2 Pr	obenahme	. 86	
	4.3 Be	estimmungsverfahren	. 86	
	4.3.1	AMS	. 86	
	4.3.2	Flüssigszintillationszählverfahren	. 86	
	4.3.3	Beta-Ionisierung	. 87	
5	Quell	enverzeichnis	. 88	
An	lage 1: L	teraturquellen der Veröffentlichung Svoboda et al. (2006)	. 92	
An	Anlage 2: Weitere Literatur der 1990er Jahre zur N2O-Bildung in der Wirbelschichtfeuerung (nicht abfallspezifisch)			

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. N2O-Bildung aus Steinkohle, Rinde/Schlamm, Rinde/Steinkohle und Klärschlamm bei unterschiedlichen Temperaturen in Wirbelschichtfeuerungen (zirkulierend/nicht zirk.)17
Abbildung 2. Abhängigkeit von N2O-Konzentration und Ofenkopftemperatur in der KVA 1
Abbildung 3. Abhängigkeit von N₂O-Konzentration und Ofenbetttemperatur im Abgas der AVA19
Figure 4. N ₂ O formation from coal, bark/sludge, bark/coal and sewage sludge at different temperatures in fluidized-bed combustions (circulating/not circulating)
Figure 5. Dependence on N ₂ O concentration and furnace head temperature in the KVA 123
Figure 6. Dependence on N ₂ O concentration and furnace bed temperature in the exhaust air of the AVA24
Abbildung 7. Anthropogene Treibhausgasemissionen 1990-2014 in Deutschland
Abbildung 8. Vereinfachte Darstellung der Haupt-Einflussfaktoren der N2O-Bildung und -Zerstörung
Abbildung 9. Lachgasbildung aus HCN und Acetonitril bei unterschiedlichen Temperaturen
Abbildung 10. N2O-Bildung acht verschiedener Kohlebrennstoffe bei unterschiedlicher Temperatur
Abbildung 11. N2O-Bildung aus Steinkohle, Rinde/Schlamm, Rinde/Steinkohle und Klärschlamm bei unterschiedlichen Temperaturen in Wirbelschichtfeuerungen (zirkulierend/nicht zirk.)34
Abbildung 12. Einfluss von Temperatur- und Sauerstoffkonzentration auf die N ₂ O- Bildung bei der Verbrennung von Steinkohle in einer Wirbelschichtfeuerung
Abbildung 13. N ₂ O-Bildung einer Rostfeuerung als Funktion der Temperatur nach dem Abgasausbrand37
Abbildung 14. N2O-Emissionen von acht mit Klärschlamm gefeuerten Wirbelschichtanlagen bei unterschiedlichen Temperaturen im Ofenkopf bzw. in der Nachbrennkammer39
Abbildung 15. N2O-Emissionen und Sauerstoffgehalte im Reingas einer mit Klärschlamm gefeuerten stationären Wirbelschicht (Messergebnisse von drei aufeinanderfolgenden Tagen)40
Abbildung 16. Vereinfachte Darstellung der Stickstoffreaktionen in einer Rostfeuerung mit SNCR40
Abbildung 17. N2O-Bildung einer Klärschlamm-Wirbelschichtfeuerung mit gleichzeitiger Temperaturmessung im Wirbelbett und im Freiraum42

Abbildung 18.	NOx-Bildung einer Klärschlamm-Wirbelschichtfeuerung mit gleichzeitiger Temperaturmessung im Wirbelbett und im Freiraum
Abbildung 19.	N2O-Emissionskonzentrationen im Abgas der Straße 1 am 13.07.2015
Abbildung 20.	N2O-Emissionskonzentrationen im Abgas der Straße 2 am 14.07.2015
Abbildung 21.	N2O-Emissionskonzentrationen im Abgas beider Straßen am 15.07.2015
Abbildung 22.	Gegenüberstellung der Ergebnisse aus NDIR-Messungen und GC- ECD-Analysen
Abbildung 23.	Gegenüberstellung der Variationskoeffizienten der NDIR- Messungen und GC-ECD-Analysen54
Abbildung 24.	Abhängigkeit von N2O-Konzentration und Ofenkopftemperatur (13.07.2015, Straße 1)54
Abbildung 25.	Abhängigkeit von N2O-Konzentration und Ofenkopftemperatur (14.07.2015, Straße 2)55
Abbildung 26.	Abhängigkeit von N2O-Konzentration und Ofenkopftemperatur (15.07.2015)
Abbildung 27.	CH4-Emissionskonzentrationen im Abgas der Straße 1 am 13.07.2015
Abbildung 28.	CH4-Emissionskonzentrationen im Abgas der Straße 2 am 14.07.2015
Abbildung 29.	CH4-Emissionskonzentrationen im Abgas beider Straßen am 15.07.201560
Abbildung 30.	N2O-Emissionskonzentrationen im Abgas zwischen 18. und 21.05.201563
Abbildung 31.	N2O-Emissionskonzentrationen im Abgas zwischen 07. bis 09.06.201667
Abbildung 32.	CH4-Emissionskonzentrationen im Abgas der KVA 2 am 19.07. und 21.07.201570
Abbildung 33.	CH4-Emissionskonzentrationen im Abgas der KVA 2 am 07.06. und 09.06.201671
Abbildung 34.	N ₂ O-Emissionskonzentrationen im Abgas zwischen 24. und 26.10.201674
Abbildung 35.	CH4-Emissionskonzentrationen im Abgas am 25.10.201675
Abbildung 36.	N2O-Emissionskonzentrationen im Abgas der Linie 1 am 06.09.2016
Abbildung 37.	N2O-Emissionskonzentrationen im Abgas der Linie 2 am 06./07.09.201679
Abbildung 38.	CH4-Emissionskonzentrationen im Abgas der Linie 2 am 06./07.09.2016

Abbildung 39.	N2O-Emissionskonzentrationen im Abgas der AVA am 07./08.09.2016	.82
Abbildung 40.	Abhängigkeit von N2O-Konzentration und Ofenbetttemperatur (07./08.09.2016)	.83
Abbildung 41.	CH4-Emissionskonzentrationen im Abgas der AVA am 07./08.09.2016	.84

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Abschätzung von N2O-Frachten der untersuchten Anlagen19
Tabelle 2. Abschätzung von CH4-Frachten der untersuchten Anlagen20
Table 3. Assessment of the N_2O loads of the investigated plants24
Table 4. Assessment of the CH_4 loads of the different plants25
Tabelle 5. Klimarelevante Daten zu den Treibhausgasen Kohlendioxid, Lachgas und Methan
Tabelle 6. N2O-Emissionen versch. Brennstoffe in Wirbelschicht- und konventionellen Feuerungen44
Tabelle 7. Emissionsfaktoren für konventionelle Feuerungsanlagen und Wirbelschichtanlagen44
Tabelle 8. Technische Daten der Verbrennung46
Tabelle 9. Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messungen – KVA 147
Tabelle 10. Analysator MCS 100 (Prüfmittelnummer 6589) – Querempfindlichkeitstabelle51
Tabelle 11. Analysator GMS810 (Prüfmittelnummer 10043) – Querempfindlichkeitstabelle52
Tabelle 12. N2O-Konzentrationen im Abgas der KVA 1 bezogen auf den Messzeitraum
Tabelle 13. Berechnete N2O-Konzentrationen der KVA 1 (13.07.2015 bis 16.07.2015)
Tabelle 14. Abschätzung von N2O-Frachten für die KVA 157
Tabelle 15. Abschätzung von CH4-Frachten für die KVA 160
Tabelle 16. Technische Daten der Verbrennung61
Tabelle 17. Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messungen – KVA 2 im Jahr201562
Tabelle 18. Analysator EL3020 (Prüfmittelnummer 7969) – Querempfindlichkeitstabelle 201564
Tabelle 19. Abschätzung von N2O-Frachten für die KVA 2 - 201565
Tabelle 20. Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messungen – KVA 2 im Jahr 201666
Tabelle 21. Analysator EL3020 (Prüfmittelnummer 7969) – Querempfindlichkeitstabelle 201668
Tabelle 22. Abschätzung von N2O-Frachten für die KVA 2 - 201669
Tabelle 23. Abschätzung von CH4-Frachten für die KVA 2 - 201671
Tabelle 24. Technische Daten der Feuerungsanlage und der Dampfkessel72
Tabelle 25. Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messungen – KVA 373
Tabelle 26. Abschätzung von N2O-Frachten für die KVA 375

Tabelle 27.	Abschätzung von CH4-Frachten für die KVA 3	76
Tabelle 28.	Technische Daten der Verbrennung	77
Tabelle 29.	Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messungen – MVA	77
Tabelle 30.	Abschätzung von N2O-Frachten für die MVA Linie 1	78
Tabelle 31.	Abschätzung von N2O-Frachten für die MVA Linie 2	79
Tabelle 32.	Abschätzung von CH4Frachten für die MVA	80
Tabelle 33.	Technische Daten der Verbrennung	81
Tabelle 34.	Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messungen – AVA	81
Tabelle 35.	Abschätzung von N2O-Frachten für die AVA	83
Tabelle 36.	Abschätzung von CH4-Frachten für die AVA	84

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
AVA	Altholzverbrennungsanlage
Bm ³	Betriebskubikmeter
BMLFUW	Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft
Cges	Gesamt-Kohlenstoff
CH ₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DeNOx	Rauchgasentstickung
dm	dry matter (Trockensubstanz)
ECD	Electron capture detector (Elektroneneinfangdetektor)
EL	Extraleicht
EL 3020	Messgerät zur N2O-Bestimmung
EMPA	Eidgenössischen Materialprüfanstalt
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GMS810	Messgerät zur N2O-Bestimmung
h	Stunde
H ₂ O	Wasser
HCN	Cyanwasserstoff (Blausäure)
hPa	Hektopascal
Hz	Herz
kg	Kilogramm
KS	Klärschlamm
kV	Kilovolt
KVA	Klärschlammverbrennungsanlage
l	Liter
m ³	Kubikmeter
mA	Milliampere
MB	Messbereich
MCS100 CD	Messgerät zur N2O-Bestimmung
mg	Milligramm
Mg	Megagramm
MVA	Müllverbrennungsanlage

MW	Megawatt					
N2	Distickstoff					
N ₂ O	Distickstoffoxid (Lachgas)					
n.b.	nicht bekannt					
NBZ	Nachbrennzone					
NH₄OH	Ammoniakwasser					
NDIR	nicht-dispersive Infrarotspektrometrie					
neg.	negativ					
Nm ³	Normkubikmeter					
NO	Stickstoffmonoxid					
NOx	Stickstoffoxide					
NH ₃	Ammoniak					
02	Dioxid (Sauerstoff)					
QE	Querempfindlichkeit					
OS	Originalsubstanz					
РАК	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe					
PCB	Polychlorierte Biphenyle					
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-Dioxine und Furane					
pos.	positiv					
pmC	percent of modern carbon (prozentualer moderner Kohlenstoff)					
ppm	Parts per million (10 ⁻⁶)					
ppmv	Parts per million by volume					
RRA	Rauchgasreinigungsanlage					
S	Sekunde					
SNCR	selective non-catalytic reduction (selektive nicht-katalytische Reduktion)					
SO ₂	Schwefeldioxid					
t	Tonnen					
TIB	Technische Informationsbibliothek - Leibnitz Informationszentrum Technik- und Naturwissenschaften - Universitätsbibliothek Hannover					
tTR	Tonnen trocken					
TS	Trockensubstanz					
Vol.	Volumen					
vpm	parts per million by volume					
wt	weight (Gewicht)					
ZAWS	Zirkulierende atmosphärische Wirbelschichtfeuerung					
ZWS	Zirkulierende Wirbelschicht					

List of abbreviations

а	year				
AVA	old timber incineration plants				
Bm ³	Volume at operating conditions				
BMLFUW	Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (German Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Manage- ment)				
Cges	total carbon				
CH ₄	methane				
CO	carbon monoxide				
CO2	carbon dioxide				
DeNOx	flue gas denitrification				
dm	dry matter				
ECD	Electron capture detector (Elektroneneinfangdetektor)				
EL	extra ligth				
EL 3020	measuring instrument for N ₂ O determination				
ЕМРА	Eidgenössischen Materialprüfanstalt (Swiss Confederate Materials Science and Technology Institute)				
FID	Flame Ionisation Detector				
GC	gas chromatograph				
GMS810	measuring instrument for N ₂ O determination				
h	hour				
H ₂ O	water				
HCN	hydrogen cyanide (prussic acid)				
hPa	hectopascal				
Hz	hertz				
kg	kilogram				
KS	sewage sludge				
kV	kilovolts				
KVA	sewage-sludge-incineration plant				
l	litre				
m³	cubic meters				
mA	milliamperes				
MB	measuring report				
MCS100 CD	measuring instrument for N ₂ O determination				
mg	Milligram				
Mg	megagram				
MVA	waste incineration plant				

MW	megawatt
N2	nitrogen N2
N2O	nitrous oxide (laughing gas)
n.b.	not known
NBZ	afterburner zone
NH₄OH	ammonia water
NDIR	non-dispersive infrared spectometric method
neg.	negative
Nm ³	standard cubic meters
NO	nitrogen monoxide
NOx	nitric oxides
NH ₃	ammonia
02	dioxide (oxygen)
QE	cross-sensitivity
OS	original substance
РАК	polyaromatic hydrocarbons (PAH)
PCB	polychlorinated biphenyls
PCDD/F	polychlorinated dibenzo dioxins and furans
pos.	positive
pmC	percent of modern carbon
ppm	Parts per million (10 ⁻⁶)
ppmv	Parts per million by volume
RRA	flue gas purification plant
S	second
SNCR	selective non-catalytic reduction
SO ₂	sulphur dioxide
t	tons
TIB	Technische Informationsbibliothek - Leibnitz Informationszentrum Technik- und Naturwissenschaften - Universitätsbibliothek Hannover (German National Library of Science and Technology in Hannover)
tTR	dry tons
TS	dry substance
Vol.	volume
vpm	parts per million by volume
wt	weight
ZAWS	circulating atmospheric fluidised bed combustion
ZWS	circulating fluidised bed

Zusammenfassung

Die in Deutschland betriebenen Abfallverbrennungsanlagen emittieren neben den klassischen Schadstoffen auch klimarelevante Gase wie Lachgas (N₂O), Methan (CH₄) und fossiles Kohlendioxid. Lachgas (N₂O) besitzt gegenüber Kohlendioxid ein um den Faktor 298 höheres Treibhauspotential und trägt insgesamt zu ca. 6 % zum Treibhauseffekt bei. Methan (CH₄) besitzt gegenüber Kohlendioxid ein um den Faktor 24 höheres Treibhauspotential und trägt insgesamt zu ca. 17 % zum Treibhauseffekt bei. Um tiefere Kenntnisse über die Bildung und Freisetzung klimaschädlicher Gase in Abfallverbrennungsanlagen zu bekommen, erfolgten im Projekt Literaturrecherchen sowie Messungen von Lachgas- und Methan.

Über die Literaturrecherche wurden international zugängliche Quellen zur Bildung insbesondere von Lachgas (N₂O) zusammengetragen. Diese dokumentieren die Bildungsmechanismen sowie die Einflussfaktoren. Die Bildung von Lachgas ist im Wesentlichen vom Stickstoffgehalt des Brennstoffs, von der Verbrennungstemperatur und dem Sauerstoffgehalt der Verbrennung abhängig. Die nachfolgende Abbildung 1 zeigt beispielhaft die unterschiedlichen Lachgas-Emissionen, die in Abhängigkeit der genannten Einflussfaktoren auftreten können.





(Vitovec 1999)

Da ein Großteil der verfügbaren Messergebnisse schon älteren Datums ist, sollten im Rahmen dieses Projekts auch Lachgas- und Methan-Messungen an unterschiedlichen Verbrennungsanlagen durchgeführt werden.

Die Messungen erfolgten an Anlagen mit unterschiedlichen Verbrennungstechniken: An zwei Klärschlammverbrennungsanlagen mit Wirbelschichtfeuerung, an einer Klärschlammverbrennungsanlage mit Rostfeuerung, sowie an einer Abfallverbrennungsanlage mit Rostfeuerung und einer Altholzverbrennung mit Wirbelschichtfeuerung. Die nachfolgende Abbildung 2 zeigt zwei Messreihen. Dargestellt sind die Ergebnisse der N₂O-Messungen im Abgas von zwei Verbrennungsstraßen einer Klärschlammverbrennungsanlage mit Wirbelschichtfeuerung (KVA 1). Aufgetragen sind die N₂O-Konzentrationen über der Ofenkopftemperatur.



Abbildung 2. Abhängigkeit von N2O-Konzentration und Ofenkopftemperatur in der KVA 1

Bei von 842 °C bis ca. 895 °C ansteigender Ofenkopftemperatur nimmt gleichzeitig die korrespondierende N₂O-Konzentration von 350 mg/m³ nach 30 mg/m³ ab.

In einer weiteren Klärschlammverbrennungsanlage mit Wirbelschichtfeuerung (KVA 3) wurden bei ähnlichen Verbrennungsbedingungen N₂O-Konzentrationen zwischen 86 mg/m³ und 290 mg/m³ gemessen.

Von einer Klärschlammverbrennungsanlage mit Rostfeuerung (KVA 2) liegen Messwerte aus den Jahren 2015 und 2016 vor. Im Jahr 2015 betrugen die N₂O-Konzentrationen zwischen 360 mg/m³ und 800 mg/m³. Die hohen Konzentrationen wurden laut Betreiber mutmaßlich bei der Verbrennung eines Klärschlammes mit hohem Stickstoffgehalt ermittelt, der von extern zugeliefert wurde. Im Jahr 2016 lagen die gemessenen N₂O-Emissionskonzentrationen zwischen 300 mg/m³ und 500 mg/m³.

Im Abgas der untersuchten Altholzverbrennungsanlage mit Wirbelschichtfeuerung (AVA) wurde ein vergleichbares Emissionsverhalten festgestellt wie bei den Klärschlammverbrennungsanlagen. Die nachfolgende Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der N₂O-Messungen im Abgas der Altholzverbrennungsanlage (AVA). Aufgetragen sind die N₂O-Konzentrationen über der Ofenbetttemperatur.



Abbildung 3. Abhängigkeit von N2O-Konzentration und Ofenbetttemperatur im Abgas der AVA

Zusätzlich wurde an zwei Verbrennungslinien einer Müllverbrennungsanlage mit Rostfeuerung (MVA) gemessen. Die ermittelten N₂O-Emissionskonzentrationen lagen im Messzeitraum an an einer Linie unter 15 mg/m³ und an der zweiten Linie unter 6 mg/m³.

In der nachfolgenden Tabelle 1 werden die wichtigsten Kenngrößen der Lachgasmessungen an verschiedenen Verbrennungsanlagen dargestellt. Dabei wurden die Messergebnisse baugleicher Verbrennungslinien einer Anlage bzw. Messergebnisse aus mehreren Messintervallen zusammengefasst.

Parameter	Einheit	KVA 1	KVA 2	KVA 3	MVA	AVA
Feuerungsart	-	Wirbelschicht	Rost-feue- rung	Wirbelschicht	Rostfeuerung	Wirbel- schicht
Messstelle Tempera- tur	-	Ofenkopf	NBZ	Ofenkopf	NBZ	Ofenbett
Verbrennungstempe- ratur	°C	ca. 877	886 - 917	ca. 860	911 - 964	891 - 923
N ₂ O-Konzentration	mg/m³	60 - 190	300 - 800	86 - 290	max. 15	20 - 50
Abgasgeschwindig- keit	m/s	12,0	16,2 - 16,9	14,7	ca. 12,5	16,8
Abgasvolumenstrom	Nm³/h	25.000	19.450	14.500	ca. 93.000	91.600
Brennstoff		Klärschlamm (TS)			Restmüll	Altholz
Brennstoffverbrauch	t/h	3,16	2,06 - 2,25	2,85	19,9 – 20,8	18,0 - 20,0
N2O-Fracht - je Betriebsstunde - je Tonne Brennstoff	kg/h kg/t	1,5 - 4,8 0,5 - 1,5	5,9 - 15,4 2,6 - 7,5	1,2 - 4,2 0,4 - 1,5	0,26 - 0,42 0,013 - 0,02	1,8 - 4,6 0,095 - 0,24
N2O-Jahresfracht	t/a	13,1 - 41,6	47,0 - 123,5	10,9 – 36,8	2,1 – 3,3	14,6 – 36,6

Tabelle 1.	Abschätzung v	on N ₂ O-Frachten	der untersuchten	Anlagen
		•••••••••••••••••		

Die Ergebnisse der verfahrenstechnisch ähnlichen Klärschlammverbrennungen KVA 1 und KVA 3 haben bzgl. Lachgas ein ähnliches Emissionsniveau. Bei der Klärschlammverbrennung mit Rostfeuerung, liegen die Werte deutlich höher. Ursächlich können sowohl erhöhte N-Gehalte im Klärschlamm wie auch verfahrenstechnische Gründe sein.

Im Rahmen der Aufgabenstellung wurde an einigen Anlagen auch die Methan-Emission ermittelt, da wie oben beschrieben Methan zu einem nennenswerten Anteil zu den Treibhausemission beiträgt. In Ermangelung von Messverfahren mit einer niedrigen Bestimmungsgrenze, wurden Gesamt-C-Messungen durchgeführt. In einer konservativen Annahme wurde das Messergebnis als Methanemission angegeben. Diese Vorgehensweise wurde im Vorfeld der Messungen so abgestimmt.

In der nachfolgende Tabelle 2 werden die wichtigsten Kenngrößen der Methanemissionen an verschiedenen Verbrennungsanlagen dargestellt. Dabei wurden die Messergebnisse baugleicher Verbrennungslinien einer Anlage zusammengefasst.

Parameter	Einheit	KVA 1	KVA 2	KVA 3	MVA	AVA
Feuerungsart	-	Wirbel- schicht	Rost-feue- rung	Wirbel- schicht	Rostfeue- rung	Wirbel- schicht
Messstelle Temperatur	-	Ofenkopf	NBZ	Ofenkopf	NBZ	Ofenbett
Verbrennungstemperatur	°C	ca. 877	886 - 917	ca. 860	925 - 964	891 - 923
CH ₄ -Konzentration	mg/m³	4 - 14	1 - 7	ca. 1	ca. 1	ca. 1,3
Abgasgeschwindigkeit	m/s	12,4	16,2 - 16,9	14,7	ca. 12,6	16,8
Abgasvolumenstrom	Nm³/h	ca. 25.750	ca. 19.450	14.500	ca. 93.500	91.500
Brennstoff		к	lärschlamm (TS	5)	Restmüll	Altholz
Brennstoffverbrauch	t/h	3,00 - 3,16	2,06 - 2,25	2,85	ca. 20,8	18,0 - 20,0
CH₄-Fracht - je Betriebsstunde - je Tonne Brennstoff	kg/h kg/t	0,10 - 0,37 0,03 - 0,12	0,02 - 0,12 0,01 - 0,05	ca. 0,015 ca. 0,005	ca. 0,094 ca. 0,005	ca. 0,12 ca. 0,06
CH ₄ -Jahresfracht	t/a	0,9 - 3,2	0,17 - 1,20	ca. 0,13	ca. 0,75	ca. 0,96

Tabelle 2. Abschätzung von CH₄-Frachten der untersuchten Anlagen

Die im Projekt gemessenen Methanemissionen sind in Bezug auf die Verbrennungstechnik gegenüber dem Lachgas weniger eindeutig. Allerdings bewegen sich die Methanemissionen an allen Anlagen auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau. Bei den Klärschlammverbrennungen betrugen die Konzentrationen 1 mg/m³ - 14 mg/m³, wobei die höheren Konzentrationen eher auf besondere betriebsbedingte Randbedingungen zurückzuführen sein dürften; bei der Verbrennung von Haus- und Gewerbeabfall sowie Altholz lagen die Konzentrationen überwiegend deutlich unter 5 mg/m³. Insbesondere die gemessenen, sehr niedrigen Gesamt-C-Konzentrationen sind Beleg für gut geregelte Verbrennungsprozesse.

Zur Beurteilung der Klimarelevanz von Abfallverbrennungsanlagen sind weiterhin Kenntnisse über die Höhe des biogenen Anteils im Abfall erforderlich. Dazu wurden drei Methoden zur Messung und Bestimmung von Kohlenstoffisotopen beschrieben, die in der Norm EN ISO 13833 im Jahr 2013 veröffentlicht wurden.

Als Biomasse wird Material biologischer Herkunft definiert, ausgenommen Material, das in geologische Formationen eingeschlossen ist oder in Fossilien umgewandelt wurde. Die Quantifizierung des biogenen Anteils im Brennstoff erfolgt indirekt über die Bestimmung des Gehaltes des ¹⁴C-Isotops im Vergleich zu einer genormten Probe mit 100 % biobasiertem Kohlenstoff. Diese Methode ist möglich, da das ¹⁴C-Isotop mit einer Halbwertzeit von 5730 Jahren zerfällt und in fossilen Brennstoffen die älter sind als 50.000 Jahre nicht mehr nachweisbar ist.

Zur Bestimmung des biogenen Anteils im Brennstoff beschreibt die o.g. Norm folgende Verfahren:

- ► Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS),
- ► Flüssigszintillationszählverfahren (LSC),
- Beta-Ionisationsmessung (BI; Gasproportionalzähler).

Die Probenahme von Kohlendioxid (CO₂) im Abgas wird wie bei anderen sauren Abgasbestandteilen, z.B. Schwefeldioxid (SO₂), Stickstoffoxide (NOx) oder Chlorwasserstoff (HCl), in "Waschflaschen" durch Absorption im alkalischen Medium oder eine Sammlung in Gasbeuteln bzw. Druckgasflaschen durchgeführt.

Mit der Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) werden die drei Kohlenstoffisotope (¹²C, ¹³C, ¹⁴C) direkt bestimmt. Zur Ergebnisberechnung für den ¹⁴C-Gehalt werden die Isotopenverhältnisse von ¹⁴C/¹²C oder ¹⁴C/¹³C und ¹³C/¹²C relativ zu einem Referenzmaterial bestimmt.

Mit dem Flüssigszintillationszählverfahren (LSC) wird die Isotopenhäufigkeit von ¹⁴C indirekt über die Emission von Beta-Partikeln aus dem radioaktiven Zerfall des ¹⁴C-Isotops bestimmt. Die Beta-Partikel werden durch ihre Wechselwirkung mit dem Szintillator gemessen.

Auch bei der Beta-Ionisationsmessung wird die Isotopenhäufigkeit von ¹⁴C indirekt über die Emission von Beta-Partikeln aus dem radioaktiven Zerfall des ¹⁴C-Isotops bestimmt. Gemessen werden bei diesem Verfahren die Entladungsstromimpulse der Beta-Partikeln zwischen Hochspannungselektroden in einem Proportionalgaszähler (vergleichbar einem Geiger-Müller-Zährohr).

Summary

The waste incineration plants operated in Germany emit climate-relevant gases such as laughing gas (N₂O), methane (CH₄), and fossil carbon dioxide apart from classic pollutants. In contradiction to carbon dioxide, laughing gas (N₂O) has a higher global warming potential (by the factor 298) and contributes by approx. 6 % to the greenhouse effect. Methane (CH₄) has a higher global warming potential (by the factor 24) and contributes by approx. 17 % to the greenhouse effect. In order to maintain a deeper knowledge of the development of damaging greenhouse gas emissions by waste incineration plants, literature research and measurements of nitrous oxide and methane were part of the project.

Via literature research, international availably sources for the development of nitrous oxide (N₂O) were collected. These sources demonstrate the formation mechanisms as well as the influencing factors. The formation of nitrous oxide depends mainly on the nitrogen content of the fuel, the combustion temperature and the oxygen content of the combustion. The following Figure 4 shows as an example the different nitrous oxide emissions which may occur due to the influencing factors mentioned above.





(Vitovec 1999)

As a major part of the existing measuring results is relatively old, for this project measurements of laughing gas and methane should be executed at different incineration plants.

The measurements were carried out at plants with different combustion methods: At two sewagesludge-incineration plants with fluidized-bed combustions, at a sewage-sludge-incineration plant with grate firing and at a waste incinerator with grate firing and a waste wood combustion plant with fluidized-bed combustion. The following Figure 5 shows tow measuring series. The results of the N₂O measurements in the exhaust gas of two combustion lines of a sewage sludge incinerator with fluidized-bed combustion (KVA 1) is presented. The N₂O concentrations were entered above the furnace head temperatures.



Figure 5. Dependence on N_2O concentration and furnace head temperature in the KVA 1

With an increasing furnace head temperatures of 842 °C to approx. 895 °C, the corresponding N₂O concentrations decrease at the same time from 350 mg/m³ to 30 mg/m³.

In a further sewage-sludge-incineration plant with fluidized-bed combustion (KVA 3), N_2O concentrations between 86 mg/m³ and 290 mg/m³ were measured with similar combustion conditions.

Measuring results from 2015 and 2016 are available for a sewage-sludge-incinerator with grate firing. In 2015, the N₂O concentrations resulted to between 360 mg/m³ and 800 mg/m³. According to the operator, it is assumed that the high concentrations were determined during sludge combustion with a high nitrogen content which was supplied externally. In 2016, the measured emission concentrations were between 300 mg/m³ and 500 mg/m³.

