

NO_x- und N₂O-Emissionen bei der Verbrennung von Klärschlämmen *)

Arbeitsbericht des ATV/BDE/VKS-Fachausschusses 3.3 „Trocknung, Verbrennung, Energieverwertung“

Die Bedeutung der üblicherweise als NO_x zusammengefaßten Luftschadstoffe Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO₂, die maßgebliche Bestandteile des sauren Regens sind, ist seit langem bekannt. Erst in neuerer Zeit ist man auf das Distickstoffoxid N₂O aufmerksam geworden. N₂O hat sich dabei als ein in zweifacher Hinsicht klimarelevantes Gas herausgestellt: Es absorbiert im selben Wellenlängenbereich wie FCKW und Methan die Wärmeabstrahlung von der Erde in den Weltraum, ist also ein typisches Treibhausgas. Darüber hinaus ist festgestellt worden, daß N₂O in der Stratosphäre über die Reaktion mit Sauerstoffradikalen maßgeblich zur Zerstörung der Ozonschicht beiträgt. Allerdings stammen nur etwa 10% der N₂O-Emissionen aus Verbrennungsprozessen, der überwiegende Teil rührt von biologischen Abbauprozessen her (1).

Im ATV-Fachausschuß 3.3, dem folgende Mitglieder angehören:

- Dipl.-Ing. Lungwitz, Berlin (Obmann)
- Dipl.-Ing. Blei, Ludwigshafen
- Dipl.-Ing. Böcker, Wuppertal
- Dipl.-Ing. Gruteser, Krefeld
- Dipl.-Ing. Hanitsch, Frankfurt
- Dipl.-Ing. Hanßen, Hamburg
- Dipl.-Ing. Haydt, Stuttgart
- Dipl.-Ing. Hiller, Ulm
- Dipl.-Ing. Kuhlmann, Düsseldorf
- Dr. Larsen, Frankfurt
- Prof. Melsa, Viersen
- Prof. Dr.-Ing. Werther, Hamburg
- Dipl.-Ing. Wessel, Essen
- Prof. Dr. Witte, St. Augustin

wurde eine Umfrage bei den Betreibern von Klärschlammverbrennungsanlagen hinsichtlich der NO_x- und N₂O-Emissionen bei der Klärschlammverbrennung durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden zusammen mit neueren Ergebnissen aus der Grundlagenforschung zu dieser Thematik dargestellt sind.

1. Erkenntnisse zur NO_x- und N₂O-Emission aus der Forschung

An der Technischen Universität Hamburg-Harburg sind seit 1988 die NO_x- und N₂O-Emissionen bei der Klärschlammverbrennung in Wirbelschichtfeuerungen systematisch untersucht worden (2-4). Tabelle 1 zeigt eine Gegenüberstellung der Eigenschaften von verschiedenen kommunalen Klärschlämmen und konventionellen Festbrennstoffen.

Bei den Klärschlämmen E und D handelt es sich um lediglich mechanisch entwässerte Schlämme, die Schlämme A und B wurden zusätzlich thermisch getrocknet. Man erkennt, daß die lediglich mechanisch entwässerten Schlämme sehr niedrige Heizwerte besitzen, wobei die Trockensubstanz durch Heizwerte charakterisiert ist, die denen von Rohbraunkohle vergleichbar sind. Durch die thermische Volltrocknung auf Restwassergehalte von 5 bis 10% läßt sich also ein thermisch nutzbringend verwertbarer Brennstoff erzeugen. Charakteristisch für Klärschlämme sind die vergleichsweise hohen Aschegehalte, die vor allem bei den gefaulten Schlämmen knapp die Hälfte der wasserfreien Substanz ausmachen, und der hohe Anteil der Flüchtigen. Bei der Elementaranalyse fällt der hohe Sauerstoffanteil und vor allem der hohe Gehalt an Stickstoff auf, der zumindest ein großes Potential für die Bildung von Stickstoffoxiden birgt.

