

Agglomeratstabilität von Nanopartikeln in Flammen zur Untersuchung der Freisetzung von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte
Abhandlung

Vorgelegt von
Inge-Maria Lang
aus Düren

Hauptberichter : Prof. Dr.-Ing. Helmut Seifert
Mitberichter: Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht

Tag der mündlichen Prüfung: 15.Dezember 2022

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart

2023

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Entstehung der vorliegenden Arbeit am Institut für Technische Chemie (ITC) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) unterstützt haben.

Mein Dank gilt zunächst Herrn Prof. Dr.-Ing. Helmut Seifert, ehemaliger Leiter des Instituts für Technische Chemie (KIT) und des Bereichs Thermische Abfallbehandlung am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK, Universität Stuttgart) für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht (IFK, Universität Stuttgart) danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Mein Dank gilt der Fa. Currenta GmbH & Co. OHG für die finanzielle Unterstützung des Projektes. Besonderer Dank gilt Herrn Joachim Beyer und Herrn Uwe Listner für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche an der Rückstandsverbrennungsanlage Dormagen.

Für die Themenbereitstellung in der Abteilung Aerosol- und Partikeltechnologie (ITC/KIT) danke ich Herrn Dr. Hanns-Rudolf Paur, besonders für die fachlichen Diskussionen und konstruktiven Ratschläge, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Hartmut Mätzing danke ich für die fachlichen Diskussionen.

Für die gute kollegiale Zusammenarbeit, u. a. bei den verschiedenen Messkampagnen, möchte ich mich bei Frau Manuela Hauser und Herrn Werner Baumann bedanken. Frau Sonja Mülhopt, Frau Sonja Oberacker, Herrn Marco Mackert sowie allen weiteren Mitarbeitern der Abteilung Aerosol- und Partikeltechnologie danke ich für die Hilfsbereitschaft und enge Zusammenarbeit bei den experimentellen Untersuchungen.

Florian Vollert, Julius Mielke, Shahrzad Zandi und Nadine May danke ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen Laborversuche, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Meiner Familie danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen bei meinem beruflichen Werdegang.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann Christoph und unseren Kindern für die Unterstützung und das Verständnis während meiner Promotion.

Meinem Vater

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
2 STAND DES WISSENS UND THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1 Stand des Wissens zur Freisetzung von Nanopartikeln während der Abfallverbrennung.....	4
2.2 Grundlagen zur Bildung und Verhalten von Nanopartikeln in Aerosolen	9
2.2.1 Flammensynthese	9
2.2.2 Aerosolwachstum durch Koagulation	12
2.2.3 Sintern	15
2.3 Mechanistische Hypothese zur Agglomeratstabilität von Nanopartikeln in Flammen	17
3 EXPERIMENTELLE METHODEN.....	20
3.1 Stoffauswahl.....	20
3.1.1 Auswahl eines geeigneten Tracermaterials	20
3.1.2 Stoffeigenschaften von Ceroxid	21
3.2 Messtechnik und Analytik.....	24
3.2.1 Hochtemperatur Thermogravimetrie.....	24
3.2.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen	26
3.2.3 Messung der Flammentemperatur	28
3.2.4 Aerosolmesstechnik.....	29
3.3 Laborversuche	31
3.3.1 Ziel der Laboruntersuchungen.....	31
3.3.2 Herstellung der Suspension	31
3.3.3 Aufbau der Flammenversuche.....	32
3.3.4 Versuchsbedingungen der Partikelversuche in der Flamme.....	43
3.3.5 Aufbau der Sinterversuche	44
3.4 Pilotverbrennungsanlage	48
3.4.1 Ziel der Versuche	48
3.4.2 Technische Beschreibung der Anlage	48
3.4.3 Dosierung des Tracers	50
3.4.4 Beschreibung der Messstellen	52
3.4.5 Durchführung der Messungen	53
3.5 Industrielle Verbrennungsanlage.....	55