In the exhaust gas of the investigated matured timber incinerator with fluidized-bed combustion (AVA), a comparable emission behaviour was determined, similar to the sewage-sludge-incineration plants. The following Figure 6 shows the results of the N₂O measurements in the exhaust gas of the old timber incineration plant (AVA). The N₂O concentrations were entered above the furnace head temperatures.



Figure 6. Dependence on N₂O concentration and furnace bed temperature in the exhaust air of the AVA

In addition, measurements were carried out at two incineration lines of the waste incineration plants with grate firing (MVA). During the measuring period, the determined N₂O emission concentrations were below a line of 15 mg/m³ and below 6 mg/m³ (line 1 and 2).

In the following Table 3, the main parameters of the nitrous oxide measurements at different incinerators are shown. The measuring results of incineration lines of similar construction were summarized as well as the measuring results of several measurement intervals.

Parameters	Unit	KVA 1	KVA 2	KVA 3	MVA	AVA
Combustion type	-	Fluidized bed	Grate firing	Fluidized bed	Grate firing	Fluidized bed
Measuring site temperature	-	furnace head	NBZ	furnace head	NBZ	furnace bed
Combustion temperature	°C	ca. 877	886 - 917	ca. 860	911 - 964	891 - 923
N ₂ O concentration	mg/m³	60 - 190	300 - 800	86 - 290	max. 15	20 - 50
Exhaust gas velocity	m/s	12,0	16,2 - 16,9	14,7	ca. 12,5	16,8
Exhaust gas volume flow	Nm³/h	25.000	19.450	14.500	ca. 93.000	91.600
Fuel		sewage sludge (TS)			residual waste	old timber
Fuel consumption	t/h	3,16	2,06 - 2,25	2,85	19,9 – 20,8	18,0 - 20,0
N2O load - per operating hour - per ton of fuel	kg/h kg/t	1,5 - 4,8 0,5 - 1,5	5,9 - 15,4 2,6 - 7,5	1,2 - 4,2 0,4 - 1,5	0,26 - 0,42 0,013 - 0,02	1,8 - 4,6 0,095 - 0,24
N2O annual load	t/a	13,1 - 41,6	47,0 - 123,5	10,9 - 36,8	2,1 - 3,3	14,6 - 36,6

Table 3. Assessment of the N_2O loads of the investigated plants

The result of the sludge incinerators KVA 1 and KVA 3 have a similar emission level with respect to nitrous oxide. The sludge incinerator with grate firing has significantly higher emission values. This may be due to an increased nitrogen content in the sludge due to process technology.

Within the frame of the project, at some of the plants methane measurements were executed as methane contributes considerably to the greenhouse emissions – as described before. As there are no measuring methods with a low determination limit, measurements of total carbon were carried out. In a conservative assumption, the measuring results were given as methane emissions. This approach had been agreed upon beforehand.

In the following Table 4, the main parameters of the methane emissions at different incinerators are shown. The measuring results of incineration lines of similar construction were summarized.

Parameters	Unit	KVA 1	KVA 2	KVA 3	MVA	AVA
Combustion type	-	Fluidized bed	Grate firing	Fluidized bed	Grate firing	Fluidized bed
Measuring site temperature	-	furnace head	NBZ	furnace head	NBZ	furnace bed
Combustion temperature	°C	approx. 877	886 - 917	approx. 860	925 - 964	891 - 923
CH ₄ - concentration	mg/m³	4 - 14	1 - 7	ca. 1	ca. 1	ca. 1,3
Exhaust gas velocity	m/s	12,4	16,2 - 16,9	14,7	ca. 12,6	16,8
Exhaust gas volume flow	Nm³/h	approx. 25.750	ca. 19.450	14.500	approx. 93.500	91.500
Fuel		se	wage sludge (1	S)	residual waste	old timber
Fuel consumption	t/h	3,00 - 3,16	2,06 - 2,25	2,85	approx. 20,8	18,0 - 20,0
CH4 load						
- per operating hour - per ton of fuel	kg/h kg/t	0,10 - 0,37 0,03 - 0,12	0,02 - 0,12 0,01 - 0,05	appr. 0,015 appr. 0,005	appr. 0,094 appr. 0,005	appr. 0,12 appr. 0,06
CH4- annual load t	t/a	0,9 - 3,2	0,17 - 1,20	appr. 0,13	appr. 0,75	appr. 0,96

Table 4. Assessment of the CH4 loads of the different plants

The measured methane emissions are less conclusive with respect to the combustion technique compared to the results of the nitrous oxide emission results. However, the methane emissions at all plants have a relatively low level. The waste sludge incinerators has concentrations of 1 mg/m³ - 14 mg/m³, whereby the higher concentrations are rather due to special operational boundary conditions. The incineration of commercial and municipal waste and old wood had results considerably below 5 mg/m³. In particular the relatively low total carbon concentrations are evidence of properly regulated combustion processes.

In order to assess the relevance of the climate impact of waste incinerators, knowledge on the height of the biogenic proportion of waste is necessary. For this purpose, three methods to measure and determine carbon isotopes were described which were published in the Standard EN ISO 13833 in 2013.

As biomass, material of biological origin is defined with the exception of material enclosed in geological formations which was transformed into fossils. The quantification of the biogenic portion in the fuel takes place directly via the determination of the proportion of the ¹⁴C isotopes compared to the standardized sample with 100 % biobased carbon. This method can be applied as the ¹⁴C isotope with a half-life period of 5730 years disintegrates and cannot be detected in fossils older than 50,000 years.

In order to determine the biogenetic portion in the fuel, the standard describes the following methods:

- ► Accelerator Mass Spectrometry (AMS),
- Liquid scintillation counting method (LSC),
- Beta-ionization measurement (BI; gas proportional counter).

The sampling of carbon dioxide (CO₂) in the exhaust gas is carried out with "washing bottles" by absorption in the alkaline medium or by collecting in gas bags or in pressurised gas cylinders as it is done with other acid exhaust components such as sulphur dioxide (SO₂), nitric oxides (NOx) or hydrogen chloride (HCl).

With the Accelerator Mass Spectrometry (AMS) the three carbon isotopes (12 C, 13 C, 14 C) can be directly determined. For the calculation of the 14 C content, the isotopic ratios of 14 C/ 12 C or 14 C/ 13 C and 13 C/ 12 C are determined relative to a reference material.

With the Liquid scintillation counting method (LSC) the isotope abundance of ¹⁴C is indirectly determined via the emission of beta particles from the radioactive decay of the ¹⁴C isotope. The beta particles are measured by their interaction with the scintillator.

The Beta-ionization measurement also determines the isotope abundance of ¹⁴C indirectly by the emission of beta particles particles from the radioactive decay of the ¹⁴C isotope. With this method, the discharge current impulses of the beta particles between high voltage electrodes in a proportional gas meter (comparable to a Geiger-Müller counter tube). are measured.

1 Einführung

1.1 Projektziel

Im Forschungsprojekt des Umweltbundesamtes wurden zu den Treibhausgasen Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) aus der Abfallverbrennung Literaturrecherchen und Messungen durchgeführt. Ziel war es, den Kenntnisstand zu Emissionsdaten, Bildungsmechanismen und Minderungsmöglichkeiten zu dokumentieren und für verschiedene Abfallverbrennungsanlagen eine repräsentative Emissionsdatenbasis zu schaffen:

- ► Siedlungsabfallverbrennungsanlagen (MVA mit Rostfeuerung),
- ► Klärschlammverbrennungsanlagen (mit Rost- und Wirbelschichtfeuerung),
- Altholzverbrennungsanlagen (mit Wirbelschichtfeuerung).

Bei den Messungen wurden die Betriebsbedingungen mit erfasst, um Auswirkungen auf das Emissionsverhalten zu dokumentieren. Querempfindlichkeiten der eingesetzten Messverfahren wurden beachtet.

In Kapitel 2 sind die in der Literatur genannten Erkenntnisse zur Entstehung und Minderungsmöglichkeiten der Emissionen von Lachgas und Methan beschrieben und externe Messergebnisse dokumentiert. In Kapitel 3 (ab S. 45) werden die im Projekt durchgeführten Messungen dargestellt.

1.2 Projektzuständigkeiten

Die Müller-BBM GmbH war als Auftragnehmerin für die Projektleitung zuständig. Die Müller-BBM GmbH stellte für das Projekt eigene Messdaten zur Verfügung und übernahm die Durchführung sowie Auswertung von Messungen an den mit dem Umweltbundesamt abgestimmten Abfallverbrennungsanlagen.

Die Ökopol GmbH war für Literaturrecherchen zu externen Messdaten, Bildungsmechanismen und Minderungsmöglichkeiten verantwortlich.

1.3 Projektverlauf

Das Projekt wurde in der Zeit von September 2014 bis November 2017 durchgeführt.

Das Projektauftakttreffen fand im September 2014 statt. Im September 2017 wurde ein Fachgespräch durchgeführt, bei dem die Ergebnisse des Projektes vorgestellt wurden.

1.3.1 Literaturrecherche

Die Literaturrecherche zum Wissensstand bezüglich der Bildung, Minderung und Emission von Lachgas und Methan in Abfallverbrennungsanlagen dokumentiert zahlreiche Veröffentlichungen, insbesondere zum Thema Lachgasbildung. In den letzten Jahren erfolgten nur wenige Veröffentlichungen zum Thema Lachgas oder Methan. Aktuelle Messdaten finden sich insbesondere in einer Veröffentlichung des bayerischen Landesamtes für Umwelt, bei denen Lachgas und Methan nicht im Fokus standen (LfU 2015), und in einer Veröffentlichung der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt - EMPA - im Auftrag des Schweizer Bundesamtes für Umwelt - BAFU; darin standen die Wechselwirkungen von Lachgas mit SNCR im Fokus (Harris et al. 2010). Die übrige Literatur ist vorwiegend älteren Datums (in der Regel vor 2010).

Eine sehr ausführliche Literaturliste zum Thema Lachgas- und anderen Stickstoffoxid-Emissionen der Abfallverbrennung findet sich in einer Veröffentlichung von Svoboda / Baxter / Martinec (Svoboda et al. 2006). Sie nennt über 80 Literaturstellen, die gesichtet und im Anhang 1 (mit Internet-Links) dokumentiert wurden. Ergänzend wurde Literatur zur Lachgasbildung bei Wirbelschichtfeuerung mit Kohle beigefügt (Anhang 2).

1.3.2 Messungen

Seitens Müller-BBM konnte auf Messergebnisse von fünf Anlagen zurückgegriffen werden, an denen zum Teil über mehrere Jahre jährlich wiederkehrend gemessen wurde. Dies umfasst drei Klärschlammverbrennungsanlagen (zwei mit Wirbelschicht-, eine mit Rostfeuerung), sowie eine Siedlungsabfallverbrennungsanlage (mit Rostfeuerung) und eine Altholzverbrennungsanlage (mit Wirbelschichtfeuerung).

2 Emissionsdaten, Bildungsmechanismen und Minderungsmöglichkeiten von Lachgas und Methan aus der Abfallverbrennung

2.1 Treibhauseffekt und Emissionsdaten

Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) sind ebenso wie Kohlendioxid (CO₂) sogenannte Treibhausgase, da sie in der Troposphäre die Strahlung der Erde zurückhalten und zu deren Erwärmung beitragen. Wie aus Tabelle 5 deutlich wird, weisen N₂O und CH₄ gegenüber CO₂ zwar wesentlich geringere Konzentrationen in der Troposphäre auf, sie tragen jedoch durch ihre lange Verweilzeit erheblich zum globalen Treibhausgaseffekt bei.

Lachgas verursacht laut IPCC (2013) einen etwa 300-fach stärkeren Treibhausgaseffekt als CO₂ und hat eine Verweilzeit von 121 Jahren in der Troposphäre. Der Anteil am globalen Treibhausgaseffekt wird auf 6 % geschätzt (Svoboda 2006). Methan bewirkt einen 24-fach stärkeren Treibhauseffekt als CO₂ und verweilt etwa 12,4 Jahre in der Atmosphäre. (Tabelle 5)

	Konzentration [ppm]	Beitrag zum Treib- hauseffekt	Treibhauspotential	Verweilzeit [a]
N20	0,324	6%	298	121
CH4	1,803	17%	24	12,4
CO2	391	64%	1	-

Tabelle 5. Klimarelevante Daten zu den Treibhausgasen Kohlendioxid, Lachgas und Methan

IPCC (2013)

Abbildung 7 zeigt eine stetige Abnahme der anthropogenen Treibhausgase insgesamt und auch der CO₂-äquivalenten Emissionen von N₂O und CH₄ in Deutschland im Zeitraum 1990 bis 2014.

Im dargestellten Zeitraum gingen die Emissionen der Treibhausgase N₂O und CH₄ um 34,3% bzw. 55,2% zurück. Der Anteil der Gase N₂O und CH₄ an den anthropogenen Treibhausemissionen in Deutschland betrug im Jahr 2014 für Lachgas 4,3% und für Methan 6,2% (UBA 2016).

Die Emissionen im Nationalen Inventar werden vom Umweltbundesamt für jede Quellgruppe (z. B. Verkehr, Industriebranchen, Haushalte, etc.) anhand von Emissionsfaktoren und jährlichen Aktivitätsraten (z. B. Energieverbrauch oder Produktionsmenge) abgeschätzt.

Maßgeblich tragen laut Umweltbundesamt in Deutschland die Landwirtschaft, durch die Aufbringung stickstoffhaltiger Dünger und durch Tierhaltung, die chemische Industrie und die Brennstoffnutzung zu den N₂O-Emissionen bei. Ein besonders großer Rückgang der N₂O-Emissionen wurde in der chemischen Industrie durch Abgasreinigungssysteme bei der Adipinsäureherstellung erreicht. (UBA 2016; S. 137)

Methanemissionen stammen vor allem aus der Tierhaltung, der Förderung flüssiger und gasförmiger Brennstoffe und aus Abfalldeponien (UBA 2016; S. 137). Hohe Minderungen der Methanemissionen wurden in der Abfallwirtschaft erzielt, vor allem durch das Verbot der Deponierung organischer Abfälle und durch die getrennte Bioabfallsammlung. (vgl. UBA 2005; UBA 2010)





Die Anteile der Lachgasemissionen aus dem Abwasser- und Abfallsektor wurden für das Jahr 2008 in Österreich abgeschätzt und ergaben Anteile von 62% aus Abwasserbehandlung, 36% aus Abfallbehandlung und 2% aus Abfallverbrennung (Cuhls und Clemens 2012).

2.2 Bildungsmechanismen von Lachgas in Verbrennungsprozessen

In diesem Kapitel wird auf die allgemeinen N₂O-Bildungsmechanismen bei der Verbrennung eingegangen. In den Unterkapiteln werden die N₂O-Bildungsmechanismen differenziert nach Brennstoffart (Holz, Siedlungsabfall, Klärschlamm) und Feuerungstechnik (Rostfeuerung, Wirbelschichtfeuerung) diskutiert.

2.2.1 Homogene und heterogene N2O-Bildungsreaktionen

N2O wird bei Verbrennungsprozessen aus den Stickstoffbestandteilen des Brennstoffes gebildet:

- Die Bildung **in der Gasphase** aus den flüchtigen Bestandteilen des Brennstoffes wird als **homogene Reaktion** bezeichnet.
- Die Reaktion an den Oberflächen des Brennstoffs wird als heterogene Reaktion bezeichnet.

N₂O wird durch homogene und heterogene Reaktionswege im Verbrennungsprozess auch wieder zerstört (Linak et al. 1998; Vitovec 1999; Svoboda et al. 2006; Beckmann 2011). Die **homogene Reaktion** erfolgt – abgesehen von der 3-Komponenten-Reaktion (s. u. Reaktion 8) – unter erhöhtem Druck ausschließlich auf Basis des im Brennstoff enthaltenden Stickstoffs. N₂O geht dabei durch schrittweise Oxidation aus den Komponenten Cyanwasserstoff (HCN) (Reaktionen 1-4) und Ammoniak (NH₃) (Reaktionen 5-7) hervor.

Homogene Bildung von Lachgas aus HCN und NH₃

Lachgasbildung über HCN:

$HCN + OH \rightarrow HNCO + H$	Reaktion (1)
$HNCO + OH \rightarrow NCO + H_2O$	Reaktion (2)
$HCN + O \rightarrow NCO + H$	Reaktion (3)
$NCO + NO \rightarrow N_2O + CO$	Reaktion (4)
Lachgasbildung über NH3:	
$NH_3 + OH \rightarrow NH_2 + H_2O$	Reaktion (5)
$NH_2 + OH \rightarrow NH + H_2O$	Reaktion (6)
$NH + NO \rightarrow N2O + H$	Reaktion (7)

3-Komponenten-Reaktion unter erhöhtem Druck

Reaktion (8)

Radikalischer Abbau von N2O

Als schnellster Abbaumechanismus wird die Reaktion (9) mit H-Radikalen beschrieben (Vitovec 1999).

Der Abbau von N2O in der Gasphase erfolgt entsprechend der nachfolgenden Reaktionen:

$N_2O + H \rightarrow N_2 + OH$	Reaktion (9)
$N_2O + OH \rightarrow N_2 + HO_2$	Reaktion (10)
$N_2O + O \rightarrow N_2 + O_2$	Reaktion (11)
$N_2O + O \rightarrow 2 NO$	Reaktion (12)

Weiterhin kann N₂O unter Energieabgabe durch Kollision mit anderen Molekülen (M) thermisch dissoziieren:

$N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$	Reaktion (13)
------------------------------------	---------------

Heterogene N2O-Bildung und -Zerstörung an Oberflächen

Der heterogene Bildungsmechanismus:

$-CN + NO \rightarrow N_2O + -C$	Reaktion (14)
$-CNO + -CNO \rightarrow N_2O + -CO + -C$	Reaktion (15)

Zerstörung an Oberflächen:

$-C + N_2O \rightarrow N_2 + CO$	Reaktion (16)
$-CO + N_2O \rightarrow N_2 + CO_2$	Reaktion (17)

Ob der homogene oder heterogene Reaktionsmechanismus in einer Verbrennung überwiegt, hängt von den Verbrennungsbedingungen und vom Anteil flüchtiger Komponenten im Brennstoff ab. Die flüchtigen Komponenten gehen zu Beginn der Verbrennung in die Gasphase über und tragen auf homogenem Reaktionsweg zur N₂O-Bildung bei. Zurück bleibt das Feststoff- bzw. Kohlenstoffgerüst (mit geringem Stickstoffanteil), an dessen Oberfläche die heterogenen Reaktionen erfolgen, die weiteres N₂O entstehen lassen. (Vitovec 1999; Svoboda et al. 2006)

Abbildung 8 veranschaulicht stark vereinfacht die Haupt-Einflussfaktoren der N2O-Bildung und -Zerstörung (Svoboda 1999).

Austreibung flüchtiger Anteile und Koks-Verbrennung	N ₂ O-Bildung	N ₂ O-Zerstörung und Zerstörung von HCN
Flüchtiges N $\longrightarrow \frac{HCN}{NH_3}$	$HCN + O_2 (+NO) \longrightarrow N_2, NO, N_2O$	Katalytische Zerstörung von HCN Reaktion HCN + H_2O $N_2O + Koks \longrightarrow N_2$
Brennstoff-N	(NH ₃ + O ₂ -> N ₂ , NO, N ₂ O)	
Koks-N NH ₂ O/NO NH ₂ O/NO	NO + Koks $(+O_2) \longrightarrow N_2, N_2O$ NO + CO $\longrightarrow N_2, N_2O$	Katalytische Zerstörung von N ₂ O N ₂ O + (M, H, CO) \longrightarrow N ₂

Abbildung 8. Vereinfachte Darstellung der Haupt-Einflussfaktoren der N₂O-Bildung und -Zerstörung

Übersetzung der englischen Abbildung in (Svoboda 1999)

2.2.2 Stickstoffgehalt des Brennstoffs als wesentlicher Einflussfaktor

Die Untersuchungen von Kramlich et al. (1987) zeigten einen signifikanten Anstieg der N₂O-Konzentration bei Zugabe stickstoffhaltiger Verbindungen wie Ammoniak (NH₃) oder zyanidischen Verbindungen wie Cyanwasserstoff (HCN) und Acetonitril (CH₃CN) in eine Gasflamme im Temperaturbereich von 900°C bis 1.200°C. (vgl. Abbildung 9)

Damit belegten sie die **große Abhängigkeit der N₂O-Bildung vom Stickstoffanteil der Brennstoffe** und zeigten, dass aus HCN und Acetonitril mehr als zehnmal so viel N₂O gebildet wird als aus NH₃. Hayhurst und Lawrence lieferten ebenfalls Belege, dass N₂O durch die homogene Gasphasenreaktion über die HCN- und NHi-Bildungswege entsteht (s. o. "Lachgasbildung über HCN" bzw. "über NH₃"). (Hayhurst et al. 1998)

Abbildung 9. Lachgasbildung aus HCN und Acetonitril bei unterschiedlichen Temperaturen



(Kramlich et al. 1987)

2.2.3 Stickstoffbindungsform als Einflussfaktor

Neben dem Stickstoffgehalt des Brennstoffs ist die **Bindungsform des Stickstoffs** für die Bildung von N₂O von Bedeutung. Mit dem geologischen Alter der Brennstoffe nehmen heteroaromatische Stickstoffverbindungen wie Pyridin (C_5H_5N) und Pyrrol (C_4H_5N) gegenüber Aminverbindungen zu. (Collings et al. 1993; Vitovec 1999; Khan et al. 2009)

Heteroaromaten sind stärker in Steinkohle enthalten, bringen mehr HCN hervor und bilden daher unter gleichen Verbrennungsbedingungen mehr N₂O als organische Aminverbindungen, die in Brennstoffen wie Braunkohle und Holz enthalten sind. (Steiner 1996; Vitovec 1999)

Organische Aminverbindungen der jüngeren Brennstoffe bilden eher NH₃, das zu NO weiterreagiert und somit weniger zur Lachgasbildung beiträgt (Steiner 1996). Angemerkt sei, dass NH₃ auch über mehrere Schritte aus HCN durch Reaktionen mit OH- und H-Radikalen entstehen kann (Vitovec 1999).

2.2.4 Temperatur als Einflussfaktoren

Abbildung 10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der N₂O-Bildung für verschiedene Kohlearten (Vosteen et al. 1992).





Abbildung 11 zeigt für verschiedene Brennstoffe die Temperaturabhängigkeit der N₂O-Bildung in Wirbelschichtfeuerungen. Dabei wird auch der Einfluss der Stickstoffgehalte deutlich, der (wasserund aschefrei) in Klärschlamm zwischen 4 - 9 % liegt, gegenüber 1-2 % Stickstoff in Steinkohle (Gutierrez 2005).

Abbildung 11. N₂O-Bildung aus Steinkohle, Rinde/Schlamm, Rinde/Steinkohle und Klärschlamm bei unterschiedlichen Temperaturen in Wirbelschichtfeuerungen (zirkulierend/nicht zirk.)



⁽Vosteen et al. 1992)

Bei einer Temperaturerhöhung auf über 1.000°C sind Reaktionen der N₂O-Zerstörung vorherrschend. Bei Temperaturabsenkungen von 900 auf 700°C steigen die N₂O-Emissionen stark an. (Bonn et al. 1993; Collings et al. 1993; Vitovec 1999)

Zusätzlich wurde von Mineur und Letzel aufgezeigt, dass bei einer stationären Wirbelschichtverbrennung nicht nur die höchste Temperatur eine Rolle spielt, die am Ofenkopf (im Freiraum/"Freeboard") bzw. in der Nachbrennkammer gemessen wird, sondern auch die Temperatur im Wirbelbett (Mineur et al. 2000), vgl. dazu auch Abbildungen mit Messergebnissen in Kapitel 2.4, S. 41 zu Minderungsmaßnahmen. Zwar schwankten die Messwerte von N₂O, dennoch war ein deutlicher Trend zu erhöhter Lachgasbildung bei Verringerung der Betttemperatur und gleicher Nachbrenntemperatur erkennbar. Bei Messungen in einer zirkulierenden Wirbelschicht mit 12 MW und Regelbrennstoffen sind die Effekte der Temperaturabsenkung im Wirbelbett als vernachlässigbar beschrieben worden (Gustavsson et al. 1995).

Weitere Messergebnisse, die eine Korrelation von Temperatur und Lachgasbildung aufzeigen, finden sich in Abbildung 12 (mit Korrelation zum Sauerstoffüberschuss), sowie in den feuerungsspezifischen Kapiteln in Abbildung 13 (Rostfeuerung), Abbildung 14 und Abbildung 17 (Monoklärschlammverbrennungen).

Die Verordnung zur Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen (17. BImSchV) schreibt vor, regulär eine Verbrennungstemperatur von 850°C und eine Verweilzeit von 2 Sekunden einzuhalten (17. BImSchV). Sie legt außerdem fest, dass die Mindesttemperatur auch unter ungünstigsten Bedingungen bei gleichmäßiger Durchmischung der Verbrennungsgase mit der Verbrennungsluft für eine Verweilzeit von mindestens zwei Sekunden eingehalten werden muss. Die Temperaturmessung muss in der Nähe der Innenwand des Brennraumes erfolgen oder an einer anderen repräsentativen Stelle des Brennraums oder Nachverbrennungsraums.

Es ist den Aufsichtsbehörden aber erlaubt, andere Verbrennungsbedingungen (Temperatur oder Verweilzeit) zuzulassen, wenn die 17. BImSchV ansonsten eingehalten wird und nachgewiesen werden konnte, dass die Menge und Konzentration organischer Schadstoffe in Abfällen nicht gegenüber der sonst zu erwartenden Menge steigt - insbesondere hinsichtlich PAK, PCDD/F und PCB (§6 Abs. 6).
2.2.5 Sauerstoffüberschuss als Einflussfaktor

Für verschiedene Feuerungstypen konnte festgestellt werden, dass die N₂O-Emissionen im Temperaturbereich von 700 - 900°C mit dem **Sauerstoffüberschuss** steigen (AEAT 1998; Grosso et al. 2009; Vitovec 1999; Beckmann 2011), vgl. Abbildung 5.

Dies ist darin begründet, dass mit zunehmendem Sauerstoffanteil der N₂O-Abbau über Radikale, der oben in Reaktion (9) als schnellste Abbaureaktion beschrieben wurde, verlangsamt wird. Unter Sauerstoffmangelbedingungen laufen die Abbaureaktionen schneller ab. (Vitovec 1999)

Abbildung 12. Einfluss von Temperatur- und Sauerstoffkonzentration auf die N2O-Bildung bei der Verbrennung von Steinkohle in einer Wirbelschichtfeuerung



(Kremer et al. 1994) zitiert aus (Vitovec 1999)

2.3 Differenzierung verschiedener Feuerungsanlagen

In diesem Kapitel werden Wirbelschichtfeuerungen und Rostfeuerungen betrachtet und Informationen zur Lachgasbildung bei der Verbrennung von Klärschlamm, Altholz und Siedlungsabfall zusammengestellt. Im Allgemeinen weisen Wirbelschichtfeuerungen deutlich höhere N₂O-Emissionen als Rostfeuerungen auf.

Vitovec (1999) stellte bei Messungen für die Brennstoffe Holz, Braunkohle und Steinkohle gegenüber konventionellen Rostfeuerungen eine rund 10-fach höhere N₂O-Bildung in Wirbelschichtfeuerungen fest.

Die Literaturdaten für Klärschlamm (Kapitel 2.3.1.4) zeigen, dass für diesen Brennstoff die N₂O-Emissionen bei Wirbelschichtfeuerungen wegen des hohen Stickstoffgehaltes noch einmal deutlich höher liegen.

2.3.1.1 Altholzverbrennung

Wie in den vorausgehenden Kapiteln beschrieben, ist die Bildung von N₂O im Wesentlichen vom Stickstoffgehalt des Brennstoffes, der Brennstoffstruktur und der Verbrennungstemperatur abhängig. Es wurde dabei bereits darauf hingewiesen, dass die Verbrennung von Holz ein geringes N₂O-Bildungspotential hat.

Im Vergleich mit anderen Brennstoffen werden bei der Holzverbrennung in Wirbelschichtfeuerungen und anderen Feuerungsanlagen relativ geringe N₂O-Emissionen berichtet (Winter et al. 1999; Vitovec

1999; Basu 2006; Gutierrez et al. 2005). Die Reaktion (9) aus Kapitel 2.2 (N₂O + H \rightarrow N₂ + OH) ist dabei maßgeblich für die Minderung von N₂O verantwortlich (Winter et al. 1999).

Es ist zu erwarten, dass die schadstoffreicheren Altholzklassen III und IV gegenüber Altholzklassen I und II nur geringfügige Abweichungen der stofflichen Zusammensetzung aufweisen, insbesondere hinsichtlich des Stickstoffgehaltes. Deshalb sind gegenüber unbelastetem Holz keine signifikant höheren N₂O-Emissionen zu erwarten. Typische Störstoffe, die Stickstoff enthalten, sind Kunststoffe (v.a. Polyamide und Polyurethan), Textilien (z. B. Acrylnitril, Wolle) und Proteine aus Lebensmittelresten.