*) Anregungen zum nachfolgenden Arbeitsbericht sind erwünscht. Richten Sie diese bitte an die ATV-Hauptgeschäftsstelle, Theodor-Heuss-Allee 17, 53773 Hennef

	Steinkohle (Saar, Warndt)	Braunkohle (ost-deutsch)	Klärschlämme				Gew.-% (roh)
			Faulschlamm A	Faulschlamm B	Faulschlamm E	Rohschlamm D	
Wasser	6,0	36,3	6,9	5,7	76,0	72,0	
Asche	35,4	17,7	46,3	45,0	43,9	36,0	Gew.-% (wf)
Flüchtige	43,8	58,3	89,2	92,7	92,4		Gew.-% (waf)
NH ₃ -N			0,97	1,19	3,2		Gew.-% (waf)
Heizwert	19400	13864	8145	9724	1098	2248	kJ/kg (roh)
	20794	23155	8929	10740	12600	14301	kJ/kg (wf)
Elementaranalyse							
C	81,6	70,8	52,2	53	51,9	53,1	Gew.-% (waf)
H	5,8	5,2	6,3	7,8	7,8	7,6	
O	9	17	33,7	31,3	29,8	32,3	
N	1,3	1,4	4,7	6,5	8,8	5,4	
S	2,3	5,6	3,1	1,4	1,7	1,8	

Tab. 1: Analyse der untersuchten Kohlen und kommunalen Klärschlämme (wf: wasserfrei; waf: wasser- und aschefrei)

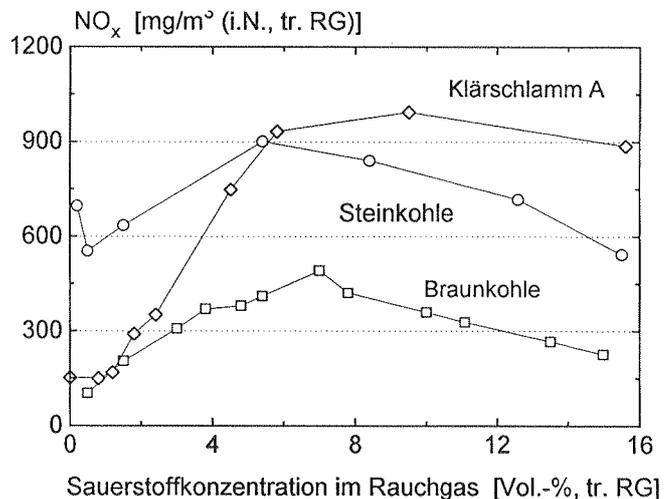
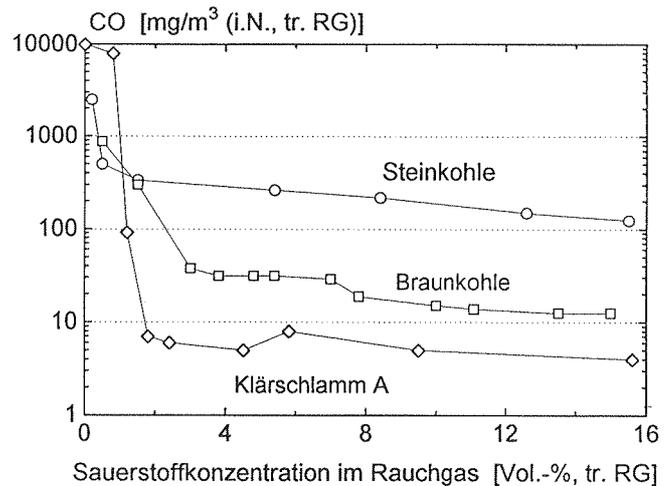


Abb. 1: Vergleich von getrocknetem Klärschlamm mit Kohlen bei der Verbrennung in der Wirbelschicht (einstufige Feuerungsführung)

Abb. 1 zeigt einen Vergleich des Verbrennungsverhaltens von getrocknetem Klärschlamm mit dem von Braunkohle und Steinkohle bei 850°C Verbrennungstemperatur. Aufgetragen sind jeweils die CO- und die NO_x-Emissionen in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration im Rauchgas, die hier bei vorgegebener Verbrennungsluftmenge durch Veränderung des Brennstoffmenngestroms variiert wurde. Man erkennt, daß eine Absenkung der Sauerstoffkonzentration mit einer Absenkung der NO-Emission bei gleichzeitigem Anstieg der CO-Konzentration verbunden ist.