3.5.1	Ziel der Versuche	55
3.5.2	Technische Beschreibung der Anlage	55
3.5.3	Dosierung des Tracers	58
3.5.4	Beschreibung der Messstellen	60
3.5.5	Durchführung der Messungen	66
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	68
4.1	Laboruntersuchungen	68
4.1.1	Thermogravimetrische Untersuchungen.....	68
4.1.2	Charakterisierung der Primärpartikelgröße	70
4.1.3	Charakterisierung des Ausgangs-Aerosols in der Laborapparatur	71
4.1.4	Untersuchung der Agglomerat-Stabilität in der Flamme.....	73
4.1.5	Massenbilanz der Laborapparatur	77
4.1.6	Niederdruckimpaktor-Messung mit TEM Bildern	78
4.1.7	Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen	83
4.1.8	Sinterversuche	85
4.1.9	Diskussion zur thermischen Stabilität von Ceroxid-Nanopartikeln in Flammen	89
4.2	Pilotverbrennungsanlage	94
4.2.1	Ergebnisse der Rauchgasmessungen	94
4.2.2	Cer-Konzentration in der Verbrennungsanlage.....	95
4.2.3	Erdgasfeuerung - V2.....	96
4.2.4	Staubfeuerung – Versuch 4	100
4.2.5	Diskussion der Ergebnisse an der Pilotanlage	106
4.3	Rückstandsverbrennungsanlage Dormagen (RVAD).....	108
4.3.1	Betriebsbedingungen während der Messkampagnen.....	108
4.3.2	Ergebnisse der Rauchgasmessungen	109
4.3.3	Bilanzierung der festen und flüssigen Massenströme	114
4.3.4	Diskussion der Ergebnisse an der RVAD.....	120
5	FAZIT UND ZUSAMMENFASSUNG	124
	Literaturverzeichnis	128

NOMENKLATUR

<i>Abkürzung</i>	<i>Bedeutung</i>
<i>Da-Ga-VO</i>	Gas-Dampf-Vorwärmung
<i>DFT</i>	Dichtefunktionaltheorie
<i>DLPI</i>	Dekati Low Pressure Impactor
<i>EDX</i>	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
<i>ELPI</i>	Electrical Low Pressure Impactor
<i>FAAS</i>	Flammen-Atomabsorptionsspektrometer
<i>FSP</i>	Flammen-Sprüh-Pyrolyse
<i>GLR</i>	gas/liquid-ratio
<i>HR-TEM</i>	High Resolution Transmission Electron Microscopy
<i>ICP MS</i>	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
<i>ITC</i>	Institut für Technische Chemie
<i>ITG</i>	Institut für Toxikologie und Genetik
<i>KEGR</i>	Kondensations-Elektro-Gas-Reinigung
<i>MFC</i>	Mass Flow Controller
<i>MVA</i>	Müllverbrennungsanlage
<i>MVM</i>	Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik
<i>NP</i>	Nanopartikel
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskopie
<i>RGR</i>	Rauchgasreinigung
<i>RVAD</i>	Rückstandsverbrennungsanlage Dormagen
<i>SCR</i>	Selective Catalytic Reduction
<i>SMD</i>	Surface Median Diameter
<i>SMPS</i>	Scanning Mobility Particle Sizer
<i>TEM</i>	Transmissionselektronenmikroskopie
<i>WWB</i>	Waschwasserbehandlungsanlage