2.3.1.2 Siedlungsabfallverbrennung (Rostfeuerung)

Der elementare Stickstoffanteil von Siedlungsabfall liegt bei weniger als 1% (Statistisches Bundesamt 1990; Svoboda et al. 2006; Ramke 2008; Gutierrez et al. 2005). Deshalb ist in der Regel bei Siedlungsabfallverbrennungsanlagen in Rostfeuerungen nicht mit einer relevanten Bildung von N₂O-Emissionen zu rechnen (Vitovec 1999; AEAT 1998; Svoboda et al. 2006; Gutierrez et al. 2005).

Steigender Sauerstoffüberschuss führt auch bei Rostfeuerungen zur Zunahme von N₂O (Grosso et al. 2009).

In der Karlsruher TAMARA-Versuchsanlage (max. 200 kg/h Durchsatz) wurde von Hunsinger und Seibert gezeigt, dass eine Temperaturerhöhung von 900°C auf 1000°C das Niveau der Lachgas-Emissionen von 15 mg/Nm³ auf Werte "sicher unter 5 mg/Nm³" reduzieren kann (Hunsinger et al. 2012), vgl. Abbildung 13.





(Hunsinger et al. 2012)

Bei Messungen in japanischen Siedlungsabfallverbrennungsanlagen wurden N₂O-Emissionen von etwa 20 ppm (rund 40 mg/Nm³) gemessen und neben der Temperatur im Wesentlichen ein erhöhter Stickstoffgehalt der Abfälle für Veränderungen der N₂O-Konzentration ausgemacht. Außerdem wurde die Erhöhung der NO_x-Emissionen bei Senkung der N₂O-Emissionen festgestellt (Tanikawa et al. 1995).

2.3.1.3 Verbrennung aufbereiteter Abfälle (Wirbelschichtfeuerung)

Die Wirbelschichtverbrennung hat gegenüber Rostfeuerungen und Drehrohröfen den Vorteil einer höheren Effizienz beim Ausbrand und geringerer NOx-Emissionen. Die verringerte Bildung von NOx wird dabei durch niedrigere Verbrennungstemperaturen bewirkt. Vor diesem Hintergrund kann - je nach Grenzwertniveau - teilweise auf eine DeNOx-Anlage verzichtet werden. Darüber hinaus können die SO₂-Emissionen in Wirbelschichtfeuerungen durch direkte Kalkzugabe ins Bett reduziert werden (AEAT 1998). Im Gegensatz zur Rostfeuerung benötigt die Wirbelschicht jedoch relativ homogene Abfälle.

Verbrennungen, bei denen die Temperatur zur Minderung von NO_x-Emissionen herabgesetzt wird, sind jedoch prädestiniert, verstärkt N₂O freizusetzen (Svoboda et al. 2006), vgl. Kapitel 2.2.4. Bereits Anfang der 1990er Jahre wurde daher für Wirbelschichtfeuerungen empfohlen, in der Nachbrennzone Temperaturen über 900°C einzuhalten, um sowohl eine Minimierung von Lachgas als auch niedrige NO_x-Emissionen zu erreichen (Vosteen et al. 1992).

Die Bildung von N₂O aus aufbereiteten Abfällen ist vom Stickstoffgehalt der Abfälle abhängig. Die gegenüber Rost- und Drehrohrfeuerungen geringere Verbrennungstemperatur führt bei Wirbelschichtverfahren zu deutlich höheren N₂O-Emissionen (Vitovec 1999; Collings et al. 1993; AEAT 1998).

Beim Vergleich zwischen stationärer und zirkulierender Wirbelschichtfeuerung konnte festgestellt werden, dass die zirkulierende Wirbelschicht ein wesentlich verstärktes N₂O-Bildungspotential besitzt. Als Ursache gilt hierfür die verlängerte Aufenthaltsdauer des Brennstoffs und der Verbrennungsgase, die verstärkt N₂O hervorbringt (AEAT 1998), sowie die verminderte Bildung von Radikalen, die zu einem geringeren Abbau von N₂O führt (Vitovec 1999).

Bei der Verbrennung von Biomasse in einer Wirbelschichtfeuerung ist für die N₂O-Freisetzung die Temperatur über dem Sandbett (im sogenannten Freiraum/"Freeboard") relevant, die meist höher ist als die Betttemperatur (Vitovec 1999). Wie weiter unten bei den Minderungsmaßnahmen gezeigt wird, bewirkt jedoch auch die Absenkung der Betttemperatur eine Lachgaserhöhung. (vgl. Abbildung 17)

Steigender Sauerstoffüberschuss führt in der Wirbelschichtverbrennung zu einem verminderten radikalischen Abbau von N₂O und somit zu einem höheren Lachgas-Emissionsniveau (Vitovec 1999).

Bei Wirbelschichtfeuerungen beeinflussen darüber hinaus der als Wärmeträger eingesetzte Sand, das zur Rauchgasreinigung eingesetzte Calciumoxid und die in der Wirbelschicht verbleibende Asche die Bildung und Zerstörung von N₂O (Vitovec 1999; Collings et al. 1993; AEAT 1998).

2.3.1.4 Monoklärschlammverbrennung (Wirbelschichtfeuerung)

Auf Grund des hohen Stickstoffgehaltes in Klärschlamm besteht ein hohes N₂O-Bildungspotenzial (vgl. Kap. 2.2.2). (AEAT 1998; Vitovec 1999; Murakami et al. 2009) Dies gilt, auch wenn grundsätzlich N₂O bevorzugt über die in Klärschlamm seltenen zyanidischen Verbindungen (-CN) gebildet wird (vgl. Kap. 2.2.3).

Klärschlammverbrennnungsanlagen werden üblicherweise im Temperaturbereich von 850 - 950°C betrieben. Temperaturen unter 950°C setzen jedoch verstärkt N₂O frei (Svoboda et al. 2006), vgl. Kapitel 2.2.4.

Die Absenkung der Verbrennungstemperatur unter 900°C führt bei der Klärschlammverbrennung in Wirbelschichtfeuerungen zu besonders starker Erhöhung der N₂O-Emissionen. Dies hat der Fachausschuss des ATV/BDE/VKS "Trocknung, Verbrennung, Energieverwertung" bereits 1996 in einem Arbeitsbericht dokumentiert (ATV 1996), vgl. Abbildung 14.

Werther und Ogada bestätigten die erhöhte N₂O-Bildung bei Klärschlammverbrennung in diesem Temperaturbereich in einer stationären und einer zirkulierenden Wirbelschicht-Versuchsfeuerung. (10 cm Ø und 9,3 bzw. 15 m Höhe); zum Vergleich wurden Steinkohle und Braunkohle verbrannt. Feuchter Schlamm (70 - 80 % H₂O) bewirkte höhere N₂O-Werte als vorgetrockneter Schlamm (6 - 13 % H₂O). Die gestufte Verbrennung von vorgetrocknetem Klärschlamm hatte einen positiven Effekt auf die N₂O-Emissionen. Unterschiede zwischen stationärer und zirkulierender Wirbelschicht waren im Gegensatz zu Ergebnissen anderer Autoren - vernachlässigbar gering. (Werther 1995; Werther et al. 1995; Werther et al. 1999).





(ATV 1996) zitiert nach (Vogt et al. 2012)

Die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes bewirkt tendenziell eine Erhöhung der Lachgasbildung bei der Klärschlammverbrennung (Vosteen 2010), vgl. Kap. 2.2.5 (Einfluss Sauerstoffüberschuss). Abbildung 15 zeigt, dass der Sauerstoffgehalt einen Einfluss haben kann, aber nicht die wesentliche Komponente ist.





(Vosteen 2010)

2.3.2 Lachgasbildung bei der Rauchgasentstickung

Hunsinger und Seifert haben für Rostfeuerungen ein stark vereinfachtes Schema der Stickstoffreaktionen unter Einfluss einer SNCR präsentiert (Abbildung 16), das auf Nussbaumer (2003) basiert.





(Nussbaumer 2003) zitiert nach (Hunsinger et al. 2012)

Hunsinger und Seifert unterscheiden in der Rostfeuerung zwischen Gasen, die am Rostanfang und Rostende entstehen (sauerstoffreich, geringer Heizwert) und Gasen der Hauptverbrennungszone (nahezu sauerstofffrei und heizwertreich). Die Primärabgase gelangen in die Nachbrennzone, wo Sekundärluft mit hoher Geschwindigkeit eingedüst wird und sich mit dem inhomogenen Primärabgas vermischt. N₂O wird aufgrund der hohen Temperaturen in der Nachbrennzone weitgehend zu N₂ reduziert. (Hunsinger et al. 2012)

Bei der nicht katalytischen Reduktion von Stickoxiden (SNCR) entstehen relevante Mengen von N₂O, die je nach Reduktionsmittel unterschiedlich hoch ausfallen. Bei einer Untersuchung wurden bis zu 15 % NH₃-Umwandlung und bis zu 30 % Harnstoff-Umwandlung in N₂O gemessen (Grosso et al. 2009). Die zusätzlichen Emissionen lagen beim Einsatz von NH₃ bei 0 - 20 ppm, beim Einsatz von Harnstoff bei 5-50 ppm (Vitovec 1999). Als Ursache für die erhöhten Emissionen beim Einsatz von Harnstoff wird vermutet, dass beim Zerfall des Harnstoffs HCNO gebildet wird, das einen N₂O-Vorläufer darstellt (Vitovec 1999). Optimierungen der SNCR mit dem Ziel der N₂O-Senkung waren erfolgreich, gingen aber mit einer Minderung des Wirkungsgrads der DeNO_x einher (Vitovec 1999; Grosso et al. 2009).

In der katalytischen Rauchgasentstickung (SCR) kann NH³ durch Sauerstoff oder NO zu N₂O oxidiert werden. Da im Katalysator keine idealen Temperaturen für die Lachgasbildung vorherrschen, ist die gebildete Menge gering (Vitovec 1999; Svoboda et al. 2006; Grosso et al. 2009). In Japan wurde experimentell an Titandioxid-/Vanadiumpentoxid-Katalysatoren eine N₂O-Bildung nachgewiesen, die jedoch bei Messungen in Siedlungsabfallverbrennungsanlagen mit solchen Katalysatoren nicht bestätigt werden konnte (Tanikawa et al. 1995).

Untersuchungen in Italien lassen vermuten, dass die N₂O-Bildung von der Rauchgaszusammensetzung und dem Alter des Katalysators abhängig sei. Bei einer Untersuchung an Katalysatoren aus Vanadiumpentoxid (V₂O₅) und Wolframtrioxid (WO₃) wurden jedoch nur geringe N₂O-Bildungsraten von 1 - 2 % festgestellt. Für neue Katalysatoren nennt die Veröffentlichung eine NO_x-Umsetzungsrate zu N₂O unter 5 %; bei älteren seien Umwandlungsraten bis zu 8 % beobachtet worden. (Grosso et al. 2009).

2.4 Maßnahmen zur Minderung von Lachgasemissionen

Wie oben in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Temperatur und der N₂O-Bildung.

Durch Erhöhung der Verbrennungstemperatur auf mehr als 900°C können N₂O-Emissionen deutlich vermindert werden (AEAT 1998; Svoboda et al. 2006; Beckmann 2011). In einer thermischen Nachverbrennung kann bereits gebildetes N₂O mit einer Erdgasfeuerung durch Radikale abgebaut werden.

Die Temperaturerhöhung ist jedoch stets mit erhöhter Bildung von NOx verbunden; außerdem können bei Temperaturerhöhung Probleme durch Annäherung und Überschreitung des Ascheschmelzpunktes auftreten (Vitovec 1999; AEAT 1998; Wiechmann et al. 2013).

Die N₂O-Minderung um 1/3 bis 2/3 kann zur Verdopplung der NO_x-Emissionen führen (AEAT 1998). Positiv wirkt sich die Temperaturerhöhung auf die CO-Emissionen aus. Svoboda zeigte, dass die CO-Emissionen mit der N₂O-Bildung korrelieren, ebenso wie die Abnahme der NOx-Emissionen mit einer Zunahme der N₂O-Emissionen korreliert (Svoboda 2006).

Das optimale Temperaturfenster zur Minimierung von N₂O, NO_x und CO liegt bei 950 - 1.050°C (Vosteen et al. 1992; Svoboda et al. 2006; Grosso et al. 2009; Beckmann 2011). N₂O kann in diesem Temperaturbereich nicht neu entstehen, da NH₃ und HCN bereits oxidiert vorliegen. Bei Einhaltung dieses Temperaturfensters liegt der Anteil des Sekundärbrennstoffs am gesamten Brennstoffeinsatz bei etwa 10 % (AEAT 1998).

Neben der Temperaturoptimierung führt die Umstellung von Harnstoff auf Ammoniak zu einer deutlichen Minderung der N₂O-Bildung. Zusätzlich vermindert die Umstellung von SNCR auf SCR die N₂O-Emissionen und bewirkt zusätzlich eine Senkung des NH₃-Schlupf (AEAT 1998). Hybride DeNO_x-Anlagen, also die Kombination der Harnstoff- oder Ammoniak-Eindüsung mit einer SCR in Tail-End-Ausführung, führen gemäß Vitovec (1999) zu verminderten N₂O-Emissionen sowie zu niedrigen NO_x-Emissionen. Die SNCR arbeitet dabei im Verbrennungsraum mit NH₃-Überschuss, der im Katalysator oxidiert wird und deshalb nicht zu erhöhten Ammoniakemissionen führt. (Vitovec 1999).

Eine Möglichkeit zur Minderung der N₂O-Emissionen ohne Erhöhung der NO_x-Emissionen kann bei zirkulierender Wirbelschichtfeuerung das "Reversed Air Staging" sein. Hierbei wird die Sekundärluft in der Brennkammer nach den Prallplaten oder am Ausgang des Zyklons zugeführt (Lyngfelt 1995, Sugihara 2012). Untersuchungen an Braunkohle und bituminöser Kohle zeigten, dass die Emissionen von N₂O um bis zu 75% gesenkt werden konnten (Lyngfelt et al. 1995; Sugihara und Shimizu 2012).

Zusätzlich zur Optimierung der Temperatur in der Nachbrennzone kann die Betttemperatur optimiert werden. Abbildung 17 zeigt Messungen in einer stationären Wirbelschichtfeuerung für Klärschlämme, bei denen sowohl die Temperatur im Freiraum als auch im Wirbelbett erfasst wurden. Zwar schwanken die N₂O-Emissionen bei jedem Temperaturniveau der Nachbrennzone auch im Wirbelbett, es lässt sich jedoch ein Trend ablesen, der verdeutlicht, dass eine geringere Betttemperatur mit erhöhter N₂O-Bildung einhergeht. (Mineur et al. 2000)





(Mineur et al. 2000)

Die folgende Abbildung zeigt die entsprechende Entwicklung der NOx-Emissionen im Verhältnis zur Temperatur der Nachbrennzone und bei unterschiedlichen Betttemperaturen (Mineur et al. 2000).



Abbildung 18. NOx-Bildung einer Klärschlamm-Wirbelschichtfeuerung mit gleichzeitiger Temperaturmessung im Wirbelbett und im Freiraum

(Mineur et al. 2000)

2.5 Daten zu N2O-Messungen

2.5.1.1 Kohleverbrennung und Messfehler

Bei Einzelmessungen wurden in den 1980er Jahren Lachgasemissionen bei Kohlefeuerungsanlagen von mehreren hundert Milligramm pro Kubikmeter festgestellt, bis Untersuchungen der University of Washington aufdeckten, dass sich Lachgas in Probenahmegefäßen beim Vorliegen von NO₂ und SO₂ bildet (insbesondere in saurer wässriger Phase bei SO₂-Gehalten über 500 ppm). (Muzio et al. 1998)

Während ältere Messungen aus Kohlefeuerungsanlagen durch verbesserte Messverfahren korrigiert wurden (v. a. kontinuierliche Infrarotmessung), blieb die Frage der Autoren offen, in welchem Maße die entdeckten Umsetzungen von NO₂ und SO₂ in Abgasfahnen mit Kondensattröpfchen zur Bildung von N₂O führen. (Muzio et al. 1998)

2.5.1.2 Vergleich verschiedener Brennstoffe und Feuerungen

Kramlich et al. (1987) zeigten bei Messungen, dass die N₂O-Konzentrationen mit dem Gehalt stickstoffhaltiger heterozyklischer Verbindungen steigen (vgl. Kapitel 2.2.2).

Der Bericht von AEA Technology & Environment in Auftrag der Europäischen Kommission (AEAT 1999) nennt für Wirbelschichtverbrennungen mit Steinkohle typische N₂O-Werte von 50 - 100 ppmv (ca. 35 - 70 g/GJ). Für geologisch jüngere Brennstoffe wie Braunkohle, Torf und Ölschiefer werden 10 - 40 ppmv (ca. 10 - 45 g/GJ) angegeben.

	Wirbelschicht			Konventionelle Feuerungen			
Brennstoff	02 [%]	N ₂ O [ppm]	n	02 [%]	N ₂ O [ppm]	n	
Holz	3	5-30	2	13	0-5	4	
Braunkohle	3	10-40	1	6	1-10	10	
Steinkohle	6	40-150	2	6	1-10	10	
Klärschlamm	13	50-200	2	-	-	-	
Hausmüll				11	0-3	1	

Tabelle 6. N₂O-Emissionen versch. Brennstoffe in Wirbelschicht- und konventionellen Feuerungen

(Vitovec 1999)

Weiterhin konnte Vitovec (1999) feststellen, dass bei der Wirbelschichtverbrennung von Klärschlamm bei Temperaturen zwischen 850 - 900°C zwischen 100 - 250 ppm N₂O und bei 730 - 800°C zwischen 250 - 400 ppm N₂O zu erwarten sind.

In Tabelle 7 sind Emissionsfaktoren für die Verbrennung von Holz, Hausmüll und Klärschlamm dargestellt.

Tabelle 7. Emissionsfaktoren für konventionelle Feuerungsanlagen und Wirbelschichtanlagen

Brennstoff	Emissionsfaktor [g/GJ]	Emissionsfaktor [g/GJ]
Holz (Rostfeuerung)	0,5 (0,1 - 3)	1,6
Hausmüll (Rostfeuerung)	0,2 (0 - 0,5)	6,4
Klärschlamm (Wirbelschichtfeuerung)	25 (8 - 44)	3,7
Ouelle	Vitovec (1999)	BUWAL (1995) zitiert aus Vitovec (1999)

3 Eigene Messungen an Verbrennungsanlagen

3.1 Untersuchungsumfang

An drei Linien zweier Klärschlammmonoverbrennungsanlagen, die als Wirbelschichtfeuerung betrieben werden, an einer Klärschlammmonoverbrennungsanlage mit Rostfeuerung, sowie an einer Abfallverbrennungsanlage mit Rostfeuerung und einer Altholzverbrennung mit Wirbelschichtfeuerung wurden jeweils Messungen zur Bestimmung der mittleren Lachgaskonzentrationen sowie des Methangehaltes im Abgas vorgenommen. Die Mindestmessdauer pro Anlage betrug 6 Stunden. Anhand der ermittelten Messwerte wurden die zu erwartenden Jahresemissionen prognostiziert. An einer Klärschlammmonoverbrennungsanlage wurde durch gezielte Absenkung der Temperatur in der Nachverbrennung während der Messungen versucht, eine gesteigerte Bildung von Lachgas herbeizuführen und messtechnisch zu dokumentieren.

Bei der Auswahl der Anlagen wurde insbesondere auf unterschiedliche Abgasreinigung geachtet. Weitere Besonderheiten, wie Ausnahmen von der in der 17. BImSchV vorgeschriebenen Mindesttemperatur (850 °C), der Einsatz von Ersatzbrennstoffen und die Spezifikation der NOx-Minderung wurden dokumentiert. Die Auswahl der Anlagen wurde mit dem Umweltbundesamt abgestimmt.

Zusätzlich wurde an allen Verbrennungsanlagen auch die Methankonzentration gemessen. Die Mindestmessdauer betrug jeweils 6 Stunden.

3.2 Messverfahren

3.2.1 Lachgas (N₂O)

Zur Bestimmung der Lachgas-Emissionskonzentrationen kamen unterschiedliche Messeinrichtungen zum Einsatz:

- kontinuierlich registrierendes Messgerät GMS810 mit nicht-dispersiver Infrarotspektrometrie (NDIR), SICK AG, Waldkirch
- kontinuierlich registrierendes Messgerät MCS100 CD mit nicht-dispersiver Infrarotspektrometrie (NDIR), Perkin-Elmer (jetzt SICK AG), Waldkirch
- diskontinuierliche Probenahme in Gasbeutel und Analytik mittels Gaschromatographen mit Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD)

3.2.2 Methan (CH₄)

Zur Bestimmung der Methan-Emissionskonzentrationen kamen folgende Messeinrichtungen zum Einsatz:

- kontinuierlich registrierender Flammenionisationsdetektor (FID), BA3006, Sick-Maihak (jetzt SICK AG), Waldkirch
- diskontinuierliche Probenahme in Gasbeutel und Analytik mittels Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)

Vom Einsatz von NDIR-Analysatoren wurde abgesehen, da hier in der Regel nur größere Messbereiche zur Verfügung stehen und signifikante Querempfindlichkeiten gegenüber Schwefeldioxid (SO₂) und Distickstoffmonoxid (N₂O) auftreten können.

3.3 Betriebsbedingungen und Messergebnisse

3.3.1 Klärschlammverbrennungsanlage KVA 1 mit Wirbelschichtfeuerung

3.3.1.1 Beschreibung der KVA 1 und der Einrichtungen zur Emissionsminderung

Die Verbrennungsanlage besteht aus drei baugleich ausgeführten Verbrennungsstraßen mit je einem Wirbelschichtofen, einem Abhitzekessel, einem Elektrofilter und einem Nasswäscher. Das Abgas wird über einen dreizügigen, isolierten, 96,9 m hohen Kamin in die Atmosphäre geleitet.

Pro Wirbelschichtofen können an Schlamm 3,2 tTR/h, maximal 3,7 tTR/h, verbrannt werden. Der Trockenrückstand beträgt 25 % bis 28 %. Ca. 20 % der verbrannten entwässerten Schlämme sind Klärschlämme aus anderen Klärwerken.

Der Schlammeintrag erfolgt über vier Schlammlanzen in das Wirbelbett.

Die Betttemperatur beträgt ca. 750 °C, die Temperatur im Freibord (NBZ) ist größer als 850 °C. Bei Bedarf kann zur Aufrechthaltung der Verbrennungstemperaturen einerseits Heizöl EL über Öllanzen direkt in das Wirbelbett eingedüst, andererseits die Wirbelluft auf bis zu 800 °C über einen Ölbrenner in der Vorbrennkammer vorgewärmt werden.

Die Verbrennung findet bei einem Sauerstoffgehalt von ca. 6 Vol. % statt. Die Temperatur im Ofenkopf steigt bis auf 870 °C. Die Verweilzeit der Rauchgase im Verbrennungsraum beträgt ca. 4 Sekunden. Anschließend gelangen die Rauchgase in den Abhitzekessel, der zur Dampferzeugung, Kesselspeisewasserund Verbrennungsluftvorwärmung genutzt wird. Der Kessel hat eine Leistung von 10 t/h Heißdampf bei 460 °C und 46 bar. Die im Kessel und gegebenenfalls in der Vorbrennkammer auf 400 - 800 °C vorgewärmte Verbrennungsluft wird in die ringförmig geteilte Windbox geleitet und hält das Quarzsandbett über dem Düsenbodenfluid.

3 baugleiche Wirbelschichtöfen	
Baujahr	1984
Hersteller	Steinmüller (Uhde)
Feuerungswärmeleistung	13 MW maximal, das entspricht einer Ofenleistung von 115 $\%$
Brennstoff	Klärschlamm mit einem TS-Gehalt von ca. 25% bis 28 % Heizöl EL
Brennstoffverbrauch	ca. 3,2 Mg TS/h bei 100 %iger Last ca. 3,7 Mg TS/h bei 115 %iger Last

Tabelle 8. Technische Daten der Verbrennung

Die im Abhitzekessel auf 170 - 210 °C abgekühlten Rauchgase werden mit einem Rauchgasgebläse, das über die Drehzahlregelung einen Unterdruck von 3 hPa im Ofen aufrecht erhält, abgesaugt. Die Abgasreinigung der drei Verbrennungsstraßen ist prinzipiell gleich aufgebaut, mit dem Unterschied, dass die Abgase der Straßen 1 und 2 jeweils in einem 2-feldrigen Elektrofilter und die Abgase der Linie 3 in einem 3-feldrigen Elektrofilter gereinigt werden. Die weitergehenden Rauchgasreinigungsanlagen (RRA) der Straßen sind baugleich.

Vor dem Elektrofilter wird Aktivkohle in den Rauchgasstrom zur Quecksilberabscheidung dosiert. Die beladene Aktivkohle wird mit der Asche im Elektrofilter abgeschieden.

Im Sprühturm der RRA wird im Gegenstromverfahren Kalkmilch eingedüst. Hierbei bildet sich überwiegend Kalziumsulfit, -chlorid und -fluorid. Unter Zugabe von Luftsauerstoff werden die Sulfite im Wäschersumpf zu Sulfaten aufoxidiert. Als Reaktionsprodukt entsteht Gips. Ein Teil der entstandenen Gipssuspension wird kontinuierlich aus dem Wäscher abgepumpt. Die Gipssuspension wird durch Zentrifugen entwässert. Das anfallende Zentrat wird dem Waschprozess als Umlaufwasser wieder zugeführt. Zur Verbesserung der Quecksilberausschleusung aus dem Wäschersystem wird dem Wäscher eine Additiv-Lösung zugesetzt.

Zur Abscheidung der Feuchtigkeitströpfchen ist der RRA ein Tropfenabscheider nachgeschaltet. Das Abgas verlässt mit einer Temperatur von 78 - 81 °C über den 96,9 m hohen Kamin die Anlage.

3.3.1.2 Betriebsbedingungen der KVA 1 während der Emissionsmessungen

Die Untersuchungen wurden im Zeitraum vom 13. – 15.07.2015 unter nachfolgend dargestellten Randbedingungen durchgeführt.

Tabelle 9. Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messungen – KVA 1

Klärschlammverbrennung 1 (KVA 1)							
Datum		13.07.2015	14.07.2015	15.07.2015	15.07.2015		
Messzeitraum		10:30–16:30 Uhr	09:30-16:00 Uhr	10:00-14:00 Uhr	14:00-15:45 Uhr		
Verbrennungsstraße		Straße 1	Straße 2	Straße 2	Straße 1		
Entsorgungssollwert Klärschlamm (TS)	kg/h	3.200	3.200	3.200	3.200		
Klärschlammdurchsatz (TS)	kg/h	3.000	3.200	3.300	3.500		
Dampfmenge	t/h	8,2 - 8,6	8,8 - 9,1	8,2 - 8,9	8,6 - 9,0		
Wirbelschicht – Betttemperatur oben	°C	708 - 810	751 - 767	732 - 755	756 - 765		
Wirbelschicht – Ofentemperatur oben	°C	812 - 844	880 - 881	863 - 882	855 - 862		
Abgasvolumenstrom	Nm³/h	ca. 24.000	ca. 25.000	ca. 23.500	ca. 25.500		
Kalkmilchzugabe	m³/h	1,3 - 1,9	1,0 - 1,14	0,98 - 1,11	1,4		
pH-Wert im Wäscher	рН	5,4 - 5,9	6,1	5,7 - 5,8	5,7 - 5,8		
Aktivkohle-Zugabe	l/h	6 - 20	6 - 20	6 - 20	6 - 20		

3.3.1.3 Ergebnisse der N₂O Messungen im Abgas der KVA 1

Darstellung der N₂O Konzentrationsverläufe im Abgas der KVA 1

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den Verlauf der N₂O-Emissionskonzentrationen im Messzeitraum vom 13. bis 15.07.2015. Dargestellt sind die N₂O-Messungen mit den beiden kontinuierlich registrierenden Messgeräten. Der zusätzlich dargestellte Verlauf der O₂-Messung zeigt, wie gleichmäßig die Verbrennung im Messzeitraum verlief.





Die Abbildung 19 zeigt den Verlauf der N₂O-Konzentrationen im Abgas der Straße 1 am 13.07.2015 im Messzeitraum zwischen 10:23 Uhr bis 16:27 Uhr. Der Konzentrationsverlauf hat eine ansteigende Tendenz, weil die Ofenkopftemperatur der Verbrennungsanlage zunächst schnell, dann langsamer von über 865 °C bis auf ca. 835 °C reduziert wurde. Die N₂O-Konzentrationen stiegen von 150 mg/m³ auf über 400 mg/m³ an. In den Zeiträumen um 14:00 Uhr und 16:30 Uhr sind Messbereichsüberschreitungen aufgetreten.

Der Versatz der Konzentrationsniveaus in den Zeiten der Messbereichsüberschreitung kommt dadurch zustande, dass die Datenausgabe des Analysators GSM810 geringfügig über den Messbereich hinausgeht.



Abbildung 20. N2O-Emissionskonzentrationen im Abgas der Straße 2 am 14.07.2015

Die Abbildung 20 zeigt den Verlauf der N₂O-Konzentrationen im Abgas der Straße 2 am 14.07.2015 im Messzeitraum zwischen 09:33 Uhr und 15:53 Uhr. Der Konzentrationsverlauf beinhaltet drei kleinere Anstiege, die jedoch wegen konstanter und höherer Ofenkopftemperatur von 880 - 881 °C deutlich geringer ausfallen als am Vortag. Die N₂O-Konzentrationen variieren bei einer Ofentemperatur zwischen 60 mg/m³ und 190 mg/m³.