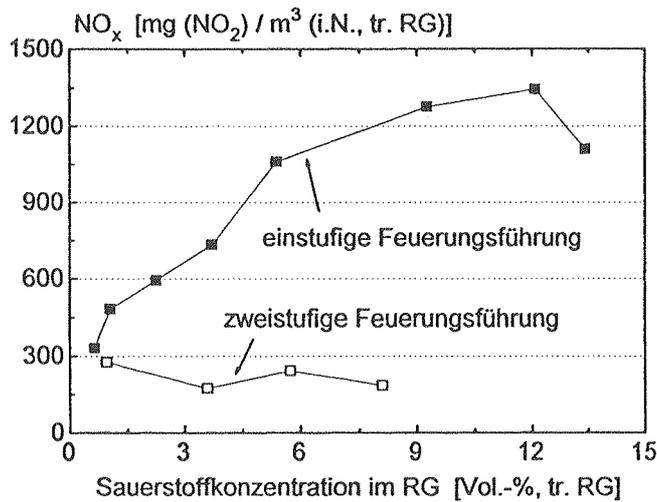


Abb. 2: Auswirkungen einer Sekundärluftzugabe auf die Emission von NO_x bei der Verbrennung von getrocknetem Klärschlamm

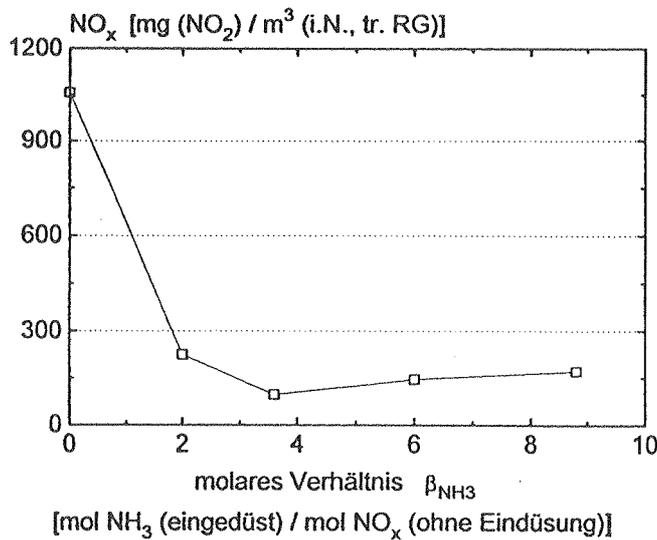


Abb. 3: Auswirkung einer Ammoniak eindüstung in den Freiraum über einer stationären Wirbelschicht bei der Verbrennung von getrocknetem Klärschlamm

Der getrocknete Klärschlamm verhält sich danach offenbar sehr ähnlich wie die beiden Kohlen. Da die NO_x-Emissionen wesentlich oberhalb des durch die 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (17. BImSchV) vorgegebenen Grenzwertes von 200 mg/m³ (im Normzustand, bezogen auf trockenes Rauchgas) liegen, sind entsprechende Minderungsmaßnahmen erforderlich.

Abb. 2 deutet bereits ein feuerungstechnisch zweckmäßiges Vorgehen an: Bei der Versorgung des Verbrennungsraumes in einer ersten Stufe mit wenig Verbrennungsluft wird nur wenig Stickoxid gebildet. Die damit zwangsläufig verbundene hohe CO-Konzentration kann dadurch abgebaut werden, daß in einer zweiten Verbrennungsstufe eine zusätzliche, zum vollständigen Ausbrand erforderliche Luftmenge zugeführt wird. Eine derartige zweistufige Feuerungsführung ist Stand der Technik in der Kohleverbrennung und auch für getrocknete Klärschlämme zu empfehlen.

Als Sekundärmaßnahme, mit der noch im Ofenraum NO_x reduziert werden kann, läßt sich die Eindüstung von Ammoniak nach dem SNCR-Verfahren (Selective Non-Catalytic Reduction) anwenden. Die in Abb. 3 dargestellten Messungen bei der Verbrennung von getrocknetem Klärschlamm in der stationären Wirbel-

schicht zeigen, daß es sich hierbei um eine durchaus wirkungsvolle Maßnahme handelt.