<i>Formelzeichen</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bedeutung</i>
A	m ²	Fläche
c	g/m ³	Konzentration
C _c	-	Cunningham Korrekturfaktor
d	m	Durchmesser / charakteristische Länge
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
d _m	nm	Mobilitätsdurchmesser
d _p	nm	Primärpartikeldurchmesser
d _p	nm	Partikeldurchmesser
D _S	m	Sauter-Durchmesser
ε	-	Emissivität
k	W/(m ² ·K ⁴)	Stefan-Boltzmann-Konstante, k = 5.67 · 10 ⁻⁸ W/(m ² ·K ⁴)
K ₀	m ³ /s	Koagulationskoeffizient
Kn	-	Knudsen-Zahl
l _N	l	Normliter
N	-	Anzahl
N ₀	-	Anzahl, anfänglich
Nu	-	Nusselt-Zahl
η	kg/(m·s)	Dynamische Viskosität
p	Pa	Druck
p _i	Pa	Partialdruck
p _{si}	Pa	Sättigungsdampfdruck
Q̇ _K	(kg·m ²)/s ³	Wärmestrom Umgebung
Q̇ _S	(kg·m ²)/s ³	Wärmestrom konduktiv
R	J/(mol·K)	universelle Gaskonstante
r*	nm	kritischer Radius
Re	-	Reynolds-Zahl
r _h	nm	Radius Sinterhals
S _i	-	Sättigungsgrad
S _V	m ²	spezifische Oberfläche
t	s	Zeit
T	°C	Temperatur
T	K	absolute Temperatur
V	m ³	Volumen
Ṁ	m ³ /h	Volumenstrom
V _m	m ³	molares Volumen
α	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient
β	-	Korrekturfaktor
ΔG	J	freie Enthalpie

<i>Formelzeichen</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bedeutung</i>
λ	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	-	Standardabweichung (Breite der Verteilung)
τ_s	s	Sinterzeit
Υ	N/m	Oberflächenspannung
\bar{w}	m/s	Mittlere Gasgeschwindigkeit

Kurzfassung

Diese Arbeit untersucht die Stabilität von agglomerierten Ceroxid-Nanopartikeln in Flammen. Hierzu wurde Ceroxid-Aerosol in Laborflammen, in eine Drehrohr-Pilotanlage und in eine industrielle Sonderabfallverbrennungsanlage, eingebracht. Die Partikelgrößenverteilungen sowie CeO_2 -Konzentrationen im Abgas, Abwasser und Reststoffen der Abgasreinigung wurden gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass sich CeO_2 -Agglomerate bereits weit unter dem Schmelzpunkt des Bulkmaterials zersetzen und im Abgas hohe Konzentrationen von Nanopartikeln bilden. Trotzdem tritt bei der thermischen Abfallbehandlung keine Freisetzung von CeO_2 -Nanopartikeln in die Umgebung auf, da diese im Abgas mit dem Flugstaub agglomerieren und in der Abgasreinigung zurückgehalten werden.

In Laboruntersuchungen mit einer Propan-Vormischflamme zersetzen sich CeO_2 -Agglomerate im Bereich von 1.400 bis 1.750°C und bilden hohe Konzentrationen von Nanopartikeln im Bereich von 7-15 nm. Die fahlgelbe Flammenfärbung weist auf die Bildung gasförmiger Cer-Spezies hin, die im kühleren Abgas Partikel bilden, deren mit HR-TEM bestimmte Gitterkonstante mit CeO_2 übereinstimmt. Durch parallele Untersuchungen in einem Rohrofen im Temperaturbereich bis 1.600°C wurde ein reiner Temperatureffekt ausgeschlossen. Bei der Zersetzung dürften somit reduzierende Flammenbestandteile eine wesentliche Rolle spielen. Bei den Tracer-Versuchen an der Pilotanlage am Campus Nord des KIT und an der Rückstandsverbrennungsanlage in Dormagen wurde gleichermaßen vorgegangen, indem eine Ceroxid-Suspension mit einem Partikeldurchmesser von 40 nm in den Brennraum eingedüst und im Rauchgas die Konzentration und die Größenverteilung von Ceroxid bestimmt wurde. Im Rauchgas beider Anlagen wurden Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 20 nm gemessen. Somit finden hier die gleichen Prozesse statt, welche, wie in den Laborversuchen, zur Bildung einer neuen Partikelfraktion führen. Die elementspezifische Massenverteilung des Cers durch die ICP-MS Analyse der einzelnen Impaktorstufen zeigt die Agglomeration der Ceroxidpartikel mit dem Flugstaub. Die Wiederfindungsrate im Rauchgas lag bei 30% des eidosierten Ceroxid-Tracers.