Abbildung 21. N₂O-Emissionskonzentrationen im Abgas beider Straßen am 15.07.2015

Die Abbildung 21 zeigt den Verlauf der N₂O-Konzentrationen der Straße 2 am 15.07.2015 im Messzeitraum von 10:05 Uhr bis 14:00 Uhr (Ofentemperatur 863 °C bis 882 °C) und die nachfolgenden Messungen an der Straße 1 im Messzeitraum von 14:02 bis 15:53 (Ofentemperatur 855 °C bis 862 °C). Der Konzentrationsverlauf beinhaltet einen scharfen Peak mit einer N₂O-Konzentration von ca. 350 mg/m³. Der weitere Messverlauf deckt ein N₂O-Konzentrationsniveau von 20 mg/m³ bis 275 mg/m³ ab.

Plausibilitätsprüfung der N2O Konzentrationen im Abgas der KVA 1

Es ist bekannt, dass Analysatoren Querempfindlichkeiten aufweisen können. Das bedeutet, dass andere im Abgas enthaltene Komponenten ein Messsignal erzeugen, das fälschlicherweise der zu untersuchenden Komponente zugerechnet wird. Querempfindlichkeiten können sowohl Mehr- als auch Minderbefunde hervorrufen.

Die eingesetzten Analysatoren werden im Rahmen der Qualitätssicherung jährlich einer Funktionskontrolle entsprechend DIN EN 14181 unterzogen. In diesem Rahmen werden für die üblichen im Abgas enthaltenen Verbindungen (O₂, CO₂, H₂O, NO, NO₂, SO₂, CO, CH₄, N₂O) Querempfindlichkeiten bestimmt. Die beiden nachfolgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der letzten an den Analysatoren vor den Messungen durchgeführten Prüfungen.

Querempfindlichkeiten (QE)										
Anforderung: 02 ± 0,2 Vol.%; Rest ± 4 % MB										
Komp.	N2	02	CO	NO	S02	H20	CO2	N20	CH4	NO2
Einheit	[%]	[Vol.%]	[mg/m³]	[mg/m³]	[mg/m³]	[Vol.%]	[Vol.%]	[mg/m ³]	[mg/m³]	[mg/m³]
Konz.	100	10,3	300,0	475,4	196,1	2,0	9,0	89,6	65,3	81,0
NO [mg/m ³]	0,20	0,00	0,40		0,30	0,50	0,50	0,40	0,60	1,20
Summe QE (pos.)	2,5	mg/m³		Summe C)E	2,3	mg/m³			
Summe QE (neg.)	-0,2	mg/m³		bez. auf I	MB 1	0,6	% MB	An	forderung	g erfüllt
NO2 [mg/m ³]	0,00	-0,10	0,00	0,00	-0,20	-1,80	-0,20	0,10	-0,40	
Summe QE (pos.)	0,1	mg/m³		Summe C)E	-2,6	mg/m³			
Summe QE (neg.)	-2,7	mg/m³		bez. auf I	MB 1	-1,3	% MB	An	forderung	g erfüllt
N2O [mg/m ³]	0,00	-0,10	-0,20	0,00	0,00	-0,10	0,00		0,10	0,00
Summe QE (pos.)	0,1	mg/m³		Summe C)E	-0,3	mg/m³			
Summe QE (neg.)	-0,4	mg/m³		bez. auf I	MB 1	-0,2	% MB	An	forderung	g erfüllt
CO [mg/m³]	0,20	0,10		-0,50	-0,40	-1,00	0,10	0,50	0,60	0,10
Summe QE (pos.)	0,7	mg/m³		Summe C)E	-2,0	mg/m³			
Summe QE (neg.)	-2,7	mg/m³		bez. auf I	MB 1	-0,7	% MB	An	forderung	g erfüllt
CO2 [Vol.%]	0,01	0,00	0,00	0,01	-0,01	-0,02		-0,01	-0,02	-0,01
Summe QE (pos.)	0,0	Vol.%		Summe C)E	-0,1	Vol.%			
Summe QE (neg.)	-0,1	Vol.%		bez. auf I	MB 1	-0,7	% MB	An	forderung	g erfüllt

Tabelle 10.	Analysator MCS	100 (Prüfmittelnummer 6	6589) – Querempfindlichkeitstabelle
-------------	----------------	-------------------------	-------------------------------------

Die

Tabelle 10 zeigt, dass der Analysator MCS 100 keine signifikanten Querempfindlichkeiten aufweist, die bei einer Messung von N_2O zu berücksichtigen wären.

Querempfindlichkeiten (QE) Anforderuna: 02 ± 0.2 Vol.%: Rest ± 4 % MB										
Komp. Einheit	N2 [%]	02 [Vol.%]	CO [mg/m³]	NO [mg/m³]	SO2 [mg/m ³]	H2O [Vol.%]	CO2 [Vol.%]	N2O [mg/m³]	CH4 [mg/m³]	NO2 [mg/m ³]
Konz.	100	20,3	973,6	475,4	196,1	2,0	18,0	1640,0	44,8	280,3
CO [mg/m ³]	-0,40	-0,90		-0,70	-0,60	-0,40	-0,80	8,10	0,70	-0,90
Summe QE (pos.)	9,6	mg/m³		Summe C)E	7,7	mg/m³			
Summe QE (neg.)	-1,9	mg/m³		bez.auf/	AB 1	0,8	% MB	Anf	orderung	erfüllt
N2O [mg/m ³]	0,40	0,50	0,40	0,20	0,10	0,00	13,00		0,20	0,20
Summe QE (pos.)	12,7	mg/m³		Summe C)E	11,4	mg/m³			
Summe QE (neg.)	-1,3	mg/m³		bez.auf	AB 1	0,6	% MB	Anf	orderung	erfüllt
CO2 [mg/m ³]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,10	0,00	0,00
Summe QE (pos.)	0,1	mg/m³		Summe C)E	0,1	mg/m³			
Summe QE (neg.)	0,0 7	mg/m³		bez.auf/	MB 1	0,5	% MB	Anf	orderung	erfüllt
02 [Vol.%]	0,10		0,10	0,10	0,10	0,20	0,00	0,10		
Summe QE (pos.)	0,1	Vol.%		Summe C)E	0,0	Vol.%			
Summe QE (neg.)	-0,1	Vol.%		bez.auf	AB 1	0,0	% MB	Anf	orderung	erfüllt

Tabelle 11. Analysator GMS810 (Prüfmittelnummer 10043) – Querempfindlichkeitstabelle

Die Tabelle 11 zeigt eine Querempfindlichkeit des N₂O-Kanals des Analysators GMS810 gegenüber CO₂. Die Prüfung erfolgte im Messbereich 0-2000 ppm.

Während der Untersuchungen vor Ort war am N₂O-Kanal ein Messbereich von 0-200 ppm eingestellt. Die Querempfindlichkeiten gegenüber CO₂ wurde nochmals überprüft und eine nahezu konstante Abweichung von -5 ppm ermittelt. Eine entsprechende Korrektur der N₂O-Konzentrationen des GSM810 ist in Abbildung 19 bis Abbildung 21 bereits enthalten. Um eine zusätzliche Absicherung der Ergebnisse durch ein anderes Messverfahren zu erhalten, wurden Gasbeutel mit Abgas befüllt und im Labor mittels GC-ECD analysiert. Abbildung 22 zeigt die Gegenüberstellung der Ergebnisse, die mit den beiden kontinuierlich registrierenden Analysatoren ermittelt wurden, im Vergleich mit den zeitgleich genommenen Gasbeutelproben.





Die Gegenüberstellung in Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse aus sieben Vergleichsmessungen über einen Konzentrationsbereich von ca. 70 mg/m³ bis 400 mg/m³ N₂O. Die zeitgleich ermittelten und soweit erforderlich korrigierten N₂O-Konzentrationen stimmen sehr gut überein.

Bei den ersten Werten lag der Analysator MCS 100 außerhalb des Messbereiches, weshalb der Wert bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Die Messergebnisse des Analysators GMS 810 lagen zwar ebenfalls am Messbereichsende, aber ein wesentlicher Einfluss auf das Ergebnis ergab sich dadurch nicht. Das Wertepaar wurde daher abgebildet, um die gute Übereinstimmung der Ergebnisse bei höheren Konzentrationen zu dokumentieren.

Um systematische Fehler zu vermeiden, erfolgte die Kalibrierung der Analysatoren vor Ort und die Kalibrierung des GC-ECD im Labor mit unterschiedlichen Prüfgasen.



Abbildung 23. Gegenüberstellung der Variationskoeffizienten der NDIR-Messungen und GC-ECD-Analysen

In der Abbildung 23 sind die, für die sieben mit drei Messverfahren zeitgleich ermittelten N₂O-Konzentrationen, errechneten Variationskoeffizienten (relative Standardabweichung) dargestellt. Mit Variationskoeffizienten zwischen 2 % und 8 % sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Messungen/Messverfahren sehr homogen und als plausibel einzustufen.

Einfluss der Ofenkopftemperatur auf die N2O-Emissionen

In den nachfolgenden Abbildungen wird der Zusammenhang zwischen der N₂O-Konzentration und der Ofenkopftemperatur (Temperatur der Nachbrennzone) verdeutlicht. Die Auswertungen basieren auf Minutenmittelwerten.



Abbildung 24. Abhängigkeit von N₂O-Konzentration und Ofenkopftemperatur (13.07.2015, Straße 1)

In der Abbildung 24 wird der Messzeitraum vom 13.07.2015 von 10:23 Uhr bis 16:27 Uhr dargestellt. In diesem Zeitraum wurde an der Straße 1 die Ofenkopftemperatur von über 865 °C auf ca. 835 °C reduziert. Parallel zur Temperaturabnahme stieg die N₂O-Konzentration von 150 mg/m³ auf über 420 mg/m³ an.

Bei den dargestellten Ofenkopftemperaturen handelt es sich um die gemessenen Rohwerte. Der mögliche Strahlungseinfluss auf die Temperaturmessung ist hierbei nicht berücksichtigt.



Abbildung 25. Abhängigkeit von N₂O-Konzentration und Ofenkopftemperatur (14.07.2015, Straße 2)

In der Abbildung 25 wird der Messzeitraum vom 14.07.2015 von 09:33 Uhr bis 15:53 Uhr dargestellt. In diesem Zeitraum wurde an der Straße 2 bei Normalbetrieb gemessen. Bei diesem Betriebszustand variierte die Ofenkopftemperatur nur geringfügig zwischen 875 °C und ca. 889 °C. Selbst bei diesen geringen Temperaturunterschieden ist noch eine Tendenz hinsichtlich der N₂O-Konzentrationen erkennbar. Sie lagen überwiegend zwischen 190 mg/m³ und 60 mg/m³.



Abbildung 26. Abhängigkeit von N2O-Konzentration und Ofenkopftemperatur (15.07.2015)

In der Abbildung 26 sind zwei Messreihen vom 15.07.2015 dargestellt. Einmal die Messungen an der Straße 2 im Messzeitraum von 10:05 Uhr bis 14:00 Uhr und die nachfolgenden Messungen an der Straße 1 im Messzeitraum von 14:02 bis 15:53. Die Abhängigkeiten zwischen Ofenkopftemperatur und N₂O-Konzentrationen sind ähnlich wie bei den oben beschriebenen Messungen am Vortag. Zusammengefasst beschrieben variierte die Ofenkopftemperatur zwischen 842 °C und ca. 895 °C. Die korrespondierenden N₂O-Konzentrationen lagen zwischen 350 mg/m³ und 30 mg/m³.

Damit bestätigten die vorliegenden Untersuchungen die Darstellung in Abbildung 11. Allerdings wird dort die N₂O-Konzentration vermutlich der Temperatur der Wirbelschicht und nicht der Temperatur der Nachbrennzone (Ofenkopftemperatur) gegenübergestellt.

Über alle Messungen vom 13.07. bis 15.07.2015 ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von -0,962. Die Regressionsfunktion für diese Messungen lautet:

$$c_{N20} = -6,2839 \times T_{Ofenkopf} + 5.651,3$$

Die nachfolgende Tabelle 12 zeigt die gemessenen bzw. berechneten N_2O -Konzentrationen in Abhängigkeit von der Ofenkopftemperatur.

Ofenkopftemperatur	[°C]	korrespondierende N2O- gemessen	Konzentration [mg/m³] berechnet
Minimum	834	426	409
Maximum	895	20	29
Median	868	172	
Mittelwert	867	204	204

Tabelle 12. N2O-Konzentrationen im Abgas der KVA 1 bezogen auf den Messzeitraum

In der Tabelle 13 werden die gemessenen und entsprechend der ermittelten Regression berechneten N₂O-Konzentrationen dargestellt. Aus dem Messzeitraum liegen von Betreiberseite Ofenkopftemperaturen für den Zeitraum von 08:00 Uhr am 13.07. bis 11:00 Uhr am 16.07.2015 vor. Für die beiden Verbrennungsstraßen ergeben sich dabei folgende Ergebnisse.

Ofenkopftemperatur			berechnete N ₂ O	-Konzentration
	Straße 1 [°C]	Straße 2 [°C]	Straße 1 [mg/m³]	Straße 2 [mg/m³]
Minimum	838	842	385	359
Maximum	900	895	-4	29
Median	867	877	205	140
Mittelwert	869	876	190	145

Tabelle 13. Berechnete N₂O-Konzentrationen der KVA 1 (13.07.2015 bis 16.07.2015)

Die Berechnungen für die Straße 1 erfolgten ohne die Berücksichtigung des Versuches mit der verstellten Ofenkopftemperatur.

Werden alle Werte der Verbrennungsstraßen zusammen ausgewertet, was angesichts der Baugleichheit, möglich ist, so ergibt sich eine mittlere Ofenkopftemperatur von 873 °C und eine berechnete N₂O-Konzentration von 165 mg/m³.

Abschätzung der N2O-Emissionen der KVA 1

Ausgehend von den Messungen unter Normalbetrieb der Linie 2 lassen sich N_2O -Frachten bezogen auf die Betriebsstunde bzw. bezogen auf eine Tonne Klärschlamm-Trockensubstanz abschätzen.

Der für die Fracht-Berechnung erforderliche Volumenstrom wurde aus den Kalibrierungen der stationären Messeinrichtungen (Ersatzwerte der Geschwindigkeitsmessungen) abgeleitet.

Parameter	Finheit	Straße 2
mittlere Ofenkopftemperatur	°L	877
mittlere N ₂ O-Konzentration	mg/m³	60 - 190
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	12,0
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	25.000
KS-Trockensubstanz (Brennstoff)	t/h	3,16
N2O-Fracht		
- bezogen auf eine Betriebsstunde	kg/h	1,5 - 4,8
- bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/t	0,5 - 1,5
N ₂ O-Jahresfracht	t/a	13,1 - 41,6

Tabelle 14. Abschätzung von N2O-Frachten für die KVA 1

3.3.1.4 Ergebnisse der CH4-Messungen im Abgas der KVA 1

Darstellung der CH4-Konzentrationsverläufe im Abgas der KVA 1

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den Verlauf der CH₄-Emissionskonzentrationen im Messzeitraum vom 13. bis 15.07.2015. Dargestellt sind die mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) ermittelten CH₄-Konzentrationen. Der zusätzlich dargestellte Verlauf der O₂-Messung verdeutlicht, wie gleichmäßig die Verbrennung im Messzeitraum verlief.



Abbildung 27. CH₄-Emissionskonzentrationen im Abgas der Straße 1 am 13.07.2015

Die Abbildung 27 zeigt den Verlauf der CH₄-Konzentrationen im Abgas der Straße 1 am 13.07.2015 im Messzeitraum zwischen 10:23 Uhr bis 16:27 Uhr. Der Konzentrationsverlauf ist gleichmäßig und offensichtlich nicht abhängig von der Ofenkopftemperatur der Verbrennungsanlage, die im genannten Zeitraum zunächst schnell dann langsamer von über 865 °C bis auf ca. 835 °C reduziert wurde. Die CH₄-Konzentrationen variierten von 9 mg/m³ bis 14 mg/m³.

Aus den diskontinuierlichen Proben zur N₂O-Bestimmung wurde auch der CH₄-Gehalt bestimmt. Für die Zeiten 13.07.2015 16:08 - 16:17 Uhr (Straße 1) und 15.07.2015 14:41 – 15:11 Uhr wurden Methan-Gehalte von 13,6 mg/m³ bzw. 16,3 mg/m³ mittels GC-FID ermittelt. Die zeitgleich mit dem FID vor Ort ermittelten CH₄-Konzentrationen betrugen 10,4 mg/m³ bzw. 12,5 mg/m³. Da bei den Ergebnissen der diskontinuierlichen Probenahmen infolge von Probentransport und -lagerung, der Kalibrierung mit höheren Messunsicherheiten (Analysenunsicherheit des Kalibriergases nach Herstellerangaben 10 %) zu rechnen ist, werden im weiteren Verlauf die mit dem FID gemessenen Ergebnisse dargestellt. Dabei werden als konservative Abschätzung die FID-Konzentrationen zu 100 % als CH₄ angesehen, da erfahrungsgemäß keine anderen leichtflüchtigen Verbindungen in gleicher Größenordnung wie Methan die Abgasreinigungseinrichtungen der Anlagen passieren können.



Abbildung 28. CH₄-Emissionskonzentrationen im Abgas der Straße 2 am 14.07.2015

Die Abbildung 28 zeigt den Verlauf der CH₄-Konzentrationen im Abgas der Straße 2 am 14.07.2015 im Messzeitraum zwischen von 09:33 Uhr bis 15:53 Uhr. Der Konzentrationsverlauf ist sehr gleichmäßig, bei weitgehend konstanter Ofenkopftemperatur. Die CH₄-Konzentrationen variieren zwischen 4 mg/m³ und maximal 9 mg/m³ während der kleinen Spitze zu Messbeginn.



Abbildung 29. CH₄-Emissionskonzentrationen im Abgas beider Straßen am 15.07.2015

Die Abbildung 29zeigt den Verlauf der CH₄-Konzentrationen der Straße 2 im Messzeitraum von 10:05 Uhr bis 14:00 Uhr und die nachfolgenden Messungen an der Straße 1 im Messzeitraum von 14:02 bis 15:53. Die CH₄-Konzentrationen an den beiden Anlagen sind mit den Messungen an den vorangegangenen Tagen vergleichbar (siehe Abbildung 27 und Abbildung 28).

Abschätzung der CH4-Emissionen der KVA 1

Ausgehend von den Messungen lassen sich CH₄-Frachten bezogen auf die Betriebsstunde bzw. bezogen auf eine Tonne Klärschlamm-Trockensubstanz abschätzen.

Der für die Fracht-Berechnung erforderliche Volumenstrom wurde aus den Kalibrierungen der stationären Messeinrichtungen (Ersatzwerte der Geschwindigkeitsmessungen) abgeleitet.

Tabelle 15.	Abschatzung von CH4-Frachten für die KVA 1	
		_

Parameter	Einheit	Straße 1	Straße 2
mittlere CH ₄ -Konzentration	mg/m³	9 - 14	4 - 9
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	12,7	12,0
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	26.500	25.000
KS-Trockensubstanz (Brennstoff)	t/h	3,00	3,16
CH4-Fracht - bezogen auf eine Betriebsstunde - bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/h kg/t	0,24 - 0,37 0,08 - 0,12	0,10 - 0,23 0,03 - 0,07
CH ₄ -Jahresfracht	t/a	2,1 - 3,2	0,9 - 2,0

3.3.2 Klärschlammverbrennungsanlage KVA 2 mit Vorschubrost

3.3.2.1 Beschreibung der KVA 2 und der Einrichtungen zur Emissionsminderung

Die Klärschlammverbrennung besteht aus zwei Verbrennungslinien (maximale Feuerungswärmeleistung jeweils 6 MW) mit Vorschubrost und nachgeschalteten Einrichtungen zur Rauchgasreinigung.

Pro Verbrennungsofen können 3,6 t/h vorgetrockneter Klärschlamm verbrannt werden.

Die Mindestfeuerraumtemperatur beträgt 850 °C. Bei Bedarf kann zur Aufrechthaltung der Verbrennungstemperaturen je Ofen ein Gasbrenner (max. 370 m³/h Erdgas H) in Betrieb genommen werden.

Tabelle 16.	Technische	Daten der	Verbrennung
-------------	------------	-----------	-------------

2 baugleiche Verbrennungsöfen	
Baujahr	2007
Bauart	Verbrennungsanlage mit Vorschubrost
Feuerungswärmeleistung	6 MW je Linie (davon max. 3 MW durch Anfahr-/Stützbren- ner)
Brennstoff	Klärschlamm mit einem TS-Gehalt von ca. 70 % Erdgas H

Die abgekühlten Rauchgase werden über eine geschlossene Rauchgasführung der Abgasreinigung und anschließend über einen Stahlkamin der Atmosphäre zugeführt.

Die für die beiden Öfen gemeinsame Abgasreinigung besteht aus folgenden Komponenten:

- ► SNCR
- ► 2-fach-Zyklon
- Sprühtrockner
- ► Sorptionsstufe (Sorptionsmittel: Dioxorb®-AK¹)
- Gewebefilter
- ► Strahlwäscher mit Tropfenabscheider

¹ Kalkprodukte, sulfidisch dotierte Tonminerale und Aktivkohle

3.3.2.2 Betriebsbedingungen und Messergebnisse der KVA 2 - Emissionsmessungen 2015

Beschreibung der Betriebsbedingungen der KVA 2 während der Emissionsmessungen 2015

Die Untersuchungen wurden im Zeitraum vom 19. – 21.05.2015 unter nachfolgend dargestellten Randbedingungen durchgeführt.

Tabelle 17.	Betriebsbedingungen	zum Zeitpunkt der Messungen	– KVA 2 im lahr 2015
100000 1/1	Bettieseseanigangen	zam zenepamie aer messangen	

Klärschlammverbrennung 2 (KVA 2)			
Datum	19.05.2015	20.05.2015	21.05.2015
Messzeitraum	09:00-16:30 Uhr	09:00-15:00 Uhr	08:45-15:00 Uhr
Brennstoffeinsatz			
Klärschlammdurchsatz (TS)	ca. 2,5 - 3,0 t/h (75 % TS) pro Linie aus Eigentrocknung	ca. 2,5 - 3,0 t/h (75 % TS) pro Linie aus Ei- gentrocknung	ca. 2,5 - 3,0 t/h (75 % TS) pro Linie aus Eigentrocknung
Erdgas			
Nutzwärmeleistung			
Ofen 1	3,3 MW	3,2 - 3,3 MW	3,2 - 3,3 MW
Ofen 2	3,4 - 3,5 MW	3,4 - 3,5 MW	3,3 - 3,4 MW
Frequenz Brennstoffdosierschnecke			
Ofen 1	24 Hz	24 - 25 Hz	26 - 27 Hz
Ofen 2	25 Hz	26 - 27 Hz	27 - 28 Hz
Temperatur Nachbrennzone			
Ofen 1	896 - 898 °C	886 - 899 °C	891 - 913 °C
Ofen 2	900 - 903 °C	888 - 900 °C	903 - 911 °C
Temperatur Wärmeübertragungsöl			
Ofen 1	301 - 302 °C	301 - 304 °C	301 - 303 °C
Ofen 2	301 - 302 °C	302 - 304 °C	301 - 302 °C
Betriebstemperaturen			
vor Zyklon	302 - 303 °C	301 - 303 °C	300 - 302 °C
nach Sprühtrockner	179 - 181 °C	180 °C	180 - 181 °C
nach Gewebefilter und Wärmetauscher	116 - 117 °C	115 °C	116 117 °C
nach Strahlwäscher	64 - 65 °C	64 - 65 °C	65 - 66 °C
nach Füllkörperkolonne	≤ 64 °C	≤ 64 °C	≤ 65 °C
nach Wärmetauscher	116 - 117 °C	115 - 116 °C	116 - 117 °C
Wasserdurchfluss			
Sprühtrockner	1,60 - 1,68 m³/h	1,53 - 1,59 m³/h	1,57 - 1,66 m³/h
Strahlwäscher	169 - 171 m³/h	167 - 170 m³/h	163 - 171 m³/h
Füllkörperkolonne	125 m³/h	115 - 129 m³/h	112 - 125 m³/h
pH-Wert			
Füllkörperkolonne	7,3 - 7,4	7,3 - 7,4	7,2
Neutralisationsbehälter	7,2	7,0 - 7,1	6,9 - 7,2
Differenzdruck Gewebefilter	15 - 17 mbar	15 - 17 mbar	16 mbar
Verbrauch an wässriger Harnstofflösung			
Ofen 1	0,0 ℓ/h	0,0 l/h	0,0 ℓ/h
Ofen 2	0,0 ℓ/h	0,0 ℓ/h	0,0 ℓ/h
Adsorbensdosierung	1,8 g pro Bm ³ Rauchgas	(90 % Weißkalkhydrat, 10 %	HOK)
Frequenz Dosierschnecke	20 Hz	20 Hz	20 Hz
Rauchgasmenge	46.000 - 48.000 Bm³/h	45.000 Bm³/h	45.000 - 47.000 Bm ³ /h

Darstellung der N₂O Konzentrationsverläufe im Abgas der KVA 2 – Emissionsmessungen 2015

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Verlauf der N₂O-Emissionskonzentrationen im Messzeitraum vom 18. bis 21.05.2015. Dargestellt sind die N₂O-Messungen mit dem kontinuierlich registrierenden Messgerät. Der zusätzlich dargestellte Verlauf der O₂-Messung verdeutlicht, wie gleichmäßig die Verbrennung im Messzeitraum verlief.





Die Abbildung 30 zeigt den Verlauf der um Querempfindlichkeiten korrigierten N₂O-Konzentration im Abgas der Anlage im Zeitraum zwischen 18. und 21.05.2015. Der Konzentrationsverlauf beinhaltete vier steile Anstiege, in welchen die Analysatoren abgeglichen wurden (Nullgas- bzw. Kalibriergasaufgabe). Die anderen Konzentrationsänderungen sind z.T. auf kurzzeitige Störungen zurückzuführen (siehe Änderung des O₂-Gehaltes). Im Normalbetrieb variierten die N₂O-Konzentrationen zwischen 360 mg/m³ und 800 mg/m³.

Plausibilitätsprüfung der N2O-Konzentrationen im Abgas der KVA 2 – Messungen in 2015

Der eingesetzte Analysator wird im Rahmen der Qualitätssicherung jährlich einer Funktionskontrolle entsprechend DIN EN 14181 unterzogen. In diesem Rahmen werden für die üblichen im Abgas enthaltenen Verbindungen (O₂, CO₂, H₂O, NO, NO₂, SO₂, CO, C₃H₈, N₂O) Querempfindlichkeiten bestimmt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die an dem Analysator letzte im Vorfeld der Messungen durchgeführte Prüfung.

Quere Anforde	empfindlichk erung: 02 ± 0,2 V	keiten (Q ol.%; Rest ±	E) 4 % MB								
Komp. _{Einheit}		N2 [%]	02 [Vol.%]	CO [mg/m³]	NO [mg/m³]	SO2 [mg/m³]	H2O [Vol.%]	CO2 [Vol.%]	N2O [mg/m³]	NO2 [mg/m³]	C3H8 [mg/m³]
Konz.		100	10,0	102,3	271,8	232,8	0,5	8,0	150,5	81,1	19,8
NO	[mg/m³]	-0,7	-0,3	0,8		1,7	0,8	1,1	0,8	1,1	1,1
Summe	e QE (pos.)	12,7	mg/m³		Summe Q)E	12,7	mg/m³			
Summe	e QE (neg.)	0,0	mg/m³		bez.auf M	MB 1	2,1	% MB	Ant	^f orderung	erfüllt
N20	[mg/m³]	-0,1	0,9	0,2	-0,5	-0,5	-0,5	-11,5		0,8	-0,3
Summe	e QE (pos.)	2,2	mg/m³		Summe Q	ĮΕ	-10,6	mg/m [:]	3		
Summe	e QE (neg.)	-12,8	mg/m³		bez.auf M	MB 1	-1,0	% MB	Ant	forderung	erfüllt

Tabelle 18. Analysator EL3020 (Prüfmittelnummer 7969) – Querempfindlichkeitstabelle 2015

Die

Tabelle 18 zeigt eine lineare Querempfindlichkeit des N₂O-Kanals des Analysators EL3020 gegenüber CO₂. Die Prüfung erfolgte im Messbereich 0-1000 ppm. Die CO₂-Querempfindlichkeit ist bei der Darstellung der ermittelten Konzentrationen in Abbildung 30 berücksichtigt

Abschätzung der N2O-Emissionen der KVA 2 für das Jahr 2015

Ausgehend von obigen Ergebnissen lassen sich N₂O-Frachten bezogen auf die Betriebsstunde bzw. bezogen auf eine Tonne Klärschlamm-Trockensubstanz abschätzen.

Die für die Fracht-Berechnung erforderlichen Volumenströme entsprechen dem Betriebszustand zum Zeitpunkt der Emissionsmessungen.