Als zunächst überraschend erweist sich der Unterschied bei der NO_x-Emission zwischen thermisch getrocknetem Schlamm und dem lediglich mechanisch entwässerten Schlamm bei 850°C Verbrennungstemperatur. Wie Abb. 4 zeigt, liefert der mechanisch entwässerte Schlamm bereits bei einstufiger Verbrennung überraschend niedrige NO_x-Werte. Die Ursache für dieses Verhalten, das bei einer ganzen Reihe von kommunalen Klärschlämmen festgestellt wurde, liegt zum einen wohl darin, daß beim entwässerten Schlamm das Begleitwasser Ammoniakanteile enthält, die bei der Freisetzung im Verbrennungssofen im Sinne der SNCR-Technik reduzierend auf Stickoxide wirken. Ein weiterer Grund liegt darin, daß der nasse Klärschlamm nach der Aufgabe in den Ofen zunächst trocknet und in der Trocknungsphase bereits den überwiegenden Teil seiner flüchtigen Bestandteile freisetzt. Im Gegensatz dazu heizt sich der in Granulatform aufgegebene, getrocknete Schlamm sehr schnell auf, so daß die Freisetzung der Flüchtigen bei wesentlich höherer Temperatur erfolgt. Diese Unterschiede in den Verbrennungsmechanismen führen dann offensichtlich zu einer drastisch reduzierten Nettoemission von NO_x bei der Verbrennung des nassen Klärschlammes. Die Emissionswerte liegen in diesem Fall bereits so

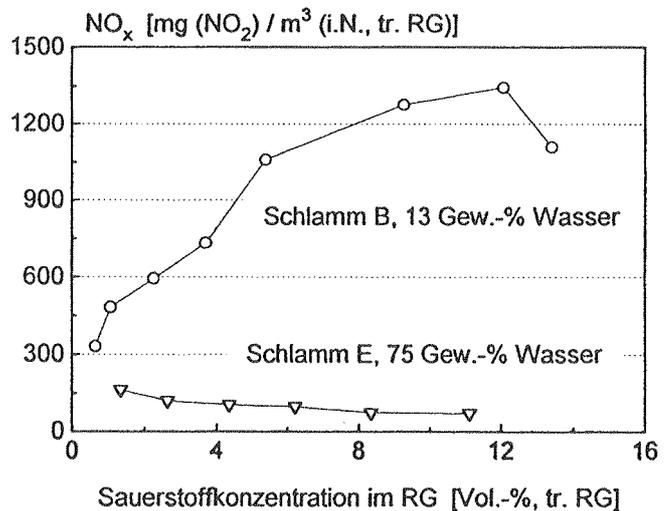


Abb. 4: Vergleich der NO_x-Emissionen bei der Verbrennung von getrocknetem und mechanisch entwässertem Klärschlamm in der Wirbelschicht (einstufige Feuerungsführung)

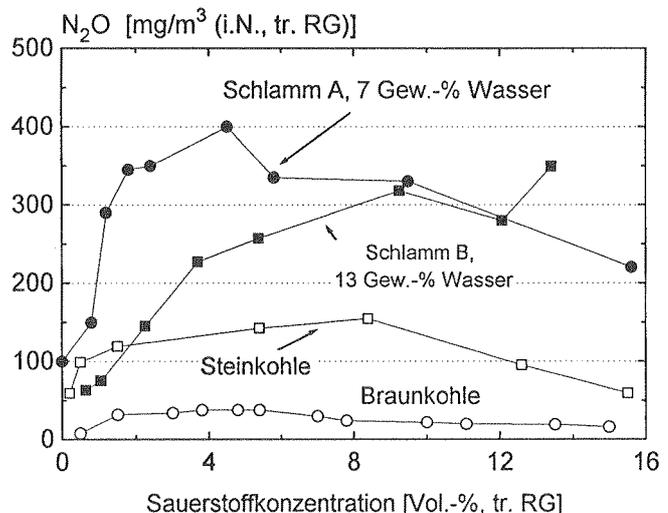


Abb. 5: Vergleich der N₂O-Emissionen bei der Verbrennung von konventionellen Brennstoffen und von getrockneten Klärschlämmen (einstufige Feuerungsführung)

niedrig (unter 100 mg/m³), daß durch eine gestufte Verbrennung keine Verbesserung der Emissionswerte mehr erreicht wird.

Hinsichtlich der N₂O-Emissionen zeigt Abb. 5 zunächst den Vergleich zwischen einem getrockneten Klärschlamm und Steinkohle sowie Braunkohle. Bei der Verbrennung im Wirbelschichtofen ergeben sich durchaus signifikante N₂O-Emissionen, die bei einer Verbrennungstemperatur von 850 °C typischerweise zwischen 100 und 400 mg/m³ liegen. Auch hier läßt sich wieder ein Unterschied zwischen thermisch getrocknetem und lediglich mechanisch entwässertem Schlamm feststellen: Der zentrifugengefeuchte Klärschlamm liefert signifikant höhere N₂O-Werte (Abb. 6). Zur Reduktion der N₂O-Emission hat sich eine Maßnahme als außerordentlich wirkungsvoll erwiesen:

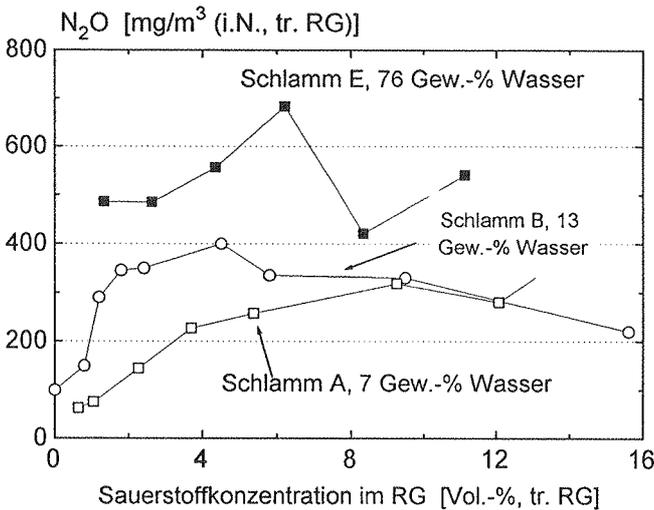


Abb. 6: Vergleich der N₂O-Emissionen von getrocknetem und mechanisch entwässertem Klärschlamm (einstufige Feuerungs-führung)

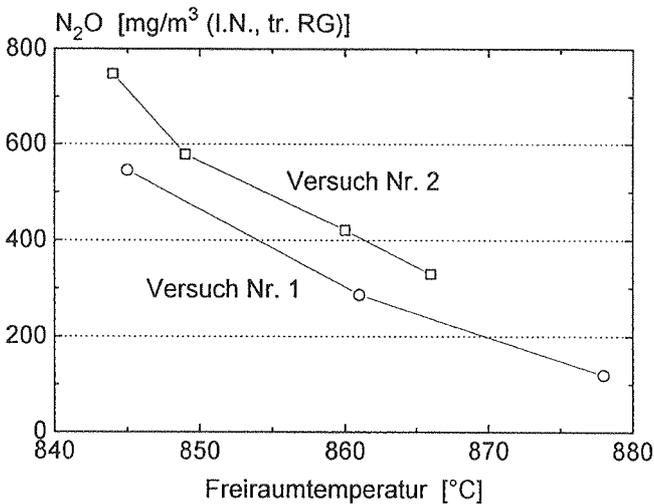


Abb. 7: Einfluß der Freiraumtemperatur auf die N₂O-Emission bei der Verbrennung von feuchtem Klärschlamm (einstufige Feuerungs-führung)

Wie Abb. 7 zeigt, bringt bereits eine Erhöhung der Temperatur im Freiraum oberhalb der Wirbelschicht um 20 °C eine drastische Verringerung der Emissionswerte. Aus der Extrapolation der Versuchsergebnisse kann man folgern, daß bei Überschreitung von Rauchgastemperaturen von 900 bis 950 °C die N₂O-Emission auf vernachlässigbare Werte abgesenkt wird.