Tabelle 19.	Abschätzung von	N ₂ O-Frachten	für die	KVA 2 -	2015
	noschutzung von	M20 Huchten	iui uic	1 2	2013

Parameter	Einheit	KVA 2
mittlere Verbrennungstemperatur (Nachbrenn- zone)	°C	886 - 913
mittlere N ₂ O-Konzentration	mg/m³	360 - 800
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	16,2
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	19.300
KS-Trockensubstanz (Brennstoff)	t/h	2,06
N₂O-Fracht - bezogen auf eine Betriebsstunde - bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/h kg/t	6,9 - 15,4 3,4 - 7,5
N2O-Jahresfracht (bei ca. 8.000 Betriebsstunden)	t/a	55,6 - 123,5

3.3.2.3 Betriebsbedingungen und Messergebnisse der KVA 2 - Emissionsmessungen 2016

Beschreibung der Betriebsbedingungen der KVA 2 während der Emissionsmessungen 2016

Die Untersuchungen wurden im Zeitraum vom 07.-09.06.2016 unter nachfolgend dargestellten Randbedingungen durchgeführt.

Tabelle 20.	Betriebsbedingungen	zum Zeitpunkt d	er Messungen –	KVA 2 im lahr 2016
	Bettiesssseamgangen	Eann Eonrpainne a	er messangen	101702 1111)0111 2010

Klärschlammverbrennung 2 (KVA 2)			
Datum	07.06.2016	08.06.2016	09.06.2016
Messzeitraum	09:00-17:00 Uhr	10:00–17:00 Uhr	08:00-15:00 Uhr
Brennstoffeinsatz			
Klärschlammdurchsatz (TS)	ca. 3,0 t/h (75 % TS) pro Linie aus Eigen- und Fremdtrock- nung	ca. 3,0 t/h (75 % TS) pro Linie aus Eigen- und Fremdtrocknung	ca. 3,0 t/h (75 % TS) pro Linie aus Eigen- und Fremdtrock- nung
Erdgas			
Nutzwärmeleistung			
Ofen 1	3,5 MW	3,6 MW	3,5 MW
Ofen 2	3,6 MW	3,6 MW	3,4 MW
Frequenz Brennstoffdosierschnecke			
Ofen 1	22 Hz	22,5 Hz	23 Hz
Ofen 2	27 Hz	27 Hz	26,5 Hz
Temperatur Nachbrennzone			
Ofen 1	909 °C	913 °C	906 °C
Ofen 2	910 °C	912 °C	917 °C
Temperatur Wärmeübertragungsöl			
Ofen 1	301 °C	300 °C	303 °C
Ofen 2	300 °C	299 °C	301 °C
Betriebstemperaturen			
vor Zyklon	314 °C	312 °C	312 °C
nach Sprühtrockner	180 °C	180 °C	180 °C
nach Gewebefilter und Wärmetauscher	119 °C	119 °C	119 °C
nach Strahlwäscher	65 °C	66 °C	66 °C
nach Füllkörperkolonne	≤ 65 °C	≤ 66 °C	≤ 66 °C
nach Wärmetauscher	120 °C	120 °C	120 °C
Wasserdurchfluss			
Sprühtrockner	1,81 m³/h	1,83 m³/h	1,84 m³/h
Strahlwäscher	164 m³/h	159 m³/h	156 m³/h
Füllkörperkolonne	115 m³/h	125 m³/h	120 m³/h
pH-Wert			
Füllkörperkolonne	7,1	7,0	7,0
Neutralisationsbehälter	7,1	7,1	7,1
Differenzdruck Gewebefilter	14 mbar	16 mbar	16 mbar
Verbrauch an wässriger Harnstofflösung			
Ofen 1	0,0 ℓ/h	1,1 ℓ/h	0,0 l/h
Ofen 2	0,0 ℓ/h	2,3 ℓ/h	0,0 ℓ/h
Adsorbensdosierung	1,8 g pro Bm³ Rau	ichgas (90 % Weißkalkhy	vdrat, 10 % HOK)
Frequenz Dosierschnecke	20 Hz	20 Hz	20 Hz
Rauchgasmenge	49.000 Bm³/h	51.000 Bm ³ /h	53.000 Bm³/h

Darstellung der N₂O Konzentrationsverläufe im Abgas der KVA 2 – Emissionsmessungen 2016

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Verlauf der N₂O-Emissionskonzentrationen im Messzeitraum vom 07. bis 09.06.2016. Dargestellt sind die N₂O-Messungen mit dem kontinuierlich registrierenden Messgerät. Der zusätzlich dargestellte Verlauf der O₂-Messung veranschaulicht, wie gleichmäßig die Verbrennung im Messzeitraum verlief.





Die Abbildung 31 zeigt den Verlauf der N₂O-Konzentration im Abgas der Anlage, im Zeitraum zwischen 07. und 09.06.2016. Der Konzentrationsverlauf beinhaltet vier steile Anstiege, in welchen die Analysatoren abgeglichen wurden (Nullgas- bzw. Kalibriergasaufgabe). Die anderen Konzentrationsänderungen sind z.T. auf kurzzeitige Störungen zurückzuführen (siehe Änderung des O₂-Gehaltes). Im Normalbetrieb variieren die N₂O-Konzentrationen zwischen 300 mg/m³ und 500 mg/m³.

Plausibilitätsprüfung der N2O-Konzentrationen im Abgas der KVA 2 – Messungen in 2016

Der eingesetzte Analysator wird im Rahmen der Qualitätssicherung jährlich einer Funktionskontrolle entsprechend DIN EN 14181 unterzogen. In diesem Rahmen werden für die üblichen im Abgas enthaltenen Verbindungen (O₂, CO₂, H₂O, NO, NO₂, SO₂, CO, C₃H₈, N₂O) Querempfindlichkeiten bestimmt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die letzte an dem Analysator im Vorfeld der Messungen durchgeführte Prüfung.

Quere Anforde	empfindlichl erung: 02 ± 0,2 V	keiten (Q ′ol.%; Rest ±	E) 4 % MB								
Komp. _{Einheit}		N2 [%]	02 [Vol.%]	CO [mg/m³]	NO [mg/m³]	SO2 [mg/m³]	H2O [Vol.%]	CO2 [Vol.%]	N2O [mg/m³]	NO2 [mg/m³]	C3H8 [mg/m ³]
Konz.		100	10,0	250,0	272,0	230,0	0,5	8,0	159,0	31,0	19,8
NO	[mg/m³]	1,2	1,4	1,1		1,6	1,2	0,9	0,7	1,2	1,2
Summe	e QE (pos.)	0,6	mg/m³		Summe Q)E	-0,3	mg/m ³			
Summe	e QE (neg.)	-0,9	mg/m³		bez.auf M	MB 1	2,1	% MB	Anf	orderung	erfüllt
N20	[mg/m³]	0,4	0,3	1,7	0,4	0,4	1,2	-5,4		0,7	0,7
Summe	e QE (pos.)	2,7	mg/m³		Summe Q)E	-3,2	mg/m ³	3		
Summe	e QE (neg.)	-5,9	mg/m³		bez.auf N	MB 1	-0,4	% MB	Anf	orderung	erfüllt

Tabelle 21. Analysator EL3020 (Prüfmittelnummer 7969) – Querempfindlichkeitstabelle 2016

Die

Tabelle 21 zeigt eine lineare Querempfindlichkeit des N₂O-Kanals des Analysators EL3020 gegenüber CO₂. Die Prüfung erfolgte im Messbereich 0-1000 ppm. Die CO₂-Querempfindlichkeit ist bei der Darstellung der ermittelten Konzentrationen in Abbildung 31 berücksichtigt

Abschätzung der N2O-Emissionen der KVA 2 für das Jahr 2016

 $\label{eq:second} Ausgehend \ von \ obigen \ Ergebnissen \ lassen \ sich \ N_2O-Frachten \ bezogen \ auf \ die \ Betriebsstunde \ bzw. \ bezogen \ auf \ eine \ Tonne \ Klärschlamm-Trockensubstanz \ abschätzen.$

Die für die Fracht-Berechnung erforderlichen Volumenströme entsprechen dem Betriebszustand zum Zeitpunkt der Emissionsmessungen.

	Tabelle 22.	Abschätzung von	N ₂ O-Frachten	für die	KVA 2 -	2016
--	-------------	-----------------	---------------------------	---------	---------	------

Parameter	Einheit	KVA 2
mittlere Verbrennungstemperatur (Nachbrennzone)	°C	906 - 917
mittlere N ₂ O-Konzentration	mg/m³	300 - 500
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	16,9
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	19.600
KS-Trockensubstanz (Brennstoff)	t/h	2,25
N2O-Fracht - bezogen auf eine Betriebsstunde - bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/h kg/t	5,9 - 9,8 2,6 - 4,4
N2O-Jahresfracht (bei ca. 8.000 Betriebsstunden)	t/a	47,0 - 78,4

Der Vergleich der Jahresemissionen an N₂O zwischen 2015 und 2016 weist nach oben eine große Schwankungsbreite auf. Die Emissionen werden ganz erheblich durch die Beschaffenheit des angelieferten Klärschlamms beeinflusst.

3.3.2.4 Ergebnisse von CH4 Messungen im Abgas der KVA 2

Die hier dargestellten Ergebnisse wurden im Rahmen von Kalibrierungen und Funktionsprüfungen an der Anlage in den Jahren 2015 und 2016 ermittelt. Auch hier wird konservativ die Gesamtkohlenstoff-Konzentration als Methan-Emission dargestellt, da andere organische Verbindungen nur zu einem nicht signifikanten Anteil zur Emission beitragen.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den Verlauf der CH₄-Emissionskonzentrationen im Messzeitraum vom 19. bis 21.07.2015 bzw. vom 07. bis 09.06.2016. Der zusätzlich dargestellte Verlauf der O₂-Messung veranschaulicht, wie gleichmäßig die Verbrennung im Messzeitraum verlief.



Abbildung 32. CH₄-Emissionskonzentrationen im Abgas der KVA 2 am 19.07. und 21.07.2015

Die Abbildung 32 zeigt den Verlauf der CH₄-Konzentration im Abgas KVA 2 vom 19. bis 21.07.2015. Der Konzentrationsverlauf ist sehr gleichmäßig, bei weitgehend konstanter Verbrennungstemperatur. Die CH₄-Konzentrationen variieren zwischen 1 mg/m³ und maximal 6 mg/m³ abgesehen von der Emissionsspitze am 20.07.2015 gegen 08:30 Uhr mit ca. 55 mg/m³ (alle anderen Spitzen sind Prüfgasaufgaben auf den Analysator).

Anmerkung: Die am 21.07.2015 ab ca. 09:00 Uhr durchgeführten Messungen bleiben für die weitere Auswertung unberücksichtigt, da in diesem Zeitraum durch Veränderungen der Verbrennungsbedingungen versucht wurde für die Kalibrierung bewusst höhere Konzentrationen zu erzeugen.



Abbildung 33. CH₄-Emissionskonzentrationen im Abgas der KVA 2 am 07.06. und 09.06.2016

Die Abbildung 33 zeigt den Verlauf der CH₄-Konzentration im Abgas KVA 2 vom 07. bis 09.06.2016. Der Konzentrationsverlauf ist sehr gleichmäßig, bei weitgehend konstanter Verbrennungstemperatur. Die CH₄-Konzentrationen variieren zwischen < 1 mg/m³ und maximal 7 mg/m³.

Abschätzung der CH4-Jahresemissionen der KVA 2

Ausgehend von obigen Ergebnissen lassen sich CH₄-Frachten bezogen auf die Betriebsstunde bzw. bezogen auf eine Tonne Klärschlamm-Trockensubstanz abschätzen.

Die für die Fracht-Berechnung erforderlichen Volumenströme entsprechend dem Betriebszustand zu Zeitpunkt der Emissionsmessungen.

Tabelle 23.	Abschätzung von	CH ₄ -Frachten	für die	KVA 2 -	2016
-------------	-----------------	---------------------------	---------	---------	------

Parameter	Einheit	KVA 2
mittlere Verbrennungstemperatur (Nachbrennzone)	°C	886 - 917
mittlere CH ₄ -Konzentration	mg/m³	1 - 7
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	16,2 - 16,9
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	19.300 - 19.600
KS-Trockensubstanz (Brennstoff)	t/h	2,06 - 2,25
CH₄-Fracht - bezogen auf eine Betriebsstunde - bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/h kg/t	0,02 - 0,12 0,01 - 0,05
CH4-Jahresfracht (bei ca. 8760 Betriebsstunden)	t/a	0,17 - 1,20
3.3.3 Klärschlammverbrennungsanlage KVA 3 mit Wirbelschichtfeuerung

3.3.3.1 Beschreibung der KVA 3 und der Einrichtungen zur Emissionsminderung

Die Klärschlammverbrennung besteht aus zwei Verbrennungslinien (maximale Feuerungswärmeleistung jeweils 6,5 MW) mit Wirbelschichtfeuerungen und nachgeschalteten Einrichtungen zur Rauchgasreinigung.

Die Gesamtanlage besitzt vier Straßen zur Klärschlammtrocknung; jeder Verbrennungslinie sind zwei Klärschlammtrocknungen vorgeschaltet.

2 baugleiche Wirbelschichtöfen	
Hersteller:	Raschka, Heidelberg
Baujahr:	1996
Bauart:	Wirbelschichtofen mit Brennkammerbrenner, Freeboard- brenner, Faulgaslanzen (Zünd- und Stützfeuerung)
therm. Wärmeleistung:	6,5 MW
Brennstoff:	Klärschlamm, Faulgas
Brennstoffmenge:	Klärschlamm 3,0 t/h TS (Nennleistung) bzw. 3,3 t/h TS (Ma- ximalleistung)
Brenntemperatur:	> 850 °C

Tabelle 24.	Technische	Daten der	Feuerungsanlage	und der	Dampfkessel
-------------	------------	-----------	-----------------	---------	-------------

Jede Linie besitzt eine separate Abgasreinigung besteht aus folgenden Komponenten:

- SNCR
- Elektrofilter
- Flugstromadsorber (Adsorbenseindüsung + Gewebefilter)
- Nasswäscher
- Nasselektrofilter

3.3.3.2 Betriebsbedingungen der KVA 3 während der Emissionsmessungen

Die Untersuchungen wurden im Zeitraum vom 24.10. bis 26.10.2016 unter nachfolgend dargestellten Randbedingungen durchgeführt.

Klärschlammverbrei	nnung 3 (KVA 3)				
Datum			24.10.2016	25.10.2016	26.10.2016
Messzeitraum			11:07 - 17:07	09:40 - 15:40	09:20 - 15:20
Verbrennungsstraße			Linie1	Linie1	Linie1
Entsorgungssollwert K (TS)	lärschlamm	kg/h	2.650	2.600	2.650
Klärschlammdurchsat	z (TS)	kg/h	ca. 2.500	ca. 2.600	ca. 2.650
Klärschlammaufgabe ((OS)	m³/h	ca. 6 - 6,5	ca. 6 - 6,5	ca. 6 - 6,5
Faulgasmenge		Nm³/h			
Wirbelschicht-Kopften	nperatur	°C	ca. 860	ca. 860	ca. 860
Verbrennungsluftmen	ge	m³/h	ca. 11.000	ca. 11.000	ca. 10.800
Dampfmenge		t/h	ca. 7,4	ca. 7,2	ca. 7,5
Adsorbensdosierung	Zugabe (frisch)	kg/h	ca. 20 - 25 kg/h	ca. 20 - 25 kg/h	ca. 20 - 25 kg/h
	Kreislauf	kg/h	ca. 80 kg/h	ca. 80 kg/h	ca. 80 kg/h
Kalksteinmehlverbrau	ch	kg/h	ca. 50 kg/h	ca. 60 kg/h	ca. 60 kg/h
TMT-15 Dosierung		l/h	ca. 0,5	ca. 0,75	ca.0,75
pH-Wert Quenche			ca. 5,2	ca. 5,2	ca. 5,2
pH-Wert Absorber			ca. 7,3	ca. 7,3	ca. 7,3
Differenzdruck Geweb	efilter	hPa	15	14,5	14,8
Einstellung Trocken E-	Filter	kV	44	44	43
		mA	111	114	113
Einstellung Nass-E-Filt	er	kV	57	56	57
		mA	81	85	83
Ammoniakwasserverb	rauch	l/h	-	-	-
Betriebstemperaturen					
vor Trocken-E-Filter		°C	209	206	206
vor Gewebefilter		°C	161	160	161
nach Wäscher		°C	71	71	72
nach Nass-E-Filter		°C	56	57	57
nach Gas-Gas-Wärmet	auscher	°C	91	91	92
Reingas		°C	117	114	113

Tabelle 25. Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messungen – KVA 3

3.3.3.3 Ergebnisse der N2O Messungen im Abgas der KVA 3

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Verlauf der N₂O-Emissionskonzentrationen im Messzeitraum vom 24. bis 26.10.2016. Dargestellt sind die N₂O-Messungen mit dem kontinuierlich registrierenden Messgerät. Der zusätzlich dargestellte Verlauf der O₂-Messung veranschaulicht, wie gleichmäßig die Verbrennung im Messzeitraum verlief.





Die Abbildung 34 zeigt den Verlauf der N₂O-Konzentration im Abgas der Anlage, im Zeitraum zwischen 24. und 26.10.2016. Der Konzentrationsverlauf beinhaltet jeweils zu Beginn und zum Ende der Messungen an den drei Messtagen Konzentrationsspitzen, in welchen die Analysatoren abgeglichen wurden (Nullgas- bzw. Kalibriergasaufgabe). Die anderen Konzentrationsänderungen sind z.B. auf kurzzeitige Störungen (siehe Änderung des O₂-Gehaltes am letzten Messtag) bzw. auf Änderungen der Qualität des Klärschlamms zurückzuführen.

Im Normalbetrieb variieren die N₂O-Konzentrationen zwischen 86 mg/m³ und 290 mg/m³. Die Sauerstoffgehalte variierten im Messzeitraum zwischen 6,6 und 9,1 Vol.-%.

Abschätzung der N2O Emissionen der KVA 3

Ausgehend von obigen Berechnungen lässt sich für die Verbrennungslinie 1 eine N₂O-Fracht bezogen auf die Betriebsstunde bzw. bezogen auf eine Tonne Klärschlamm-Trockensubstanz abschätzen.

Die für die Fracht-Berechnung erforderlichen Volumenströme werden im Rahmen der wiederkehrenden Emissionsmessungen ermittelt und daraus abgeleitet.

Tabelle 26.	Abschätzung von	N ₂ O-Frachten	für die KVA 3
-------------	-----------------	---------------------------	---------------

Parameter	Einheit	Straße 1
mittlere Ofenkopftemperatur	°C	860
mittlere N ₂ O-Konzentration	mg/m³	86 - 290
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	14,7
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	14.500
KS-Trockensubstanz (Brennstoff)	t/h	2,85
N2O-Fracht		
- bezogen auf eine Betriebsstunde	kg/h	1,2 - 4,2
- bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/t	0,4 - 1,5
N ₂ O-Jahresfracht	t/a	10,9 - 36,8

3.3.3.4 Ergebnisse der CH4-Messungen im Abgas der KVA 3

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Verlauf der CH₄-Emissionskonzentrationen im Messzeitraum am 25.10.2016. Dargestellt sind die mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) ermittelten CH₄-Konzentrationen. Der zusätzlich dargestellte Verlauf der O₂-Messung soll veranschaulichen, wie gleichmäßig die Verbrennung im Messzeitraum verlief.





Die Abbildung 35 zeigt den Verlauf der CH₄-Konzentration im Abgas KVA3 am 25.10.2016. Der Konzentrationsverlauf ist sehr gleichmäßig, bei weitgehend konstanter Verbrennungstemperatur. Die CH₄-Konzentrationen betragen um 1 mg/m³.

Abschätzung der CH4-Jahresemissionen der KVA 3

Ausgehend von obigen Ergebnissen lassen sich CH₄-Frachten bezogen auf die Betriebsstunde bzw. bezogen auf eine Tonne Klärschlamm-Trockensubstanz abschätzen.

Die für die Fracht-Berechnung erforderlichen Volumenströme entsprechend dem Betriebszustand zu Zeitpunkt der Emissionsmessungen.

Tabelle 27. A	Abschätzung von	CH ₄ -Frachten	für die KVA 3
---------------	-----------------	---------------------------	---------------

Parameter	Einheit	Straße 1
mittlere Ofenkopftemperatur	°C	860
mittlere CH ₄ -Konzentration	mg/m³	ca. 1 mg/m³
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	14,7
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	14.500
KS-Trockensubstanz (Brennstoff)	t/h	2,85
CH4-Fracht - bezogen auf eine Betriebsstunde - bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/h kg/t	ca. 0,015 ca. 0,005
CH ₄ -Jahresfracht	t/a	ca. 0,13

3.3.4 Abfallverbrennungsanlage MVA mit Rostfeuerung

3.3.4.1 Beschreibung der MVA und der Einrichtungen zur Emissionsminderung

Die Anlage besteht aus zwei baugleichen Verbrennungsöfen mit Vorschub-Rostfeuerung, einer Abgasreinigungsanlage, einer Salzsäuregewinnung und einer Gipsproduktionsanlage. Die freiwerdende Energie wird in Form von Wasserdampf als Fernwärme genutzt.

Der Durchsatz bei Nennlastbetrieb beträgt 21,5 t/h, bei Ausfall einer Linie maximal 23 t/h Abfall je Verfahrenslinie.

2 baugleiche 4-Zug-Strahlungskessel mit Vorschub-Rostfeuerung			
Baujahr	1993		
Hersteller	L & C Steinmüller GmbH		
Feuerungswärmeleistung	je Kessel max. 54,8 MW		
Brennstoff	Hausmüll, Sperrmüll, hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, Straßenreinigungsabfälle, Heizöl EL als Zusatzbrennstoff		

Jede Linie besitzt eine separate Abgasreinigung, die aus folgenden Komponenten besteht:

- SNCR
- ► Flugstromadsorber (Adsorbenseindüsung + Gewebefilter)
- HCl-Wäscher
- ► SO₂-Wäscher

3.3.4.2 Betriebsbedingungen der MVA während der Emissionsmessungen

Die Untersuchungen wurden im Zeitraum von 12:00 Uhr bis 18:20 Uhr am 06.09.2016 im Abgas der Linie 1 und im Zeitraum von 18:25 Uhr am 06.09.2016 bis 09:00 Uhr am 07.09.2016 im Abgas der Linie 2 unter nachfolgend dargestellten Randbedingungen durchgeführt.

Tabelle 29. Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messungen – MVA

Müllverbrennungsanlage (MVA)			
Datum		06.09.2016	06./07.09.2016
Messzeitraum	Uhr	12:00 - 18:20	18:25 - 09:00
Verbrennungsstraße		Linie 1	Linie 2
Müllmenge	t/h	19,93	20,76
Dampfmenge	t/h	65 - 77	54 - 79
Feuerraumtemperatur (Mittel)	°C	1.040	
NH₄OH-Zugabe	l/h	109,2	58,9
Dichte Rohsäure	kg/m³	1.057 - 1.061	1.047 - 1.056
pH-Wert Gipssuspension	рН	4,8 - 6,2	4,4 - 5,8
Aktivkoks-Zugabe	kg/h	8,3 - 23,3	16,8 - 23,3
Abgasvolumenstrom	m³/h	93.500 - 106.000	80.000 - 104.000

3.3.4.3 Ergebnisse der N₂O Messungen im Abgas der MVA

Im Abgas der MVA wurde an beiden Linien und jeweils mit zwei Analysatoren (analog zur KVA 1, siehe Kapitel 3.3.1) gemessen. Verglichen mit der Wirbelschichtfeuerung sind bei der Rostfeuerung deutlich niedrigere N2O-Konzentrationen festzustellen. Nach Korrektur der CO2-Querempfindlichkeit des Analysators S810 stimmen analog zur KVA 1 auch hier die Ergebnisse zwischen den beiden Analysatoren gut überein.





Die N₂O-Konzentrationen lagen im Abgas der Linie 1 überwiegend kleiner 6 mg/m³.

Abschätzung der N₂O-Emissionen der Linie 1

Ausgehend von obigen Ergebnissen lassen sich N2O-Frachten bezogen auf die Betriebsstunde bzw. bezogen auf eine Tonne Abfall abschätzen.

Tabelle 30. Abschätzung von N2O-Frachten für die MVA Linie 1

Parameter	Einheit	MVA Linie 1
mittlere Verbrennungstemperatur (Nachbrenn- zone)	°C	911 - 965
mittlere N ₂ O-Konzentration	mg/m³	2,9
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	12,5
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	92.000
Mülldurchsatz	t/h	19,93
N₂O-Fracht - bezogen auf eine Betriebsstunde - bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/h kg/t	ca. 0,26 ca. 0,013
N ₂ O-Jahresfracht (bei ca. 8.000 Betriebsstunden)	t/a	ca. 2,1



Abbildung 37. N2O-Emissionskonzentrationen im Abgas der Linie 2 am 06./07.09.2016

Die N2O-Konzentrationen lagen im Abgas der Linie 2 überwiegend kleiner 15 mg/m³.

Abschätzung der N2O-Emissionen der Linie 2

 $\label{eq:second} Ausgehend \ von \ obigen \ Ergebnissen \ lassen \ sich \ N_2O-Frachten \ bezogen \ auf \ die \ Betriebsstunde \ bzw. \ bezogen \ auf \ eine \ Tonne \ Abfall \ abschätzen.$

Tabelle 31. /	Abschätzung von	N ₂ O-Frachten	für die	MVA Linie
---------------	-----------------	---------------------------	---------	-----------

Parameter	Einheit	MVA Linie 2
mittlere Verbrennungstemperatur (Nachbrennzone)	°C	925 - 964
mittlere N2O-Konzentration	mg/m³	4,5
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	12,6
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	93.500
Mülldurchsatz	t/h	20,76
N₂O-Fracht - bezogen auf eine Betriebsstunde - bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/h kg/t	ca. 0,42 ca. 0,020
N2O-Jahresfracht (bei ca. 8.000 Betriebsstunden)	t/a	ca. 3,3

3.3.4.4 Ergebnisse der CH4-Messungen im Abgas der MVA

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Verlauf der CH₄-Emissionskonzentrationen im Messzeitraum am 06./07.09.2016 im Abgas der Linie 2. Dargestellt sind die mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) ermittelten CH₄-Konzentrationen. Der zusätzlich dargestellte Verlauf der O₂-Messung soll veranschaulichen, wie gleichmäßig die Verbrennung im Messzeitraum verlief.



Abbildung 38. CH₄-Emissionskonzentrationen im Abgas der Linie 2 am 06./07.09.2016

Die Abbildung 38 zeigt den Verlauf der CH₄-Konzentration im Abgas MVA Linie 2 am 06./07.09.2016. Der Konzentrationsverlauf ist sehr gleichmäßig, bei weitgehend konstanter Verbrennungstemperatur. Die CH₄-Konzentrationen betragen unter 1 mg/m³. Der hier nicht dargestellte Verlauf der CH₄-Konzentration der baugleichen Linie 1 ist vergleichbar.

Abschätzung der CH4-Jahresemissionen der MVA Linie 2

Ausgehend von obigen Ergebnissen lassen sich CH₄-Frachten bezogen auf die Betriebsstunde bzw. bezogen auf eine Tonne Müll abschätzen.

Die für die Fracht-Berechnung erforderlichen Volumenströme entsprechend dem Betriebszustand zu Zeitpunkt der Emissionsmessungen.

Tabelle 32. Abschätzung von CH4--Frachten für die MVA

Parameter	Einheit	Straße 1
mittlere Verbrennungstemperatur (Nachbrennzone)	°C	925 - 964
mittlere CH ₄ -Konzentration	mg/m³	ca. 1 mg/m ³
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	12,6
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	93500
Mülldurchsatz	t/h	20,76
CH ₄ -Fracht		
- bezogen auf eine Betriebsstunde	kg/h	ca. 0,094
- bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/t	ca. 0,005
CH ₄ -Jahresfracht (bei ca. 8.000 Betriebsstunden)	t/a	ca. 0,75

3.3.5 Altholzverbrennungsanlage AVA mit zirkulierender Wirbelschicht

3.3.5.1 Beschreibung der AVA und der Einrichtungen zur Emissionsminderung

Die Biomasse-Brennstoffe werden in bereits zerkleinerten Schnitzeln per Großraum-Lkw und mit Lkw-Containern angeliefert. In einem Bunker werden die Brennstoffe gelagert, gemischt und in geeigneter Dosierung der Feuerung in einem Kessel mit zirkulierender Wirbelschicht zugeführt. Die eingeblasene Luft lässt die Holzschnitzel so zirkulieren, dass der Ausbrand bei relativ niedriger Temperatur erfolgt.

Mit einer Temperatur von mind. 850 °C im Feuerraum passieren die Rauchgase den Dampferzeuger und geben ihre Wärme an die Heizflächen zur Erzeugung von Heißdampf ab. Der entstehende Dampf wird dann im Turbogenerator zur Erzeugung von elektrischem Strom genutzt.

Die Stromproduktion sieht 20 MW/h Elektrizität vor. Die gleichzeitige Auskopplung von Wärmeenergie in Form von Dampf ist in einer Größe zwischen 10 und 20 t/h vorgesehen.