Als ein Ergebnis der reaktionstechnischen Untersuchungen zeigt Abb. 8 die nach dem heutigen Stand des Wissens maßgeblichen Reaktionswege für die Bildung und den Abbau von NO, NH₃ und

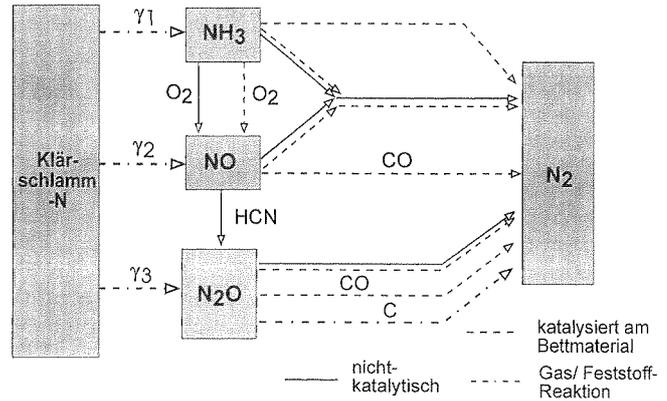


Abb. 8: Reaktionswege für die Bildung und den Abbau von NH₃, NO und N₂O bei der Klärschlammverbrennung

N₂O bei der Klärschlammverbrennung. Die verwirrende Vielzahl der Reaktionen zeigt, daß enge Wechselbeziehungen zwischen den einzelnen Luftschadstoffen bestehen und läßt verstehen, daß es im Einzelfall bei gegebenen Emissionswerten nicht immer einfach ist, unmittelbar die Ursachen für ihre Höhe zu erklären und geeignete feuerungs- und betriebstechnische Maßnahmen zur Absenkung der Emissionswerte vorzuschlagen.

2. Ergebnisse der Betreiberumfrage

An der Umfrage haben sich die Betreiber von insgesamt zwölf Klärschlammverbrennungsanlagen beteiligt. Tabelle 2 (siehe Seite 1302) gibt zunächst einen Überblick über das Alter der Anlagen, die verwendeten Ofentypen, die eingesetzten Klärschlämme und die Betriebsbedingungen. Die überwiegende Mehrzahl der Anlagen wird mit Wirbelschichtöfen betrieben. In zwei Anlagen werden Etagenöfen eingesetzt. In einer Anlage kommt ein Mischsystem, der Etagenwirbler, zum Einsatz. Unter den zwölf Anlagen befinden sich vier Anlagen, in denen industrielle Klärschlämme eingesetzt werden. Bei der thermischen Behandlung geht der Trend bei der Faulschlammverarbeitung hin zur Vorschaltung einer Trocknung, in der der Klärschlamm soweit entwässert wird, daß er bei Restwassergehalten zwischen 50 und 65 % selbstgänglich verbrennt. Die Betriebsbedingungen der Wirbelschichtöfen sind generell dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Ofenkopf deutlich höher liegt als in der Wirbelschicht. Die Ofenkopftemperaturen liegen zwischen 850 und 950 °C. Lediglich bei dem Etagenofen der Anlage 11 und den Wirbelschichtöfen der Anlagen 9 und 10 werden Temperaturen über 1 000 °C realisiert.

Anlage Nr.	Gaskonzentration im Abgas (vor Kamin)				Bezugs-sauerstoff (Vol.-%)	bezogen auf	standardisierte Gaskonzentration		
	NOx (mg/m ³)	CO (mg/m ³)	N ₂ O (mg/m ³)	NOx (mg/m ³) (Bezug auf 11 % O ₂ , RG trocken)			CO (mg/m ³) (Bezug auf 11 % O ₂ , RG trocken)	N ₂ O (mg/m ³) (Bezug auf 11 % O ₂ , RG trocken)	
1	25	25-40	118-275 (1)	8	RG, trocken	19	19-31	91-211	
2	25	40-50	118-275 (1)	8	RG, trocken	19	31-38	91-211	
3	200	20	n.b.	11	RG, trocken	200	20	n.b.	
4	207	52	n.b.	11	RG, feucht	230 (2)	58 (2)	n.b.	
5	90-200	11-19	(100-300)	11	RG, trocken	90-200	11-19	(100-300)	
6	44,9	18	47-188	11	RG, trocken	44,9	18	47-188	
7	186	51	105	11	RG, trocken	186	51	105	
8	72	32,8	n.b.	11	RG, trocken	72	32,8	n.b.	
9	180	35	<10	7	RG, trocken	129	25	<7	
10	225	50	n.b.	7	RG, trocken	161	36	n.b.	
11	200-450 (3)	25 (3)	n.n.	6-8	RG, trocken	133-300	18	n.n.	
12	130-200	20	n.b.	11	RG, trocken	130-200	20	n.b.	