Tabelle 33. Technische Daten der Verbrennung

zirkulierende Wirbelschichtfeuerung	
Baujahr	2005
Hersteller	Prokon Nord Energiesysteme GmbH
Feuerungswärmeleistung	max. 70 MW
Brennstoff	Biomasse-Brennstoffe (Altholz)

Die Verbrennungslinie besitzt eine Abgasreinigung bestehend aus folgenden Komponenten:

- Heißluftzyklon
- Kugelrotorreaktor mit Flugstromverfahren
- ► Gewebefilter

3.3.5.2 Betriebsbedingungen der AVA während der Emissionsmessungen

Die Untersuchungen wurden im Zeitraum ab 14:30 Uhr am 07.09.2016 bis ca. 12:00 Uhr am 08.09.2016 unter nachfolgend dargestellten Randbedingungen durchgeführt.

Tabelle 34. Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messungen – AVA

Altholzverbrennungsanlage (AVA)			
Datum		07./08.09.2016	
Messzeitraum		14:30 - 12:00	
Brennstoff		Altholz	
Altholzmenge	t/h	17,97 - 19,98	
Dampfmenge	t/h	75,7 - 92,3	
Temperatur Nachbrennzone	°C	928 - 960	
Abgasvolumenstrom	m³/h	78.400 - 101.700	
Wirbelschicht – Betttemperatur	°C	802 - 844	

3.3.5.3 Ergebnisse der N2O Messungen im Abgas der AVA

Im Abgas der AVA wurde mit zwei Analysatoren (analog zur KVA 1, siehe Kapitel 3.3.1) gemessen. Bei der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung der AVA liegen die N₂O-Konzentrationen im Abgas über denen der MVA (Rostfeuerung) aber deutlich unter denen der KVAs (Wirbelschichtfeuerung bzw. Rostfeuerung mit Wurfbeschickung). Nach Korrektur der CO₂-Querempfindlichkeit des Analysators S810 stimmen analog zur KVA 1 auch hier die Ergebnisse zwischen den beiden Analysatoren gut überein.



Abbildung 39. N $_2$ O-Emissionskonzentrationen im Abgas der AVA am 07./08.09.2016

Die N2O-Konzentrationen betragen im Abgas der AVA zwischen 20 mg/m³ und 50 mg/m³.

Einfluss der Betttemperatur auf die N2O Emissionen

In der Abbildung 40 wird der Messzeitraum vom 07.10.2016 ab ca. 14:30 Uhr bis 08.10.2016 um 12:00 Uhr dargestellt. In diesem Zeitraum wurde eine Betttemperatur zwischen 810 °C und 845 °C registriert. Parallel zur Temperaturzunahme im Bett sinkt die NO₂-Konzentration von über 40 mg/m³ auf unter 20 mg/m³ ab.

In der nachfolgenden Abbildung wird der Zusammenhang zwischen der N2O-Konzentration und der Betttemperatur dargestellt. Die Auswertungen basieren auf Minutenmittelwerten.



Abbildung 40. Abhängigkeit von N2O-Konzentration und Ofenbetttemperatur (07./08.09.2016)

Abschätzung der N2O Emissionen der AVA

 $\label{eq:scheme} Ausgehend \ von \ obigen \ Ergebnissen \ lassen \ sich \ N_2O-Frachten \ bezogen \ auf \ die \ Betriebsstunde \ bzw. \ bezogen \ auf \ eine \ Tonne \ Altholz \ abschätzen.$

Tabelle 35. Absch	nätzung von	N ₂ O-Frachten	für die AVA
-------------------	-------------	---------------------------	-------------

Parameter	Einheit	AVA
Ofenbetttemperatur	°C	891 - 923
Temperatur in der Nachbrennzone	°C	928 - 960
N ₂ O-Konzentration	mg/m³	20 - 50
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	16,8
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	91.500
Altholzdurchsatz	t/h	18,0 - 20,0
N2O-Fracht - bezogen auf eine Betriebsstunde - bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/h kg/t	1,8 - 4,6 0,095 - 0,24
N2O-Jahresfracht (bei ca. 8.000 Betriebsstunden)	t/a	14,6 - 36,6

3.3.5.4 Ergebnisse der CH4-Messungen im Abgas der AVA

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Verlauf der CH₄-Emissionskonzentrationen im Messzeitraum am 07./08.09.2016 im Abgas der AVA. Dargestellt sind die mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) ermittelten CH₄-Konzentrationen. Der zusätzlich dargestellte Verlauf der O₂-Messung soll veranschaulichen, wie gleichmäßig die Verbrennung im Messzeitraum verlief.



Abbildung 41. CH₄-Emissionskonzentrationen im Abgas der AVA am 07./08.09.2016

Die Abbildung 41 zeigt den Verlauf der CH₄-Konzentration im Abgas AVA am 07./08.09.2016. Der Konzentrationsverlauf ist abgesehen von kurzen Spitzen sehr gleichmäßig, bei wenig schwankender Verbrennungstemperatur. Die CH₄-Konzentrationen betragen im Mittel 1,3 mg/m³, wobei einige Konzentrationsspitzen bis max. 42 mg/m³ auftreten. Das 95%-Perzentil liegt bei 3 mg/m³, was bedeutet, dass 95 % der Messwerte unter 3 mg/m³ betragen. Die Emissionsspitzen bei AVAs treten häufig bei der Beschickung von grob stückigem Material auf oder bei zu hohen Verbrennungstemperaturen, wodurch in der Folge die Verweilzeit für einen vollständigen Ausbrand nicht mehr ausreicht. Insofern ist insbesondere bei den Spitzen nicht sicher, dass die komplette Organik aus CH₄ besteht.

Abschätzung der CH4-Jahresemissionen der AVA

Ausgehend von obigen Ergebnissen lassen sich CH₄-Frachten bezogen auf die Betriebsstunde bzw. bezogen auf eine Tonne Altholz abschätzen. Da die Emissionsspitzen nur bedingt Einfluss auf das Ergebnis haben, wird die Fracht für den Mittelwert berechnet.

Die für die Fracht-Berechnung erforderlichen Volumenströme entsprechend dem Betriebszustand zu Zeitpunkt der Emissionsmessungen.

Tabelle 36.	Abschätzung von	CH ₄ -Frachten	für die AVA
-------------	-----------------	---------------------------	-------------

Parameter	Einheit	Straße 1
mittlere Ofenbetttemperatur	°C	891 - 923
mittlere CH ₄ -Konzentration	mg/m³	1,3
mittlere Abgasgeschwindigkeit	m/s	16,8
mittlerer Abgasvolumenstrom	Nm³/h	91.500
Altholzdurchsatz	t/h	18,0 - 20,0
CH4-Fracht - bezogen auf eine Betriebsstunde - bezogen auf den Brennstoffeinsatz	kg/h kg/t	ca. 0,12 ca. 0,06
CH4-Jahresfracht (bei ca. 8.000 Betriebsstunden)	t/a	ca. 0,96

4 Messung von biogenem Kohlendioxidanteil im Abgas

4.1 Messprinzip und Bestimmungsmethoden

Die Bestimmungsmethoden für den biogenen Kohlendioxidanteil im Abgas wurden im Juli 2013 von den internationalen Normungsorganisation ISO und CEN als eine internationale Norm veröffentlicht (EN ISO 13833:2013). Die Erarbeitung erfolgte durch das Technische Komitee ISO/TC 146 "Air quality" in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 264 "Luftbeschaffenheit", dessen Sekretariat die Kommission von VDI und DIN zur Reinhaltung der Luft (KRdL) führt. Der vollständige Name der Norm lautet:

Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung des Verhältnisses von Kohlendioxid aus Biomasse (biogen) und aus fossilen Quellen - Probenahme und Bestimmung des radioaktiven Kohlenstoffs.

Als Biomasse wird Material biologischer Herkunft definiert, ausgenommen Material, das in geologische Formationen eingeschlossen ist oder in Fossilien umgewandelt wurde.

Die Norm beschreibt drei Verfahren zur Bestimmung des Radiokarbongehaltes in einer Probe. Als "Radiokarbon" wird das radioaktive Kohlenstoff-Isotop "¹⁴C" bezeichnet, das 8 Neutronen, 6 Protonen und 6 Elektronen aufweist. Die Verfahren machen sich den Umstand zu Nutze, dass ¹⁴C-Isotope in fossilen Materialien mit einem Alter von mehr als 50.000 Jahren nicht messbar sind, da ¹⁴C exponentiell mit einer Halbwertzeit von 5730 Jahren zerfällt.

Nach der Bestimmung des ¹⁴C-Gehaltes wird dieser in Bezug zum Gehalt des ¹⁴C-Isotops in einer genormten Probe mit 100 % biobasiertem Kohlenstoff gesetzt. Der Gehalt dieser normierten Probe wurde im Jahr 2009 auf 105 pmC festgelegt (Standardreferenzmaterial Oxalsäure im Probematerial "SRM 4990c"). Die Einheit "pmC" steht für "prozentualen modernen Kohlenstoff".

Der ¹⁴C-Wert entspricht dem mittleren 14C-Gehalt in der Atmosphäre am Standort und in der Wuchszeit der untersuchten Biomasse. Der ¹⁴C-Gehalt ist in der Atmosphäre ist in etwa stabil, da sich ¹⁴C-Bildung (durch kosmische Strahlung) und -Zerfall in der Waage halten. Die zwischen 1955 und 1980 durchgeführten überirdischen Atombombentests ließen den ¹⁴C-Gehalt in den 60er Jahren auf das doppelte steigen und seit den 1980er Jahren wieder sinken. Auch die Emissionen von Atomkraftwerken beeinflussen den ¹⁴C-Gehalt am Wuchsort der Biomasse. In den Niederlanden wurde durch Messungen im Jahr 2011 für Biomasse, die im Zeitraum 2010 - 2012 gewachsenen und geerntet wurde, ein ¹⁴C-Wert von 104 pmC bestimmt. In der Schweiz wurde für das Jahr 2010 ein ¹⁴C-Gehalt von reinem biogenem Abfall von 111,3 pmC (± 3,8 pmC) angesetzt. Die Unsicherheit des ¹⁴C-Gehaltes in der Biomasse trägt erheblich zum Fehler des Verfahrens bei.

Der Anwendungsbereich der Messnorm beginnt bei einem biogenen Kohlendioxidanteil von 20 %. Proben mit bis zu 100 % biogenem Kohlendioxidanteil können bestimmt werden.

Zur Bestimmung des ¹⁴C-Gehaltes der Proben beschreibt die Norm drei Verfahren:

- ► Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS),
- ► Flüssigszintillationszählverfahren (LSC),
- ► Beta-Ionisationsmessung (BI; Gasproportionalzähler).

Die Verfahren weisen unterschiedlich hohe typische Fehler auf. Für AMS und Gasproportionalzähler beträgt die Standardabweichung 0,1 - 0,5 pmC. Für das LSC liegt sie bei Benzol-Synthese mit 0,3 - 2 pmC etwas höher und bei CO₂-Absorption bei 20 pmC (unter streng kontrollierten Laborbedingungen und bei Anwendung von hoch präzisen LSC-Geräten lässt sich auch eine Standardabweichung von 2 - 4 pmC erreichen).

(EN ISO 1388:2013)

4.2 Probenahme

Die Probenahme im Abgas wird für Kohlendioxid (CO₂) genauso durchgeführt, wie die Probenahme für andere saure Abgasbestandteile wie Schwefeldioxid (SO₂), Stickstoffoxide (NOx) oder Chlorwasserstoff (HCl). Das heißt, es erfolgt eine Probenahme in "Waschflaschen" durch Absorption im alkalischen Medium oder eine Sammlung in Gasbeuteln bzw. Druckgasflaschen. Normen für die Probenahme sind ISO 10396 und EN 15259.

Bei der Absorption in Waschflaschen ist die vergleichsweise hohe Konzentration von CO₂ im Abgas zu beachten und ein Überschuss des alkalischen Mediums sicherzustellen, damit die Absorption während der Probenahmedauer vollständig erfolgt. Dabei ist auch die Absorption anderer saurer Gase zu berücksichtigen (SO₂, NOx, HCl, etc.). Als alkalische Lösungen kommen beispielsweise 2 - 4 mol/l Kaliumhydroxid (KOH) oder Natriumhydroxid (NaOH) zum Einsatz.

Bei der Anwendung von Absorbern ist durch Blindproben sicherzustellen, dass kein Kohlendioxid aus der Außenluft in die Proben eingedrungen ist.

(EN ISO 1388:2013)

4.3 Bestimmungsverfahren

4.3.1 AMS

Mit dem AMS-Verfahren werden die drei Kohlenstoffisotope (¹²C, ¹³C, ¹⁴C) direkt bestimmt. Zur Ergebnisberechnung für den ¹⁴C-Gehalt werden die Isotopenverhältnisse von ¹⁴C/¹²C oder ¹⁴C/¹³C und ¹³C/¹²C relativ zu einem Referenzmaterial bestimmt.

Das Kohlendioxid der Probe wird in eine Graphitisierungseinrichtung geleitet und zu Graphit reduziert. Das Graphit wird zu einem sogenannten "Target" gepresst und ein Cäsiumionenstrahl auf das Target gerichtet.

Der entstehende negative Ionenstrahl wird durch eine Linse geführt, die die drei Kohlenstoffisotope voneinander trennt. Im Tandembeschleuniger werden die Ionen beschleunigt und im Gasabscheider mehrfach positiv geladen. ¹²C- und ¹³C-Strahlen werden in Faraday-Bechern gemessen. Die ¹⁴C-Ionen werden mit einem elektromagnetischen Massenanalysator gereinigt und entweder mit einem gasgefüllten Detektor oder einem Festphasendetektor gemessen.

(EN ISO 1388:2013)

4.3.2 Flüssigszintillationszählverfahren

Mit dem Flüssigszintillationszählverfahren (LSC) wird die Isotopenhäufigkeit von ¹⁴C indirekt über die Emission von Beta-Partikeln aus dem radioaktiven Zerfall des ¹⁴C-Isotops bestimmt. Die Beta-Partikel werden durch ihre Wechselwirkung mit dem Szintillator gemessen. Dafür stehen zwei Verfahren zur Verfügung:

- Die Proben zur Aktivitätsmessung werden durch die Umwandlung des Kohlendioxids der Probe in Benzol bereitgestellt. Die Benzollösung wird mit der organischen Lösung des Szintillator gemischt.
- Alternativ wird das Kohlendioxid der Probe in einer Aminlösung absorbiert, so dass sich Carbamate bilden. Die Lösung wird mit der organischen Lösung des Szintillators gemischt.

Bei dem Verfahren ist der Einfluss kosmischer Strahlung und weiterer Hintergrundstrahlung zu minimieren. Die Umsetzung zu Benzol erfolgt über die Bildung von Li₂C₂ auf erhitztem Lithium; diesem wird destilliertes Wasser zugesetzt, so dass Ethin entsteht (C₂H₂). Dieses Gas wird getrocknet, mit Phosphorsäure gereinigt und anschließend an einem Chromkatalysator zu Benzol umgesetzt.

Bei der direkten Absorption in Aminlösung muss der Kolben in Eis gekühlt werden. Der Verlust durch unvollständige Absorption kann durch Wiegen des Absorptionsmittels (vorher/nachher) berücksichtigt werden.

Übliche Zählzeiten im LSC-Gerät sind 6 - 24 Stunden. Ein Blindwert wird mit der Analyse von Carbonat fossilen Ursprungs ermittelt und über den gleichen Zeitraum gezählt. Als Nachweisgrenze des Zählers wird die geringste Radioaktivität angegeben, die sich statistisch vom Hintergrund unterscheiden lässt.

(EN ISO 1388:2013)

4.3.3 Beta-Ionisierung

Das Verfahren bestimmt den ¹⁴C-Gehalt indirekt durch Nachweis der beim radioaktiven Zerfall des ¹⁴C-Isotops auftretenden Emission von Beta-Partikeln. Der Nachweis erfolgt durch die Entladungsstromimpulse der Beta-Partikel, die zwischen Hochspannungselektroden in einem Proportionalgaszähler nachweisbar sind (vergleichbar dem Geiger-Müller-Zählrohr). Die gemessene Aktivität wird auf die Aktivität eines Referenzmaterials mit standardisiertem ¹⁴C-Gehalt bezogen.

Für dieses Verfahren muss die Probe als CO₂ vorliegen oder bei Probenahme in Waschflaschen über Säurezugabe in CO₂ umgewandelt werden. Elektronegative Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff, SO₂, Wasserdampf und Radon, müssen entfernt werden, da für die Genauigkeit des Ergebnisses die Reinheit des Gases entscheidend ist. Verunreinigungen führen dazu, dass ein Teil der Zerfallsprozesse nicht erkannt wird.

Die Probe muss über mehrere Tage in einem Niedrig-Aktivitätspegel-Zählsystem gezählt werden, um die gewünschte statistische Präzision sicherzustellen. Es wird eine Blindprobe mit gezählt und bei der Ergebnisberechnung abgezogen.

(EN ISO 1388:2013)

5 Quellenverzeichnis

17. BlmSchV (2013): Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen vom 2.5.2013. In: BGBl. I, S. 1021, 1044, 3754, 2013. <u>http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv 17 2013/gesamt.pdf</u>

ATV (1996): NOx- und N2O-Emissionen bei der Verbrennung von Klärschlämmen. Arbeitsbericht des ATV/BDE/VKS-Fachausschusses 3.3 "Trocknung, Verbrennung, Energieverwertung".

Basu, Prabir (2006): Combustion and Gasification in Fluidized Beds. Hg. v. Taylor & Francis Group. <u>http://uiccheme-groupa.wikispaces.com/file/view/Combustion+and+Gasification+in+Fluidized+Beds.pdf</u>

Beckmann, Michael (2011): Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen. und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Kosten und Energieverbrauch. Hg. v. Umweltbundesamt. TU Dresden. Dessau-Roßlau. <u>https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4196.pdf</u>

Beu, Johannes (2008): Emissionsminderungskonzepte für eine stationäre Wirbelschichtfeuerung kleiner Leistung. Dissertation. Universität Rostock. <u>http://d-nb.info/999858866/34</u>

Bonn, B.; Baumann, H.; Pelz, G.: Bildung und Abbau von N2O in Wirbelschichtfeuerungen, VGB-Konferenz, Forschung in der Kraftwerkstechnik, TB 231, 1-15 (1993). <u>https://www.tib.eu/de/suchen/id/tema%3ATEMAM93063128563</u>

BUWAL (1995): Handbuch Emissionsfaktoren für stationäre Quellen. Bern: Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft.

Collings, Michael E.; Mann, Michael D.; Young, Brian C. (1993): Effect of coal rank and circulating fluidized-bed operating parameters on nitrous oxide emissions. In: Energy Fuels 4 (7), S. 554–558.

Cuhls, Karsten; Clemens, Joachim (2012): Emissionen von Lachgas aus der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung. bmlfuw. gewitra. Wien. <u>https://www.bmlfuw.gv.at/dam/jcr:ca1ab2fc-76ef-4c98-8738-e1c42f83b330/Emissio-nen von Lachgas aus der MBA.pdf</u>

Desroches-Ducarne, E.; Dolignier, J.C.; Marty, E.; Martin, G.; Delfosse, L. (1998): Modelling of gaseous pollutants emissions in circulating fluidized bed combustion of municipal refuse. Fuel, 77, 13, 1399-1410, 1998. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00060-X

Dräger, Reimund; Vosteen, Bernhard W. (2004): Monoklärschlammverbrennung in Etagenöfen, Wirbelschichtöfen und Etagenwirblern. Hg. v. Reimund Dräger und Bernhard W. Vosteen. IED Industrieanlagen und Engineering GmbH, Vorsteen Consulting GmbH. München. http://www.vosteen-consulting.de/downloads/2004_02_Vosteen_Consulting_Klaerschlammverbrennung.pdf, zuletzt geprüft am 12.12.2016.

Edwards, R., Padella, M., Giuntoli, J., Koeble, R., O'Connell, A., Bulgheroni, C., Marelli, L. (2017): Definition of input data to assess GHG default emissions from biofuels in EU legislation, Version 1c, Joint Research Center (JRC), European Commission, Luxenburg, EUR28349 EN, ISSN 1831-9424. <u>http://doi.org/10.2790/658143</u>

EN ISO 13833 (2013): Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung des Verhältnisses von Kohlendioxid aus Biomasse (biogen) und aus fossilen Quellen - Probenahme und Bestimmung des radioaktiven Kohlenstoffs.

Gil, Stanisław: Fuel-N Conversion to NO, N2O and N2 During Coal Combustion (2014). In: Fossil Fuel and the Environment, Chapter 3, Khan, S. (Hrsg.), Silesian University of Technology, ISBN 978-953-51-0277-9. <u>http://cdn.intechopen.com/pdfs/32329.pdf</u>

Giuntoli, Jacopo; Agostini, Alessandro; Edwards, Robert; Marelli, Luisa: Solid and gaseous bioenergy pathways: input values and GHG emissions - Calculated according to the methodology set in COM(2010) 11 and SWD (2014) 259, Report EUR 26696 EN, Institute for Energy and Transport, Joint Research Centre, European Commission, Ispra (Italien), 2014. https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/Solid%20and%20gaseous%20bioenergy%20pathways.pdf

Grosso, Mario; Rigamonti, Lucia (2009): Experimental assessment of N2O emissions from waste incineration: the role of NOx control technology. Politecnico di Milano. Mailand. http://www.iswa.org/uploads/tx_iswaknowledgebase/3-311pa-per_long.pdf, zuletzt geprüft am 29.09.2014.

Guendehou, Sabin; Koch; Matthias; Hockstad, Leif; Pipatti, Riitta; Yamada, Masato (2006): Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Chapter 5: Incineration and Open Burning of Waste. Hayama (Japan): Institute for Global Environmental Strategies (IGES). Gustavsson, L.; Leckner, B.: Abatement of N2O emissions from circulating fluidized bed combustion through afterburning. Industrial and Engineering Chemistry Research, 34, 4, 1419-1427, ISSN 0888-5885 1995. Online verfügbar unter: <u>https://www.tib.eu/de/suchen/id/ceaba%3ACEAB1995479904</u>

Gutierrez, M.; Baxter, David; Hunter, Christopher; Svoboda, Karel (2005): Nitrous oxide (N2O) emissions from waste and biomass to energy plants. In: Waste Management & Research 23 (2), S. 133–147. DOI: 10.1177/0734242X05052803.

Hackl, A.; Vitovec, W. (1992): Bilanzierung von N2O-Emissionen aus pyrogenen Quellen. In: Chem.-Ing.-Tech., S. 851.

Harris, E.; Müller, B.; Kegel, R.; Emmenegger, L.; Mohn, J. (2005): Nitrous oxide and methane emissions and nitrous oxide isotopic composition from waste incineration in Switzerland. Waste Management, 35, 2015, 135-140. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.10.016

Harris, Eliza; Zeyer, Kerstin; Kegel, Rainer; Müller, Beat; Emmenegger, Lukas; Mohn, Joachim (2014): Nitrous oxide and methane emissions and nitrous oxide isotopic composition from waste incineration in Switzerland. In: Waste Management (35), S. 135–140, zuletzt geprüft am 15.08.2017.

Hayhurst, A.N.; Lawrence, A.D.: The Amounts of NOx and N2O Formed in a Fluidized Bed Combustor during the Burning of Coal Volatiles and also of Char, Combustion and Flame, 105, 3, 341-357, 1996. <u>http://dx.DOI.org/10.1016/0010-2180(95)00215-4</u>

Hoffmann, Gaston; Wünsch, Christoph; Schnapke, Antje; Schingnitz, Daniel; Janett Baumann, Janett; Brunn, Lilly et al. (2011): Nutzung der Potenziale des biogenen Anteils im Abfall zur Energieerzeugung. Im Auftrag des Umweltbundesamtes. Förderkennzeichen 3707 33 303. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau (Texte, 33).

Hunsinger, H.; Seifert, H. (2012) Primärmaßnahmen zur NOx-Minderung in Abfallverbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, 9, 573-590, TK Verlag, Neuruppin. <u>http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2012 eaa/2012 EaA 573 590 Hunsinger.pdf</u>

IPCC (2013): Climate Change 2013. The Physical Science Basis. Chapter 8: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. <u>http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/</u>

Jamsranjav, Baasansuren (2015): Waste Incineration. Technical Assessment of IPCC Inventory Guidelines - Results of Questionnaire Survey. Presentation on Side Event during UNFCCC SB42. Hg. v. UNFCCC-IPCC, Task Force on National Greenhouse Gas Inventories. Bonn.

Jamsranjav, Baasansuren (2017): 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Waste Sector. Africa Regional Workshop on the Building of Sustainable National Greenhouse Gas Inventory Management Systems, and the Use of the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. UNFCCC-IPCC, Task Force on National Greenhouse Gas Inventories. Swakopmund (Namibia).

Johnke, B. (2003): Abfallverbrennung - ein Beitrag zum Klimaschutz in Deutschland. In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.): Optimierungspotential der Abfallverbrennung. 307-316, TK Verlag, Neuruppin, 2003.

Johnke, Bernt (2003): Emissions from Waste Inineration. Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories. Intergovernmental Panel on Climate Change (UNFCCC-IPCC). <u>http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/bgp/5_3_Waste_Incineration.pdf</u>

Khan, A. A.; Jong, W. de; Jansens, P. J.; Spliethoff, H. (2008): Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. In: Fuel Processing Technology 90 (1), S. 21–50. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.07.012.

Koebel, Manfred (1994): Verfahren zum Herstellen von gasförmigem Ammoniak aus Harnstoff. Paul Scherrer Institut, ABB Management AG. <u>http://www.google.at/patents/EP0582022A1?cl=de</u>

Koger, Stefan (2009): Reaktionskinetische Untersuchungen zur Umwandlung stickstoffhaltiger Gaskomponenten unter Bedingungen der Abfallverbrennung. Dissertation. Universität Karlsruhe. KIT. <u>http://www.ksp.kit.edu/9783866445000</u>

Korhonen, S.; Fabritius, M.; Hoffren, H.: Methane and Nitrous oxide Emissions in the Finnish Energy Production, TECH-4615 Fortum (Finnland), 2001. <u>http://188.117.57.25/sites/default/files/non-co2-raportti.pdf</u>

Kramlich, J. C.; Cole, J. A.; McCarthy, J. M.; Lanier, W. S.; McSorley, J. A. (1989): Mechanism of nitrous oxide formation in coal flames. In: Energy and Fuels 77 (3-4), S. 375–384.

Kramlich, J. C.; Cole, J.A., McCarthy, J.M.; Lanier, W.S.; McSorley, J.A.: Mechanism of nitrous oxide formation in coal flames, Combustion and Flame, 70, 119, 1987. <u>https://doi.org/10.1016/0010-2180(89)90142-9</u>

Kremer, H.; Arthkamp, J.: The emissions of nitrous oxide from the combustion of different coals and their reduction by staged combustion. 6th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Åbo Akademi, Turku/Åbo (Finnland), 1994.

Linak, W.P.; Kramlich, J.C.: A review of nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems. Studies in Environmental Science, 72, 265-313, 1998. <u>https://doi.org/10.1016/S0166-1116(98)80017-4</u>

Lyngfelt, Anders; Amand, Lars-Erik; Karlsson, Maria; Leckner, Bo (1995): Reduction of N2O Emissions from fluidised Bed Combustion by Reversed Air Staging. In: The Institute of Energy's Second International Conference, S. 89–95.

Marb, Clemens; Przybilla, Ines; Hoeß, Berthold, Eva; Petra; Fripan, Janet; Kreibe, Siegfried et al. (2002): Restmüllanalysen - eine Grundlage eines nachhaltigen Stoffstrommanagements der Abfallwirtschaft. LfU Bayern. Augsburg.

Marban, Gregorio; Kafteijn, Freek; Moulljn, Jacob A. (1996): Fuel-Gas Injection to Reduce N2O Emissions from the Combustion of Coal in a Fluidized Bed. In: Combustion and Flame (107), S. 103–113.

Mineur, M.; Letzel, J. (2000): Auswirkungen betriebstechnischer Optimierungen auf die Emissionen bei der Verbrennung von Klärschlamm, VGB-Konferenz "Kraftwerk und Umwelt 2000", 04./05. April 2000. <u>http://www.verahamburg.de/VGB-Vortrag%20Umwelt%202000%20pdf.pdf</u>

Mineur/Roschek (2002): The behaviour of stationary fluidised bed upon the combustion of sewage sludge, VGB Power Tech, 82, 12, 84-87.

Murakami, Takahiro; Suzuki, Yoshizo; Nagasawa, Hidekazu; Yamamoto, Takafumi; Koseki, Takami; Hirose, Hitoshi; Okamoto, Seiichiro (2009): Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery. In: Fuel Processing Technology 90 (6), S. 778–783. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.03.003.

Muzio, L.J.; Teague, M.E.; Kramlich, J.C.; Cole, J.A.; McCarthy, J.M.; Lyon, R.K. (1989): Errors in grab sample measurements of N2O from combustion sources. Journal of the Air Pollution Control Association, 39, 3, 287-293. http://dx.doi.org/10.1080/08940630.1989.10466528

Nussbaumer, T.: Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. Energy & Fuels, 17, 1510-1521, 2003. <u>http://dx.doi.org/10.1021/ef030031q</u>

Nussbaumer, Thomas (2000): Holzenergie. Teil 1. Hg. v. Schweizer Baudokumentation. <u>http://www.verenum.ch/Publikatio-nen/Baudoc/1862601.pdf</u>

Nussbaumer, Thomas (2001): Holzenergie - Teil 3: Automatische Holzfeuerungen. In: Schweizer Baudokumentation.