Tab. 3: Ergebnisse der Umfrage zur NO_x- N₂O-Emission bei der Klärschlammverbrennung

Anlage Nr.	Inbetriebnahme	Ofentyp	Klärschlamm						Betriebsbedingungen			
			Herkunft	Schlamm	Kalkzusatz	Stützstoff	Vortrocknung	Wassergehalt bei Aufgabe in Ofen (Gew.-%)	Wirbelschichttemperatur (°C)	Zugabe von Sekundärluft	Temp. im Ofenkopf / NBK (°C)	Sauerstoffkonz. im Abgas (Vol.-%)
1,2	1985/ 86	WS	kommunal	Rohschlamm	nein	Öl	nein	72	650-700	nein	870-880	8
3	1982	EO	kommunal	Faul-S.	ja	Faulgas/Erdgas	nein	59		ja	900	11
4	1981/ 90	EW	kommunal	Rohschlamm	nein		in den Etagen	70	850	nein	850-950	6
5	1982	WS	kommunal	Rohschlamm	nein		ja	55-60	850	geringfügig	890	9
6	1981	WS	kommunal	Überschuß-S.	nein		ja	55	760	teilweise	850	6-8
7	1979/ 87	WS	kommunal	Rohschlamm			ja	65	720-745	ja	815-855	11,5
8	1977/ 95	WS	kommunal	Faul-S.	nein	Öl	ja	54	800	nein	910	13,5
9	1974	WS	Industrie	Rohschlamm	nein	Kohle (Carbosed)	nein	53	780-850	ja	900-1050	7
10	1992	WS	Industrie	Rohschlamm	nein	Kohle (Carbosed)	nein	53	830-900	ja	900-1050	7
11		EO	Industrie	Rohschlamm	ja	Erdgas	nein	65	850-950	ja	> 1000	6-8
12	1995	WS	Industrie	Rohschlamm	ja	Erdgas/Öl	nein	61,9	750-830	ja	860-890	9

Tab. 2: Übersicht über die untersuchten Klärschlammverbrennungsanlagen (WS = Wirbelschicht, EO = Etagenofen, EW = Etagenwirbler, NBK = Nachbrennkammer)

Tabelle 3 liefert die Übersicht über die im Abgas der einzelnen Anlagen gemessenen Konzentrationen an CO, NO_x und N₂O. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die Meßwerte zusätzlich auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 11 % im trockenen Rauchgas umgerechnet. Der Übersichtlichkeit halber sind die standardisierten Gaskonzentrationen in der Abb. 9 gra-

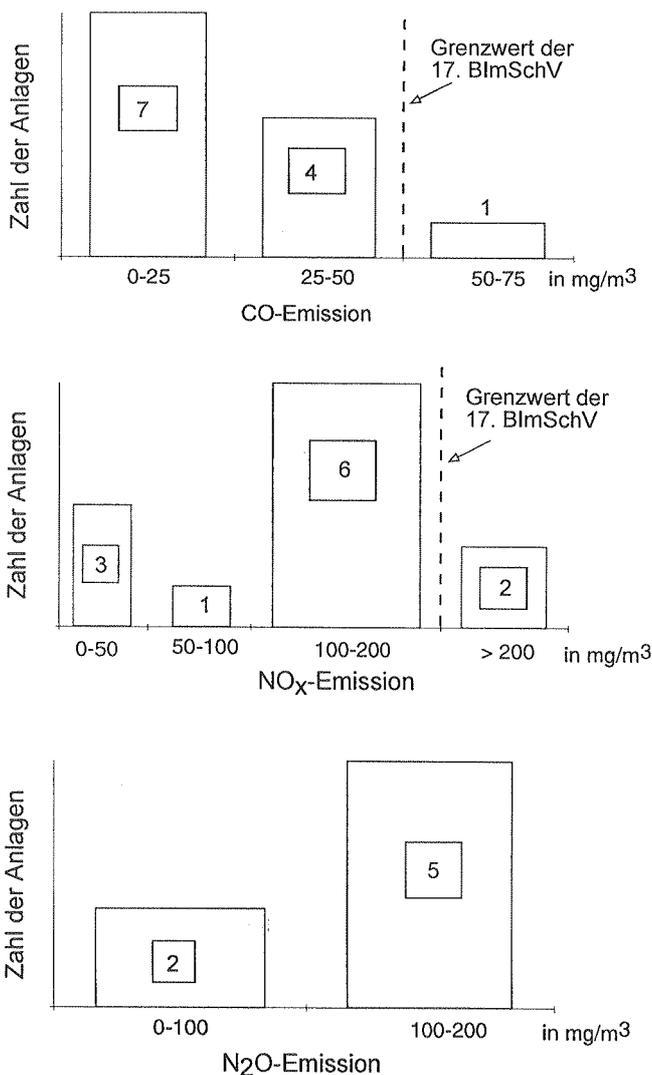


Abb. 9: Emissionsverhalten der in der Umfrage erfaßten Klärschlammverbrennungsanlagen

Unterschiede zwischen Rohschlammern und Faulschlammern erkennen.

Für N₂O sind in der 17. BImSchV keine Grenzwerte vorgeschrieben. Die Betreiberumfrage zeigt, daß unter den sieben Anlagen, bei denen Meßergebnisse vorlagen, sich fünf Anlagen befinden, bei denen die N₂O-Emission zwischen 100 und 200 mg/m³ liegt, während zwei Anlagen darunter liegen. In Abb. 10 ist dargestellt, daß über die Höhe der N₂O-Emission letztlich die Temperatur im Ofenkopf bzw. in der Nachbrennkammer entscheidet: Bei den Anlagen 9, 10 und 11 erreicht die Abgastemperatur Werte über 950 °C, die unmittelbar dazu führen, daß praktisch kein N₂O im Abgas mehr meßbar ist.

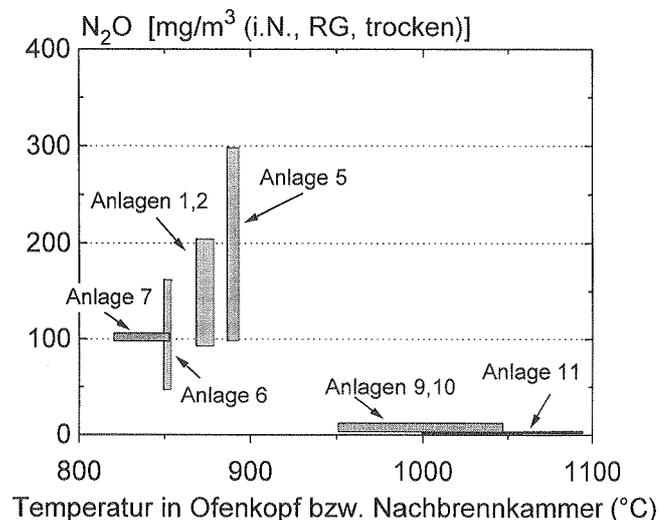


Abb. 10: Einfluß der Temperatur im Ofenkopf bzw. in der Nachbrennkammer auf die N₂O-Emission

Literatur

[1] G. de Soete, Proc. 6th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turku/Finland, 1994.
 [2] H. v. Raczek: Experimentelle Untersuchung des Emissions- und Abbrandverhaltens von Klärschlammern in einer halbtechnischen Wirbelschichtfeuerung. Dissertation Technische Universität Hamburg-Harburg 1992.
 [3] T. Ogada: Emissions and Combustion Characteristics of Wet Sewage Sludge in a Bubbling Fluidized Bed. Dissertation Technische Universität Hamburg-Harburg 1995.
 [4] C. Philipppek: Sewage Sludge Combustion in the Circulating Fluidized Bed. Dissertation Technische Universität Hamburg-Harburg 1996.