Parravicini, Vanessa; Valkova, Tanya; Haslinger, Julia; Saracevic, Ernis; Winkelbauer, Andreas; Tauber, Joseph et al. (2015): Reduktionspotential bei den Lachgas-Emissionen aus Kläranlagen durch Optimierung des Betriebes. 1. Aufl. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Wien). Wien., zuletzt geprüft am 12.12.2016.

Ramke, Hans-Günter (2008): Plausibilitätskontrollen in der Analytik von Zuordnungsparametern fester Siedlungsabfälle. Fachgespräch Feststoffuntersuchung 2008. Neue Entwicklungen in der Abfall- und Altlastenuntersuchung. Hg. v. LA-NUV NRW. Hochschule Ostwestfalen-Lippe.

Regine Vogt (2012): Maßnahmenplan zur Umsetzung einer vorbildhaften klimafreundlichen Abfallentsorgung im Land Berlin. Endbericht für die Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Referat Abfallwirtschaft. Unter Mitarbeit von Ulrich Wiegel und Knud Ebert. ifeu - Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH.

Rentz, O.; Karl, U.; Peter, H.: Ermittlung und Evaluierung von Emissionsfaktoren für Feuerungsanlagen in Deutschland für die Jahre 1995, 2000 und 2010. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, FKZ 299 43 142, UBA-FB 000417, Karlsruhe. https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT%3A393273032

Richers, Ulf; Guenther, Vivien (2014): Erweiterte Überlegungen zur integrativen Vermeidung von Umweltauswirkungen am Beispiel der Stickoxidemissionen aus Abfallverbrennungsanlagen. KIT Scientific Reports, 7680, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe. <u>http://www.itas.kit.edu/pub/v/2014/rigu14a.pdf</u>

Sain, J.D. (2012): Methane (CH4) and nitrous oxide (N2O) emissions from biomass-fired boilers and recovery furnaces. Technical Bulletin No. 998, National Council for Air and Stream Improvement (NCASI), Newberry/Florida (USA). <u>http://www.ncasi.org/publications/Detail.aspx?id=3586</u>

Skutan, Stefan; Brunner, P. H. (2005): Stoffbilanzen mechanisch-biologischer Anlagen zur Behandlung von Restmüll (SEMBA). Hg. v. Bundesumweltministerium AT, Umweltbundesamt AT. TU Wien. Wien.

Statistisches Bundesamt (1990): Abfallwirtschaft. Sondergutachten September 1990. Stuttgart: Metzler-Poeschel.

Steiner, Christian Peter (1996): Thermische Verwertung von Abfallschlämmen in zirkulierender Wirbelschichtfeuerung unter Berücksichtigung des Einflusses der Aufgabe- und Bettkörnung. Dissertation, Zürich. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.

Steiner, Christian-Peter (1996): Thermische Verwertung von Abfallschlämmen in zirkulierender Wirbelschichtfeuerung unter Berücksichtigung des Einflusses der Aufgabe- und Bettkörnung, Dissertation 11888, ETH Zürich (Schweiz), 1996. <u>https://doi.org/10.3929/ethz-a-001687109</u> Stubenvoll, Josef; Böhmer, Siegmund; Szednyj, Ilona (2002): Stand der Technik bei Abfallverbrennungsanlagen. Hg. v. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft Wien. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft Wien. <u>http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/in-dustrie/pdfs/endversion_deutsch.pdf</u>

Sugihara, Eriko; Shimizu, Tadaaki (2012): Effects of Baffle plate in riser and reverse air staging conditions on combustion behavior in circulating fluidized bed combustor. Präsentation. Niigata University. <u>http://www.processeng.biz/iea-fbc.org/upload/65_5_Sugihara.pdf</u>

Svoboda, K.; Baxter, D.; Martinec, J. (2006): Nitrous Oxide Emissions from Waste Incineration. In: Chemical Papers 60 (1), S. 78–90. <u>http://link.springer.com/article/10.2478%2Fs11696-006-0016-x</u>

Tanikawa, N.; Toshitada, I.; Urano, K. (1995): Characteristics of continuous analyzers for nitrous oxide in flue gas from municipal incinerators. Science of The Total Environment, 175, 3, 189-198. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(95)04845-</u> <u>6</u>

The Institute of Energy (1995): The Institute of Energy's Second International Conference on COMBUSTION & Emissions Control.

UBA (2014): Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto- Protokoll 2014. Nationaler Inventarbericht zum Deutschen Treibhausgasinventar 1990 - 2012. Dessau-Roßlau. https://www.umweltbun-desamt.de/publikationen/berichterstattung-unter-der-klimarahmenkonvention.

UBA (2016): Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2016. Nationaler Inventarbericht zum Deutschen Treibhausgasinventar 1990 - 2014. Dessau-Roßlau. <u>https://www.umweltbun-desamt.de/publikationen/berichterstattung-unter-der-klimarahmenkonvention</u>

Verma, S. (2001): Parametric studies on N2O formation and destruction mechanisms. In: Energy Conversion and Management (43), S. 1737–1746.

Vitovec, Wolfgang (1999): Pyrogene N2O-Emissionen. Austrian Council of Climate Change (ACCC)-Workshop "N2O und das Kyoto-Ziel". Universität für Bodenkultur. Wien. http://www.accc.gv.at/pdf/no-vitovec.pdf, zuletzt geprüft am 14.08.2017.

Vogt, Regine; Fehrenbach, Horst (2012): Maßnahmenplan zur Umsetzung einer vorbildhaften klimafreundlichen Abfallentsorgung im Land Berlin. Endbericht für die Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Referat Abfallwirtschaft. Unter Mitarbeit von Ulrich Wiegel und Knud Ebert. ifeu - Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH. Heidelberg.

Vogt, Regine; Reinhardt, Joachim (2013): Stoffstrom-, Klimagas und Umweltbilanz 2012 für die Nutzung von Berliner Abfällen als Ressource. Unter Mitarbeit von Knud Ebert und Ulrich Wiegel. SenStadtUm, ICU. <u>http://www.stadtentwicklung.ber-lin.de/umwelt/abfall/entsorgung/de/bilanz_2012.shtml</u>

Vosteen, B. (2010): Messungen an stationärer Wirbelschichtfeuerung für kommunale Klärschlämme (unveröffentlicht).

Vosteen, B.; Itlartin, R.; Vehlow, J. (1992): Darstellung der Verbrennungsverfahren (Teil II) - Verfahren zur direkten Verbrennung der Auto-Shredderleichtfraktion. VDI-Tagung "Thermische Behandlung von Konsumgüter-Reststoffen am Beispiel der Altfahrzeugverwertung. <u>http://www.vosteen-consulting.de/downloads/1992_05_Vosteen_Car_Shredder_Waste.pdf</u>

Werther, J.: N2O emissions from the fluidised-bed combustion of sewage sludges. Fuel and Energy Abstracts 36, 5, 373, ISSN: 0140-6701 (1995). [15] https://doi.org/10.1016/0140-6701(95)92346-2 https://www.infona.pl/re-source/bwmeta1.element.elsevier-1bf3838f-731c-380a-8320-420a771a6560

Werther, J.; Ogada, T.: Sewage sludge combustion. Progress in Energy and Combustion Science, 25, 1, 55-116, 1999. http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1285(98)00020-3

Werther, J.; Ogada, T.; Philippek, C.: N2O emissions from the fluidised-bed combustion of sewage sludges. Journal of the Institute of Energy; 68, 475; 93-101, 1995. <u>https://www.tib.eu/de/suchen/id/ceaba%3ACEAB1995486410</u>

Wiechmann, Benjamin; Dienemann, Claudia; Kabbe, Christian; Brandt, Simone; Vogle, Ines; Roskosch, Andrea (2013): Klärschlammentsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. <u>https://www.umweltbundes-</u> <u>amt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/klaerschlammentsorgung in der bundesrepublik deutsch-</u> <u>land.pdf</u>

Winter, F.; Wartha, C.; Hofbauer, H. (1999): NO and N2O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat. In: Bioresource Technology 70 (1), S. 39–49. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00019-X.

Zhou, Hao; Huang, Yan; Mo, Guiyuan; Liao, Ziyu; Cen, Kefa (2013): Conversion of Fuel-N to N2O and NOx during Coal Combustion in Combustors of Different Scale. In: Chinese Journal of Chemical Engineering, 21 (9), S. 999–1006. http://DOI.org/10.1016/S1004-9541(13)60571-6

Anlage 1: Literaturquellen der Veröffentlichung Svoboda et al. (2006)

AEAT: Options to Reduce Nitrous Oxide Emissions (Final report), AEAT-4180: Issue 3, Produced for the European Commission DG XI (1998). [4] <u>http://ec.europa.eu/environment/enveco/climate_change/pdf/nitrous_oxide_emissions.pdf</u>

Amand, L. E., Miettinen-Westberg, H., Karlsson, M., Leckner, B., Luecke, K., Budinger, S., Hartge, E. U., Werther, J.: Co-combustion of dried sewage sludge and coal/wood in CFB — a search for factors influencing emissions. 16th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Reno, USA, May 13–16, 2001. [46]

Bahillo, A., Armesto, L., Cabanillas, A., Otero, J., NOx and N2O emissions during fluidized bed combustion of leather wastes. Proceedings of the 17th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Jacksonville, Florida, USA, May 18–21, 2003. [39]

Bates, J., Brand, C., Hill, N.: Economic evaluation of emissions reductions in the transport sector of the EU. Bottom-up analysis, AEA Technology Environment. Contribution to a Study for DG Environment (2001). [12] <u>http://europa.eu.int/comm/en-</u> <u>vironment/enveco/climate_change/transport_update.pdf</u>

Becker, K. H., Lörzer, J. C., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Jensen, T. E., and Wallington, T. J.: Contribution of vehicle exhaust to the global N2O budget. Chemosphere — Global Change Sci. 2, 387 (2000). [11] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S1465-9972(00)00017-9</u>

Beck-Friis, B., Smårs, S., Jönsson, H., and Kirchmann, H.,: SE—Structures and Environment: Gaseous Emissions of Carbon Dioxide, Ammonia and Nitrous Oxide from Organic Household Waste in a Compost Reactor under Different Temperature Regimes. Journal of Agricultural Engineering Research 78, 423 (2001). [17] <u>http://dx.doi.org/10.1006/jaer.2000.0662</u>

Boavida, D., Abelha, P., Gulyurtlu, I., and Cabrita, I.: Co-combustion of coal and non-recyclable paper and plastic waste in a fluidised bed reactor. Fuel 82, 1931 (2003). [48] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00151-0</u>

Bonte, J. L., Fritsky, K. J., Plinke, M. A., Wilken, M.: Catalytic destruction of PCDD/F in a fabric filter: experience at a municipal waste incinerator in Belgium. Waste Management 22, 4, 421-426 (2002). [78] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00025-9</u>

Brouwer, J., Heap, M. P., Pershing, D. W., and Smith, P. J.: A model for prediction of SNCR of NOx by ammonia, urea, and cyanuric acid with mixing limitations in the presence of CO. 26th International Symposium on Combustion, Naples, Italy, July 1996. [61]

Caton, J., Narney, J. K., Cariappa, H. C., Laster, W. R.: The selective non-catalytic reduction of nitric oxide using ammonia at up to 15% oxygen. Canadian Journal of Chemical Engineering 73, 3, 345-350 (1995). [59] <u>http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450730311</u>

Conesa, J. A., Fullana, A., and Font, R.: Thermal decomposition of meat and bone meal. J. Anal. Appl. Pyrolysis 70, 619 (2003). [38] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00044-5</u>

Cramer, H. and Frey, R., Der Von Roll 4D-Filter — Kombination von Katalysator, Filter und Trockensorption. BAT-und preisorientierte Dioxin/Gesamtemissionsminderungstechniken, VDI Seminar BW 43-59-11, München, 1999. [82] <u>https://www.unidue.de/imperia/md/content/luat/publikationen/1999-09_vdi-bat-muenchen.pdf</u>

Cramer, H. and Frey, R.: Entstaubung, Entstickung und Trockensorption in einem. Umweltmagazin 1/2, 48 (2001). [80] <u>https://www.uni-due.de/imperia/md/content/luat/publikationen/2001-12_4d-filter_cramer_vonroll_.pdf</u>

Desroches-Ducarne, E.; Marty, E.; Martin, G.; Delfosse, L.: Co-combustion of coal and municipal solid waste in a circulating fluidized bed. Fuel 77, 1311 (1998). [43] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00049-0</u>

Dong, Ch.; Jin, B.; Zhong, Z.; Lan, J.: Tests on co-firing of municipal solid waste and coal in a circulating fluidized bed. Energy Conversion and Management 43, 16, 2189-2199 (2002). [42] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00157-1</u>

Furrer, J., Deuber, H., Hunsinger, H., Kreisz, S., Linek, A., Seifert, H., Soehr, J., Ishikawa, R., Watanabe, K.: Balance of NH3 and behavior of polychlorinated dioxins and furans in the course of the selective non-catalytic reduction of nitric oxide at the TAMARA waste incineration plant. Waste Management 18, 6-8, 417-422 (1998). [62] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00125-1</u>

Gale, J., Sankovski, A., and Crook, L.: Abatement of emissions of other greenhouse gases. Nitrous Oxide. GHGT-5 Greenhouse Gas Control Technologies Conference, IEA GHG, 13–16 August 2000, Cairns, Australia. [2]

Goemans, M., Clarysse, P., Joannes, J., De Clercq, P., Lenaerts, S., Matthys, K., Boels, K.: Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation. Chemosphere 50, 489 (2003). [77] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00554-4</u>

He, Y., Inamori, Y., Motoyuki, M., Kong, H., Iwami, N., Sun, T.: Measurements of N2O and CH4 from the aerated composting of food waste. Sci. Total Environ. 254, 65 (2000). [16] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00439-3</u>

Hein, K. R. G.; Bemtgen, J. M.: EU clean coal technology - co-combustion of coal and biomass. Fuel Processing Technologies 54, 1-3, 159 (1998). [50] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00067-2</u>

Johnke, B.: Emissions from waste incineration. Background papers. IPPC Expert Meeting on Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories (2000). [25] <u>http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/bgp/5_3_Waste_Incineration.pdf</u>

Jones, J.; Ross, J. R. H.: The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gases. Catalysis Today 35, 1-2, 97-105 (1997). [76] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00148-4</u>

Kasuya, F., Glarborg, P., Johnsson, J. E., Dam-Johansen, K.: The thermal DeNOx process: Influence of partial pressures and temperature. Chem. Eng. Sci. 50, 1455 (1995). [60] <u>http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(95)00008-S</u>

Knöbig, T., Werther, J., Amand, L. E., and Leckner, B.: Comparison of large- and small-scale circulating fluidized bed combustors with respect to pollutant formation and reduction for different fuels. Fuel 77, 14, 1635 (1998). [54] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00092-1</u>

Koebel, M., Elsener, M., and Madia, G.: Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO2 at Low Temperatures. Industrial & Engineering Chemical Research 40, 52 (2001). [64] <u>http://dx.doi.org/10.1021/ie000551y</u>

Koebel, M., Madia, G., and Elsener, M.: Selective catalytic reduction of NO and NO2 at low temperatures, Catalysis Today, 73, 3-4, 239 (2002). [63] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00006-8</u>

Kramlich, J. C.; Linak, W. P.: Nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems. Prog. Energy Combust. Sci. 20, 149 (1994). [14] <u>http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285(94)90009-4</u>

Kroeze, C., Nitrous oxide (N2O) emissions inventory and options for control in the Netherlands. The National Institute of Public Health and Environmental Protection Bilthoven, Report Nr. 773001004, 1994. [1] <u>http://hdl.han-</u> <u>dle.net/10029/10521</u>

Lee, C. M., Lin, X. R., Lan, C. Y., Lo, S. C. L., Chan, G. Y. S. C.: Evaluation of Leachate Recirculation on Nitrous Oxide Production in the Likang Landfill, China. J. Environ. Qual. 31, 1502 (2002). [18] <u>http://dx.doi.org/10.2134/jeq2002.1502</u>

Liu, D. C.; Mi, T.; Shen, B. X.; Feng, B.; Winter, F.: Reducing N2O Emission by Co-Combustion of Coal and Biomass. Energy Fuels 16, 2, 525 (2002). [51] <u>http://dx.doi.org/10.1021/ef010108f</u>

Liu, D. Ch., Wang, J. H., Chen, H. P., Zhang, S. H., Huang, L., and Lu, J. D., Emission control of N2O by co-combustion of coal and biomass and narrow pulse corona discharge. 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Savannah, Georgia, USA, May 16–19, 1999. [47]

Ludwig, P.; Stamer, F.: Reduction in NOx emissions from an industrial sewage incineration plant by employing primary measures in a fluidized bed furnace. 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Savannah, Georgia, USA, May 16–19, 1999. [34]

Madia, G., Elsener, M., Koebel, M., Raimondi, F., Wokaun, A.: Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process. Appl. Catal., B 39, 181 (2002). [66] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00099-1</u>

Madia, G., Koebel, M., Elsener, M., Wokaun, A.: Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NOx with Various NO2 Fractions. Industrial & Engineering Chemical Research 41, 4008 (2002). [65] <u>http://dx.doi.org/10.1021/ie020054c</u>

Magoarou, P., Urban waste water in Europe, what about the sludge? Workshop on Problems around Sludge. (Langenkamp, H.; Marmo, L., Editors.) Stresa, Italy, 18–19. November 1999. [33]

Malkow, T.: Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. Waste Manage. 24, 53 (2004). [22] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00038-2</u>

Mogami, Y., Fritsky, K. J., Bucher, R., Kurtz, E., Wilken, M., Shono, K.: Experience in Batch and Continuous Municipal Waste Incinerators in Japan. 21st International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Gyeongju, Korea, September 9–14, 2001. [81]

Moritomi, H., Shimizu, T., Suzuki, Y., Ninomiya, Y., Naruse, I., Ono, N., and Harada, M., Measurements of N2O emission from commercial scale and bench-scale coal-fired fluidized bed combustors. 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Savannah, Georgia, USA, May 16–19, 1999. [32]

Mosier, A.; Kroeze, C.: Potential impact on the global atmospheric N2O budget of the increased nitrogen input required to meet future global food demands. Chemosphere — Global Change Science 2, 3-4, 465 (2000). [7] http://dx.doi.org/10.1016/S1465-9972(00)00039-8 Nottrodt, A., Wandschneider, J., Gutjahr, M., Chibiorz, J.: Technical Requirements and General Recommendations for the Disposal of Meat and Bone Meal and Tallow. Umweltbundesamt, UFOPLAN-Ref. No. 20033336 (2001). [56] <u>http://www.um-weltdaten.de/down-e/meal.pdf</u>

Nussbaumer, T.: Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. Energy Fuel 17, 1510 (2003). [31] <u>http://dx.doi.org/10.1021/ef030031q</u>

Odaka, M., Koike, N., Suzuki, H.: Influence of catalyst deactivation on N2O emissions from automobiles. Chemosphere – Global Change Sci. 2, 413 (2000). [13] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S1465-9972(00)00042-8</u>

Olivier, J. G. J., Bouwman, A. F., Van der Hoek, K. W., Berdowski, J. J. M., Global air emission inventories for anthropogenic sources of NOx, NH3 and N2O in 1990. Environmental Pollution, 102, S1, 135 (1998). [3] http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(98)80026-2

Olivier, J. G. J.; Bouwman, A. F., Berdowski, J. J. M., Veldt, C., Bloss, J. P. J., Visschedijk, A. J. H., van der Mass, C. W. M., Zandveld, P. Y. J.: Sectoral emission inventories of greenhouse gases for 1990 on a per country basis as well as on 1°×1°. Environmental Science & Policy 2, 3, 241 (1999). [6] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S1462-9011(99)00027-1</u>

Olofson, G., Wang, W., Ye, Z., Bjerle, I., and Anderson A.: Repressing NOx and N2O Emissions in a Fluidized Bed Biomass Combustor. Energy and Fuels 16, 4, 915-919 (2002). [26] <u>http://dx.doi.org/10.1021/ef0102768</u>

Orthofer, R.; Knoflacher, H. M.; Zueger, J.: Nitrous oxide emissions in Austria. Energy Conversion Manage. 37, 6-8, 1309 (1996). [5] <u>http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904(95)00338-X</u>

Patumsawad, S.; Cliffe, K. R.: Experimental study on fluidised bed combustion of high moisture municipal solid waste. Energy Conversion Management 43, 17, 2329-2340 (2002). [19] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00179-0</u>

Pels, J. R. and Verhaak, J. F. M., Selective catalytic reduction of N2O with hydrocarbons using a SO2 resistant Fe/zeolite catalyst. Non-CO2 Greenhouse Gases, Scientific Understanding, Control and Implementation. (J. van Ham et al., Editors.) 359– 364. Kluwer Academic Publishers, Duivendrecht (Niederlande), 2000. [73] <u>https://doi.org/10.1007/978-94-015-9343-</u> <u>4_57</u>

Philippek, C.; Werther, J.: Co-combustion of wet sewage sludge in a coal-fired circulating fluidised-bed combustor. Journal of the Institute of Energy 70, 485, 141-150, ISSN 0144-2600 (1997). [57] <u>http://cat.inist.fr/?aModele=af-ficheN&cpsidt=2223240</u>

Qi, G.; Yang, R. T., Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH3 over MnOx–CeO2 catalyst. J. Catal. 217, 434 (2003). [70] <u>https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00081-2</u>

Qi, G.; Yang, R. T.: Catalytic Reduction of NO with NH3 over Carbons Impregnated with Cu and Fe. Environment Science and Technology, 11, 35, 2369–2374 (2001). [69] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00100-0</u>

Qwaak, P., Knoef, H., Srassen, H., Energy from Biomass. A review of combustion and gasification technologies. World Bank technical paper No. 422, Energy Series, Washington D.C., 1999. [29] <u>http://documents.worldbank.org/cu-rated/en/936651468740985551/pdf/multi-page.pdf</u>

Ruth, L. A.: Energy from municipal solid waste: A comparison with coal combustion technology. Progress in Energy and Combustion Science 24, 6, 545 (1998). [20] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1285(98)00011-2</u>

Sänger, M., Werther, J., Ogada, T.: NOx and N2O emission characteristics from fluidised bed combustion of semi-dried municipal sewage sludge. Fuel 80, 167 (2001). [35] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00093-4</u>

Schaub, G., Unruh, D., Wang, J., Turek, T.: Kinetic analysis of selective catalytic NOx reduction (SCR) in a catalytic filter. Chem. Eng. Process. 42, 365 (2003). [79] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00056-9</u>

Schay, Z., Gucsi, L., Beck, A., Nagy, I., DeNOx reactions on Cu-zeolites: Decomposition of NO, N2O and SCR of NO by C3H8 and CH4 on Cu-ZSM-5 and Cu-AITS-1 catalysts. Catalysis Today 75, 1-4, 393 (2002). [74] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00088-3</u>

Shen, B. X.; Mi, T.; Liu, D. C.; Feng, B.; Yao, Q.; Winter, F.: N2O emission under fluidized bed combustion condition, Fuel Processing Technology 84, 1-1, 12 (2003). [49] <u>https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00104-2</u>

Skiba, U.; Smith, K. A.: The control of nitrous oxide emissions from agricultural and natural soils. Chemosphere — Global Change Science 2, 3-4, 379 (2000). [8] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S1465-9972(00)00016-7</u>

Spliethoff, H.; Hein, K. R. G.: Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces. Fuel Process. Technol. 54, 1-3, 189-205 (1998). [44] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00069-6</u>

Stoehr, J., Bechtler, R., Furrer, J., Seifert, H.: Influence of disturbances in municipal waste incineration plants on catalytic converters, Waste Management 18, 6-8, 411 (1998). [75] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00144-5</u>

Suarez, S., Jung, S. M., Avila, P., Grange, P., Blanco, J.: Influence of NH3 and NO oxidation on the SCR reaction mechanism on copper/nickel and vanadium oxide catalysts supported on alumina and titania. Catalysis Today 75, 1-4, 331 (2002). [67] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00055-X</u>

Suksankraisorn, K.; Patumsawad, S.; Funtammasan, B.: Combustion studies of high moisture content waste in a fluidised bed. Waste Management 23, 5 433 (2003). [52] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00060-6</u>

Svärd, S. H., Kullendorff, A., Virta, L., Backman, S., Tilly, H.-A., Sterngård, E., Co-combustion of animal waste in fluidized bed boilers — Operating experiences and emissions data. 17th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Jacksonville, Florida, USA, May 18–21, 2003. [40]

Svoboda, K.; Čermák, J.; Hartman, M.: Chemistry and Emissions of Nitrogen Oxides (NO, NO2, N2O) in Combustion of Solid Fuels II. Heterogeneous Reactions — N2O. Chem. Pap. 54, 118 (2000). [10] <u>https://www.chempap.org/file_ac-</u> <u>cess.php?file=542a118.pdf</u>

Svoboda, K.; Hartman, M.; Veselý, V.: Nitrous-oxide Emissions in Combustion of Coal Possibilities of Their Reduction and Relation to Emissions of Other Gaseous-Pollutants. Chemické Listy 88, 1, 13 (1994). [27]

Svoboda, K.; Pohořelý, M.; Hartman, M.: Effects of Operating Conditions and Dusty Fuel on the NOx, N2O, and CO Emissions in PFB Co-combustion of Coal and Wood. Energy Fuels 17, 1091 (2003). [53] <u>http://dx.doi.org/10.1021/ef020224y</u>

Tanikawa, N.; Mori, M., Discharge characteristics of nitrous oxide in waste incineration plants (in Japan). Tokyo-to Seiso Kenkyosho Kenkyu Hokoku, p. 157–159 (1997). [23]

Tanikawa, N., Toshitada, I., Urano, K.: Characteristics of continuous analyzers for nitrous oxide in flue gas from municipal incinerators. Sci. Total Environ. 175, 189 (1995). [24] <u>http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(95)04845-6</u>

Teng, H., Hsu, L. Y., Lay, Y. Ch.: Catalytic Reduction of NO with NH3 over Carbons Impregnated with Cu and Fe Environ. Science and Technology 35, 2369 (2001). [71] <u>http://dx.doi.org/10.1021/es001674c</u>

Tsujimoto, Y., Watanabe, N., Inoue, S.: Effect of reductive NOx abatement techniques on N2O emission at municipal solid waste incineration plants. Annual Report of Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences 61, 22 (1999). [28]

Tzimas, E.; Peteves, S. D., NOx and dioxin emissions from waste incineration plants. Energy technology observatory, Institute for Energy, EUR 20114 EN (2002). [58]

Udron, L.; Hackel, M.; Turek, T., Catalysis of reduction and oxidation reactions for application in gas particle filters. 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures, Morgantown, USA, September 2002. [68]

Van den Brink, R. W.; Booneveld, S.; Verhaak, M. J. F. M.; de Bruijn, F. A.: Selective catalytic reduction of N2O and NOx in a single reactor in the nitric acid industry. Catalysis Today 75, 1-4, 227 (2002). [72] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00073-1</u>

Werther, J.; Ogada, T.; Philippek, C.: N2O emissions from the fluidised-bed combustion of sewage sludges. Journal of the Institute of Energy 68, 475, 93-101, ISSN 0144-2600 (1995). [37] <u>http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=3590526</u>

Werther, J.; Sänger, M.; Hartge, E. U.; Ogada, T.; Siagi, Z.: Combustion of agricultural residues. Progress in Energy and Combustion Science 26, 1, 1-27 (2000). [45] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1285(99)00005-2</u>

Werther, J.: N2O emissions from the fluidised-bed combustion of sewage sludges. Fuel and Energy Abstracts 36, 5, 373, ISSN: 0140-6701 (1995). [15] <u>https://doi.org/10.1016/0140-6701(95)92346-2 https://www.infona.pl/re-source/bwmeta1.element.elsevier-1bf3838f-731c-380a-8320-420a771a6560</u>

Werther, J.; Ogada, T.: Sewage sludge combustion. Progress in Energy and Combustion 25, 1, 55-116 (1999). [36] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1285(98)00020-3</u>

Williams, P., Incineration of municipal waste with energy recovery. In: Incineration of Municipal Waste. Department of Fuel and Energy, University of Leeds, 2000. [21]

Winter, F.; Wartha, C.; Hofbauer, H.: NO and N2O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat. Bioresource Technology 70, 1, 39-49 (1999). [30] <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00019-X</u>

Wojtowicz, M. A.; Pels, J. R.; Moulijn, J. A.: N2O emission control in coal combustion. Fuel 73, 9, 1416 (1994). [9] http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(94)90056-6

Zevenhoven, R., Axelsen, E. P., Kilpinen, P., and Huppa, M., Nitrogen oxides from nitrogen-containing waste fuels at FBC conditions — Part 1. 39th IEA FBC Meeting, Madrid, Spain, 22–24 November 1999. [41]

Zhong, Z., Jin, B., Lan, J., Dong, Ch., and Zhou, H., Experimental study of municipal solid waste (MSW) incineration and its flue gas purification. 17th Intern. Conference on Fluidized Bed Combustion, Jacksonville (USA), Mai 18–21, 2003. [55]

Anlage 2: Weitere Literatur der 1990er Jahre zur N₂O-Bildung in der Wirbelschichtfeuerung (nicht abfallspezifisch)

Aho, M.J.; Paakkinen, K.M.; Pirkonen, P.M.; Kilpinen, P.; Hupa, M.: The effects of pressure, oxygen partial pressure, and temperature on the formation of N2O, NO, and NO2 from pulverized coal. Combustion and Flame 102, 3, 387-400, ISSN 0010-2180, 1995. Online verfügbar unter: <u>https://www.tib.eu/de/suchen/id/ceaba%3ACEAB1996512191/</u>

Abstract TIB: An einem 'Pressurized Entrained-Flow Reactor', der bis zu Drücken von 20 bar, Temperaturen von 1400 C und Gasdurchsätzen von 50 m³/h betrieben werden kann und dessen keramisches Rohr 60 mm Innendurchmesser und 2 m Länge aufweist, wurden systematische experimentelle Untersuchungen zur Stickstoffoxid-(NO-), Stickstoffdioxid(NO2-) und Distickstoffoxid-(N2O-)Bildung bei der Verbrennung von gasreicher, staubförmiger Kohle (polnische Gaskohle; 31,5% Flüchtige) durchgeführt. Der in wesentlichen technischen Einzelheiten leider nicht näher offengelegte Reaktor arbeitet mit einer kopfseitig angeordneten, konischen Mischdüse, die einen elektrisch auf maximal 1400 C vorgeheizten, 0 bis 20% Sauerstoff enthaltenden Luft/N2-Strom mit einem kalten Kohlestaub/N2-Strom in lt. Verfasserangabe 10 ms vermischt und zum Reaktionsrohreintritt führt. Die resultierende Partikelaufheizrate wird zu 10**5 K/s angegeben. Das vertikal abwärts durchströmte Reaktionsrohr (Verweilzeit 4 s) ist begleitbeheizt, um einen näherungsweise isothermen Reaktionsablauf sicherzustellen. Durch ein vom Fußende eingeführtes und längs der Reaktionsachse verschiebliches, gekühltes Sondenrohr können Gas- und Feststoffproben an beliebigen Längspositionen des Reaktionsrohres entnommen werden. Seitlich angeordnete Fenster erlauben visuelle/photographische Beobachtungen und Messungen. - Ein wesentlicher Teil der Experimente, über die berichtet wird, erfolgte im Hinblick auf die Druck-Wirbelschichtverbrennung im Temperaturbereich 800 bis 950 C; es wurden jedoch auch Versuche bei Temperaturen von 1000 bis 1300 C gefahren. Die Ergebnisse zeigen, dass erhöhter Druck sowohl in den für Wirbelschicht- als auch für Staubfeuerungen relevanten Temperaturbereichen die NO-Bildung aus Brennstoff-N erheblich vermindert; ebenfalls wird die N2O-Bildung abgesenkt, sofern der O2-Partialdruck hinreichend hoch ist. Aus der parallel zu den Experimenten mit Gasphasen-Reaktionsmechanismen aus der Literatur für die Temperatur 850 C und mit HCN als angenommener Brennstoff-N-Spezies durchgeführten reaktionskinetischen Simulationsrechnung folgt die wohlbekannte Aussage, dass das Konzentrationsniveau der Radikale O, H, OH (zugunsten des Radikals HO2) durch den erhöhten Druck stark absinkt; da diese die Schlüsselradikale der NO-Bildung aus Brennstoff-N über NHi-Radikale als Vorläufer sind, vermindert erhöhter Druck letztlich die NO-Bildung, wie die Experimente bestätigen. - Die nach der reaktionskinetischen Rechnung durch erhöhten Druck begünstigte NO2-Bildung wird durch die Experimente tendenziell, jedoch nicht qualitativ bestätigt. Weiterhin sollte reaktionskinetisch die HCN-Oxidationsrate bei erhöhtem Druck niedriger sein. Hinsichtlich der Kohlenstaub-Druckverbrennung - typischerweise bei Temperaturen um 1200 bis 1400 C - zeigen die Versuche, dass bei niedrigem Restsauerstoff die NO-Bildung aus Brennstoff-N äußerst gering ist, und N2O sowie NO2 (im Gegensatz zur Wirbelschichtverbrennung bei rd. 850 C) praktisch nicht entstehen.

Amand, L.-E.; Leckner, B.; Dam-Johansen, K.: Influence of SO2 on the NO/N2O chemistry in fluidized bed combustion. Pt. I: Full-scale experiments. Fuel 72, 4, 557-564, 1993. https://www.tib.eu/de/suchen/id/ceaba%3ACEAB1993423959

Abstract TIB: An der Chalmers-Universität in Göteborg, Schweden, wurden an einer zirkulierenden Wirbelschicht Versuche zum Einfluss des Schwefeldioxids und der Entschwefelung auf die sonstigen Emissionen, wie CO, NO und N2O, gemacht. Bei der Versuchsanlage handelt es sich um eine zirkulierende Wirbelschichtfeuerung mit einer Bauhöhe von 13,5 m bei einer Querschnittsfläche von 2,9 m², also um eine Feuerungsanlage im technischen Maßstab. Bei den durchgeführten Versuchen wurde einmal bei dem Einsatz schwefelreicher Steinkohle die Zudosierung von Kalk variiert, andererseits wurde bei der Verbrennung einer schwefelarmen Kohle durch Zudosierung von Schwefeldioxid die SO2-Rauchgaskonzentration künstlich angehoben. Es wurde beobachtet, dass es eine Wechselwirkung zwischen der SO2-Konzentration und den Stickoxid-Werten gibt. Eine Anhebung der SO2-Werte führte zu einer Absenkung der NO-Konzentration. Scheinbar handelt es sich hierbei um homogene Gasphasenreaktionen. Weiter führt eine hohe CaO-Konzentration im Bett zu einem deutlichen Ansteigen der NO-Werte. Dies scheint auf heterogene Gas/Feststoff-Reaktionen zu deuten. Zusätzlich wurde beobachtet, das die NO- und N2O-Konzentrationen miteinander verknüpft sind. Ein Anstieg der NO-Werte führt zu einem N2O-Abbau. Unerwartet war, dass durch die künstliche Anhebung der SO2-Konzentration auch die CO-Werte zunahmen. Ein Erklärungsansatz konnte zu diesem Phänomen nicht geboten werden. Wie die Wissenschaftler selber einräumen, können die durchgeführten Messungen nur einen Anhalt bieten, da Kinetikuntersuchungen an Großanlagen zu aufwendig sind. Deshalb wurden in einer zweiten Messreihe die gefundenen Effekte in zwei Kinetikreaktoren eingehend untersucht.

Amand, L.-E.; Leckner, B.: Reduction of N2O in a circulating fluidized-bed combustor. Fuel, 73, 9, 1389-1397, ISSN 0016-2361, 1994. Online verfügbar unter: <u>https://www.tib.eu/de/suchen/id/ceaba%3ACEAB1994451162</u>

Abstract TIB: Im Gegensatz zu den herkömmlichen Feuerungsverfahren, wie Staub- oder Schmelzkammerfeuerung, emittieren Kraftwerke mit zirkulierender Wirbelschicht (ZWS-Kraftwerke) merkliche Konzentrationen an Stickstoffdioxid (N2O). Wie die N2O-Bildung in diesem Kraftwerkstyp abläuft, ist heutzutage erst in Ansätzen bekannt. - Deshalb düsten die Verfasser (schwedische Wissenschaftler) in einem Kraftwerkskessel mit zirkulierender Wirbelschicht N2O entweder in die Primärluft oder in verschiedenen Höhen über dem Luftverteilerboden ein. Ziel war es, den N2O-Abbau über der Brennkammerhöhe zu untersuchen. Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Brennstoffen - Kohle, Koks und Holz - durchgeführt. Zum tieferen Verständnis der ablaufenden Reaktionen berechneten sie den N2O-Abbau an Hand eines einfachen eindimensionalen Rechenmodells. Als Reaktionspartner nahmen sie die in der Brennkammer vorhandenen Gase, Aschen und reagierenden Brennstoffe an. Kinetische Daten wurden aus der Literatur übernommen. Durch einen Vergleich zwischen den Rechnungen und Messungen konnten die Verfasser weitere Schlüsse über den Reaktionsablauf der N2O-Bildung und -Reduktion ableiten. Allerdings meinen sie, dass die kinetischen Daten zur Berechnung der N2O-Emission aus ZWS-Feuerungen noch nicht verlässlich genug sind.

Bonn, B.; Baumann, H.; Pelz, G.: Bildung und Abbau von N2O in Wirbelschichtfeuerungen, VGB-Konferenz, Forschung in der Kraftwerkstechnik, TB 231, 1-15, 1993. Online verfügbar unter: <u>https://www.tib.eu/de/su-chen/id/tema%3ATEMAM93063128563</u>

Abstract TIB: Zum Studium der Reaktionsmechanismen, die der Bildung und dem Abbau von N2O zugrunde liegen, wurden die Emissionen einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungsanlage mit einer thermischen Leistung kleiner als 200 MW unter verschiedenen Betriebsbedingungen gemessen. Variiert wurden die Mengen an zudosiertem Kalk, das Verhältnis von Primär- zu Sekundärluft sowie die Last und die Kohlenart. Unter Vollastbedingungen waren die N2O-Emissionen dieser ZAWSF sehr gering. Eine Lastabsenkung auf etwa 60 % der Volllast führte zu einem Anstieg der N2O-Emissionen von 20 vpm auf bis zu 180 vpm (bezogen auf 7 % O2 im trockenen Rauchgas). Es stellt sich heraus, dass die während der Lastabsenkung gemessenen N2O Konzentrationen nicht direkt mit der Wirbelschichttemperatur korreliert werden können, sondern von der höchsten Temperatur im System abhängen. Die thermische Zersetzung beziehungsweise Reduktion von N2O wurde in einem Festbettreaktor bei Temperaturen zwischen 1073 und 1223 K untersucht. Verschiedene Feststoffproben, die aus der oben erwähnten ZAWSF stammen, wurden bezüglich ihrer katalytischen Aktivität bei der N2O-Zersetzung getestet. Es zeigte sich, dass im untersuchten Temperaturbereich thermische Zersetzung des N2O, die durch Feststoffoberflächen katalysiert werden kann, in erheblichem Maße stattfinden. An Kohlenstoff wird N2O außerdem auch chemisch reduziert. So nimmt die Aktivität von Zyklonasche mit sinkendem Kohlenstoffgehalt ab. Gleichzeitig steigt die Aktivierungsenergie für die N2-Zersetzung an.

Braun, A.; Renz, U.; Drischel, J.; Köser, H.J.K.: N2O- und NOx-Emissionen einer Wirbelschichtfeuerung. VGB-Konferenz "Wirbelschichtsysteme 1990", Essen, 1990.

Braun, A.; Bu, C.; Renz, U.; Drischel, J.; Köser, H.J.K.: Emission of NO and N2O from a 4 MW fluidized bed combustor with NO reduction. International Conference on Fluidized Bed Combustion, Bd. 2, Montreal (Kanada), 1991.

De Soete, G.: Nitrous oxide from combustion and industry: chemistry, emissions, and control. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 48, 4, 413-45, ISSN 0020-22741, 1993. Online verfügbar unter: <u>https://www.tib.eu/en/search/id/ceaba%3ACEAB1994464430</u>

Abstract TIB: A review with 98 references. Nitrous oxide chemistry related to fossil fuel combustion and other industrial sources are examined as a background to the understanding of emission factors. Average nitrous oxide emission factors from combustion and other industrial sources are discussed and guidelines are given on appropriate control technology. Comments and criticisms on the 1991 OECD/IPCC Report are formulated and presented.

Pfeifer, Frank: Bestimmung der Emissionen klimarelevanter und flüchtiger organischer Spurengase aus Öl- und Gasfeuerungen kleiner Leistung, Dissertation, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, ISBN 3-928123-46-7, 2001. <u>http://elib.uni-stuttgart.de/bitstream/11682/1567/1/Dissertation_Frank_Pfeiffer.pdf</u>

Gustavsson, L.; Leckner, B.: Abatement of N2O emissions from circulating fluidized bed combustion through afterburning. Industrial and Engineering Chemistry Research, 34, 4, 1419-1427, ISSN 0888-5885 1995. Online verfügbar unter: <u>https://www.tib.eu/de/suchen/id/ceaba%3ACEAB1995479904</u>

Abstract TIB: Wirbelschichtfeuerungen weisen im Vergleich zu anderen Feuerungssystemen relativ hohe N2O-Emissionen (50 bis 150 ppm) auf. Das Spurengas N2O (Lachgas) ist problematisch, weil es den Treibhauseffekt in der Biosphäre verstärkt und in der Troposphäre den Ozonabbau beschleunigt. - Eine Methode, die Emissionen von N2O zu verringern, ist durch eine gezielte Nachverbrennung mit einem Sekundärbrennstoff außerhalb der Wirbelschichtbrennkammer gegeben. Hierzu wurden unter Variation verschiedener Parameter Untersuchungen durchgeführt, bei denen auch der Einfluss der Nachverbrennung auf die Schadgase NO und CO sowie auf die Trockenadditiventschwefelung ermittelt wurde. Die Experimente wurden in einer zirkulierenden Wirbelschicht mit einer thermischen Leistung von 12 MW durchgeführt. Da die Anlage mit keiner Nachbrennkammer ausgerüstet war, wurden die Sekundärbrennstoffe in die Zuführung zum Zyklon eingebracht. Für die Untersuchungen wurden die Art und die Menge des Sekundärbrennstoffes, die Sauerstoffkonzentration des Rauchgases und die Betttemperatur der Wirbelschichtbrennkammer variiert. Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass die N2O-Reduktion in erster Linie eine Funktion der Gastemperatur in der Nachbrennkammer - hier Zyklon - ist. Die Temperatur im Zyklon wurde durch die Variation der Brennstoffmenge verändert. Ab Temperaturen von 950 C sinken die N2O-Konzentrationen auf vernachlässigbare Werte ab. Die Art des Brennstoffes hat keinen Einfluss auf die Effektivität der Nachverbrennung. Die Luftzahl in der Nachbrennkammer - bestimmt durch die Sauerstoffkonzentration des Rauchgases - beeinflusst die N2O-Reduktion. So führt ein geringerer Luftüberschuss zu niedrigeren N2O-Emissionen. Höhere Betttemperaturen in der Wirbelschichtbrennkammer beeinflussen den N2O-Abbau nur unwesentlich. - Auf die CO- und NO-Emissionen wirkt sich die Nachverbrennung ebenfalls positiv aus. Die SO2-Konzentrationen bleiben unverändert, solange der Sekundärbrennstoff schwefelarm ist.

Hayhurst, A.N.; Lawrence, A.D.: The Amounts of NOx and N2O Formed in a Fluidized Bed Combustor during the Burning of Coal Volatiles and also of Char, Combustion and Flame, 105, 3, 341-357, 1996. <u>http://dx.DOI.org/10.1016/0010-2180(95)00215-4</u>

Abstract: Three quite different coals were burned batchwise in electrically heated beds of sand fluidized with O2 and N2 at either 800 or 900°C. The coal was injected into the bed either as a single piece (1 or 2 cm in size) or as 1.0 g batches of smaller particles (either 1.4-1.7 or 2.0-2.4 mm in diameter). The concentrations of NOx (i.e., [NO] + [NO2]), N2O, CO, and CO2 in the off-gases were measured as functions of time whilst the coal was burning. It proved relatively easy to separate the emission of any one of these gases into that from the initial, devolatilization stage of combustion and that from the subsequent burning of the char. The first stage of coal combustion, when the volatile matter burns, turns out to be very important. For a low rank coal, 70%–90% of all the N2O produced appears while the coal is undergoing devolatilization. The fraction drops to 40% for a coal with a low volatile content. The figures for NOx emissions range from 55% of the NOx arising from the volatiles in a low rank coal to 25% for a coal of high rank. In general, the effects of bed temperature and coal size were much less important than a coal's volatile content. Interestingly, changing the bed temperature altered the ratio [N2O][NOX] in the off-gases and not the total quantity of oxides of nitrogen emitted. Lower concentrations of O2 resulted in slightly less N2O and NOx being produced. The rates of production of NOx and N2O during combustion of the volatiles were found to be proportional to one another. This seems to derive from a lack of mixing of the volatiles. The fact that large (> 1 cm) coal particles float on top of a fluidized bed during devolatilization is important and, e.g., can result in large particles producing less NOx and N2O during devolatilization than tiny particles. The observations made during devolatilization conform to effectively all the fuel-nitrogen in the volatile matter being converted to HCN. Nitric oxide is then produced most probably heterogeneously on the sand from CN radicals, which alternatively can yield NCO radicals. N2O is generated during devolatilization by the reaction NCO + NO \rightarrow N2O + CO occurring, probably in the gas phase. As for the burning of char in a fluidized bed, the particle size (> 1 mm) here is large enough for there to be control by mass transfer of oxygen to a particle. Oxidation is thus confined to the exterior of the char. It appears that CO, from burning char, is important, together with reaction between NO and solid carbon, in converting NO to N2. This is why the yield of NO from char-N is less than that from volatile-N.

The Amounts of NOx and N2O Formed in a Fluidized Bed Combustor during the Burning of Coal Volatiles and also of Char. Available from: https://www.researchgate.net/publication/245156903_The_Amounts_of_NOx_and_N2O_Formed_in_a_Fluidized_Bed_Combustor_during_the_Burning_of_Coal_Volatiles_and_also_of_Char [accessed Aug 22, 2017].

Johnsson, J. E.: Formation and Reduction of Nitrogen Oxides in Fluidized-bed Combustion. FUEL, 73, 9, 1398-1415, 1994. Online verfügbar unter: <u>https://www.tib.eu/de/suchen/id/ceaba%3ACEAB1994451160</u>

Abstract TIB: Es wird ein umfassender Überblick über die Bildungs- und Reduktionsmechanismen der NO- und N2O-Bildung bei der Kohleverbrennung in Wirbelschichten gegeben. Die Fragen, aus welchen Ausgangssubstanzen sich die Schadstoffe bilden und über welche Zwischenprodukte sich diese Substanzen zu NO und N2O umwandeln, wird anhand einer gut ausgearbeiteten Literaturrecherche beantwortet. Weiter werden Reduktionsmechanismen des NO- und N2O-Abbaus anhand von Literaturstellen aufgeführt. - Im abschließenden Teil der Arbeit wird ein Vergleich zwischen den NOx- und N2O-Emissionen aus Wirbelschichtfeuerungen mit den aufgeführten Modellen durchgeführt.

Klein, M. R.; Kubisa, R.: N2O-Freisetzung bei Verbrennungsprozessen sowie N2O-Reduzierung unter Einsatz von Spezialtechniken. VDI Bildungswerk. Seminar 43-59-06. "Dioxin- und Gesamtemissionsminderungstechniken". München, 15.-16. September 1994.

Klein, M.R.; Rotzoll, G.: Basic investigations into NO- and N2O formation in coal and coke grain burning in fluidized bed boilers. VGB Kraftwerkstechik 74, 12, 1072-1080, 1994. Online verfügbar unter: <u>https://www.tib.eu/de/suchen/id/ce-aba%3ACEAB1995479205</u>

Die NO- und N2O-Bildung bei der Verbrennung von Kohle in Wirbelschichten ist ein sehr komplexer Vorgang, der z. Z. noch nicht vollständig verstanden worden ist. Um ein weiteres Verständnis der N2O- und NO-Bildung bei der Kohleverbrennung zu erhalten, haben die Verf. die Umwandlungsraten des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs zu NO bzw. N2O bestimmt. Dazu haben sie Kohle- und Koksproben in Batch-Versuchen in einem Laborreaktor verbrannt und die freigesetzte Stickoxid-menge gemessen. Es zeigte sich, dass große Anteile des in der Kohle vorhandenen Stickstoffs direkt als Stickoxide freige-setzt werden. Bei der untersuchten Anthrazitkohle lag der umgewandelte Anteil bei 60 bis 70%, während er bei den Koksen 40 bis 50% erreichte. Es wurde grundsätzlich weniger N2O freigestellt als NO. So wurden nur 5 bis 25% des Brennstoff-stickstoffs zu N2O umgewandelt, während der umgewandelte Anteil zu NO 25 bis 45% erreichte. - Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der Wirbelschicht ließ die Umwandlungsrate zu NO steigen, während die N2O-Umwandlungsraten um den gleichen Betrag fielen. Eine Temperaturanhebung hatte denselben Effekt wie eine Anhebung der Sauerstoffkonzentration. Am Ende ihrer Arbeit wird an Hand der Versuche der Mechanismus der Stickoxidbildung diskutiert.

Klein, Marton R.: Modelluntersuchungen zur N2O- und NO-Bildung in kohlegefeuerten Wirbelschichten und zur katalytischen N2O-Minderung in Abgasen VDI-Fortschrittberichte 140, VDI-Verlag, 1995. Online verfügbar unter: <u>http://katalogbeta.slub-dresden.de/id/0001949888/</u>

Li, Y.H.; Lu, G.Q.; V.Rudolph, V.: The kinetics of NO and N2O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion. Chemical Engineering Science, 53, 1, 1-26, 1998. <u>https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)87569-0</u>

Der Mechanismus und die Kinetik der Reduktion von NO und N2O bei Kohlefliessbettverbrennungen wird kritisch untersucht. Bisher war die Reaktion von N2O wesentlich weniger untersucht als die Reduktion von NO. Beide Reaktionen erfolgen stufenweise, abhaengig von der Absorption an verschieden aktiven Oberflaechen. Haupteinflussparameter neben den Oberflaecheneinfluessen sind Temperatur, Druck und Partialdruecke von CO und O2. Die NO- und N2O-Reduktionen sind Reaktionen erster Ordnung und haengen entsprechend nur von den jeweiligen Konzentrationen ab. Die Kinetik haengt sehr stark ab von der Porenstruktur des Kohlebettes und von katalytischen Einfluessen der jeweiligen Aschen.

Lu, Y.; Hippinen, I.; Jahkola, A.: Control of NOx and N2O in pressurized fluidized-bed combustion. Fuel, 74, 3, 317-322, 1995. Online verfügbar unter: <u>https://www.tib.eu/de/suchen/id/ceaba%3ACEAB1995480576</u>

Abstract TIB: In einer druckaufgeladenen, stationären Wirbelschicht mit einer thermischen Leistung von 130 kW und einem maximalen Druck von 1,0 MPa wurden Versuche zur Bildung und zum Abbau NOx und N2O durchgeführt. Es wurde herausgefunden, dass durch die Eindüsung von Ammoniak in den oberen Teil des Freiraums - bei einem Verhältnis von NH3 zu NOx von 4 bis 5 - die NOx-Emissionen um 75 bis 85% reduziert werden können. Die relevanten Einflussfaktoren, die die Effektivität des NOx-Abbaus bei der Ammoniakeindüsung beeinflussen, sind der Ort der NH3-Eindüsung, das NH3/NOx-Verhältnis und die NOx-Beladung des Rauchgases. Durch die Eindüsung des Ammoniak steigen die N2O-Konzentrationen, bedingt durch die homogene Reaktion von NH und NO zu N2O an. Durch eine Luftstufung können die NOx-Emissionen um 75% reduziert werden, wenn die Luftzahl in der Primärzone im nahstöchiometrischen Bereich liegt. Die Gesamtluftzahl, die über die Sekundärluft variiert wurde, beeinflusst die NOx-Emissionen nicht. Die N2O-Emissionen wurden durch die Luftstufung kaum beeinflusst. Der dominante Einflussfaktor bei den N2O-Konzentrationen ist die Verbrennungstemperatur. Durch den Anstieg der Verbrennungstemperatur - insbesondere die Freiraumtemperatur - sinken die N2O-Emissionen deutlich ab.

Martin, R.J.; Brown, N.J.: Nitrous oxide formation and destruction in lean, premixed combustion. Combustion and Flame, 80, 3/4; 238-255, London/New York, ISSN: 0010-2180, 1990. Online verfügbar unter: https://www.tib.eu/de/suchen/id/ceaba%3ACEAB1990358941

Unter den Bedingungen der Flachflammen-Vormischverbrennung von Methan/ Luft- und Wasserstoff/Sauerstoff/Argon-Flammen, die mit Ammoniak, Stickstoffoxid oder Distickstoffoxid (Lachgas) dotiert wurden, fanden Konzentrationsprofilmessungen der Komponenten Distickstoffoxid, Stickstoffoxid und molekularem Stickstoff quer zur Flammenfront statt. Dabei wurden die Flammentemperaturen über die Stöchiometrie zwischen 1300 und 2000 K variiert. Die Gasproben wurden durch Mikrosondenabsaugung entnommen und mittels Chemilumineszenzanalyse und Gaschromatographie analysiert. Sämtliche Flammen zeigen ähnliche N2O-Profile, gekennzeichnet durch progressiven Anstieg in Strömungsrichtung innerhalb der CH-Reaktionszone und abrupten Abfall am Ende dieser Zone. Dabei ergaben die unterschiedlichen Dotierungsmittel verschieden hohe N2O-Werte und Anstiegscharakteristiken. Bei Dotierung mit N2O wurde ein Zerfall vorwiegend zu N2 festgestellt. Insgesamt ist zu folgern, dass N2O innerhalb der Flammenreaktionszone in Anwesenheit von NH3 und NO gebildet und danach schnell wieder abgebaut wird; die N2O-Bildung erfolgt durch die Reaktion von NHi-Radikalen mit NO, die N2O-Abbaugeschwindigkeit steigt mit zunehmender Flammentemperatur stark an. N2O entsteht also als Übergangsspecies, kann aber bei niedriger Flammentemperatur bzw. thermischem Flammenquench eingefroren werden und somit ins Rauchgas gelangen.

Spoelstra, H.: N2O emissions from combustion processes. KEMA Nederland B.V., Studies in Environmental Science, 65, 639-642, 1995. Online verfügbar unter: <u>https://doi.org/10.1016/S0166-1116(06)80260-8</u>

Abstract: N2O emissions from the Dutch power plants, chemical industry, oil refinery and a waste incineration plant were determined. During sampling special precautions were taken in order to avoid the well-known artefacts. N2O emissions at the level of ambient air concentrations of 0.3 ppm(v) were determined at power plants fired with coal, oil and gas, refinery furnaces fired with a variety of different fuels and at chemical industry furnaces fired with a variety of high calorific fuels. Low N2O concentrations were determined in flue gases from gas turbines without additional firing in a subsequent boiler and also at a waste incineration plant.

VGB KWT: Chemische Vorgänge bei der NO- und N2O-Bildung in Wirbelschichtfeuerungen, VGB KraftwerksTechnik, 1072, 1994.

VGB TW: Untersuchungen der N2O-Emissionen aus Wirbelschichtfeuerungen und deren Minderungspotential. Technisch Wissenschaftlicher Bericht, TW204, ISBN 978-3-86875-252-6, VGB Power Tech, 1999. Online verfügbar unter: https://www.vgb.org/shop/tw204.html

Abstract VGB: Auf der Grundlage von fünf etwa zeitgleich und koordiniert durchgeführten Forschungsprojekten gibt der Bericht einen Überblick über

- den Kenntnisstand zur weltweiten N2O-Emissionssituation und das zugehörige Gefährdungspotential
- Untersuchungen zur Reaktionskinetik und Beeinflussung der Distickstoffmonoxid-Bildung in (Kohle-)Kraftwerksfeuerungen,
- Messtechnische Untersuchungen an Großanlagen zur Ermittlung der technischen Einflussparameter,
- Versuche zur gezielten Minderung der N2O-Emissionen durch Primärmaßnahmen.

Die im Anhang enthaltenen Forschungsberichte konzentrieren sich auf Wirbelschichtfeuerungen, deren höhere Emissionen die der Kohlefeurungen insgesamt maßgeblich beeinflussen.

Wojtowicz, M.A.; Pels, J.R.; Moulijn, J.A.: N2O emission control in coal combustion. Fuel, 73, 9, 1416-1422, ISSN 0016-2361, 1994. Online verfügbar unter: <u>https://www.tib.eu/de/suchen/id/ceaba%3ACEAB1995479160/</u>

Abstract TIB: Die reaktionskinetischen Zusammenhänge, die für die Entstehung von NOx und N2O bei der Verbrennung von Kohle in der zirkulierenden Wirbelschicht entscheidend sind, werden ausführlich dargestellt, und deren wechselseitige Beeinflussung bei Entstehung und Zerfall wird beschrieben. Hierbei spielen offensichtlich neben der Anwesenheit anderer Schadstoffe, z.B. SOx und CO, auch die in Wirbelschichtanlagen zur Anwendung kommenden emissionsmindernden Maßnahmen, wie Luftstufung, Additivzugabe zur Direktentschwefelung und NOx-Minderung durch SNCR, eine entscheidende Rolle. Nach Meinung der Verf. sind diese Maßnahmen auch zur N2O-Minderung geeignet, wenn die Auslegung und der Betrieb der Anlagen entsprechend optimiert werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, durch Sekundärmaßnahmen (Nachverbrennung und/oder Katalysator) die N2O-Emission weiter abzusenken. Anm. d. Ref.: Der Aufsatz enthält eine sehr umfangreiche Literaturübersicht.