In der nassen Rauchgasreinigung (RGR) der Rückstandsverbrennungsanlage (RVA) wurden 99,99%, bezogen auf die insgesamt zudosierte Tracer-Menge, abgeschieden. Die Bilanzierung der wässrigen Stoffströme der RGR zeigt, dass 69% der Tracermenge in Quensche und saurem Wäscher abgeschieden werden. Im Filtrat der Waschwasserbehandlung, in der alle Stoffströme der RGR gereinigt werden, lag die Konzentration an Cer unterhalb der Nachweisgrenze. D. h., dass die gesamte Menge an abgeschiedenen Partikeln aus der RVA im Filterkuchen abgeschieden wird.

Abstract

This thesis investigates the stability of agglomerated cerium oxide nanoparticles in flames. For this purpose, cerium oxide aerosol was introduced into laboratory flames, into a rotary kiln pilot plant and into an industrial hazardous waste incinerator. The particle size distributions and CeO₂ concentrations in the flue gas, wastewater and residues from the flue gas cleaning were measured. It could be shown that CeO₂ agglomerates decompose far below the melting point of the bulk material and form high concentrations of nanoparticles in the waste gas. Nevertheless, no release of CeO₂ nanoparticles occurs during thermal waste treatment, as the agglomerates are retained in the waste gas with the flue dust in the waste gas purification system.

In laboratory tests with a propane premix flame, CeO₂ agglomerates decompose in the range of 1,400 to 1,750°C and form high concentrations of nanoparticles in the range of 7-15 nm. The pale yellow flame colour indicates the formation of gaseous cerium species, which form particles in the cooler exhaust gas whose lattice constant, determined with HR-TEM, coincides with CeO₂. By parallel investigations using a tube furnace in the temperature range up to 1,600°C, a pure temperature effect was excluded. Thus, reducing flame components are likely to play a significant role in the decomposition. The tracer experiments at the pilot plant at KIT's Campus North and at the residue incineration plant in Dormagen proceeded in the same way, by injecting a cerium oxide suspension with a particle diameter of 40 nm into the combustion chamber and determining the concentration and size distribution of cerium oxide in the flue gas. Particles with a diameter of less than 20 nm are measured in the flue gas of both plants. Thus, the same processes leading to the formation of a new particle fraction take place, just like in the laboratory tests. The element-specific mass distribution of cerium by ICP-MS analysis of the individual impactor stages shows the agglomeration of the cerium oxide particles with the flue dust. The recovery rate in the flue gas was 30% of the injected ceria tracer.

In the wet flue gas cleaning of the residue incineration plant amounted to 99.99%, related to the total tracer quantity to be dosed. The balancing of the aqueous material flows of the wet flue gas cleaning shows that 69% of the tracer quantity is separated in the quencher and acid scrubber. In the filtrate of the wash water treatment, in which all material flows of the flue gas cleaning are cleaned, the concentration of cerium was below the detection limit, i. e. the entire amount of separated particles from the residue incineration plant are separated in the filter cake.

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Nanotechnologie hat in Deutschland in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen und den Einzug in zahlreiche Branchen gefunden (Gottardo, 2021). Das Anwendungsgebiet der Nanotechnik ist weit gefächert, daher ist sie in Kleidung, Computern, Autos, Farben und Lacken, sogar in Kosmetika und Medizinprodukten, zu finden (BMBF, 2020).

Substanzen, die als Nanomaterial vorliegen, zeigen gegenüber dem makroskopischen Ausgangsstoff oft stark veränderte chemische, physikalische, und auch biologische Eigenschaften (Gebel 2014). Aufgrund dieser Eigenschaften werden Nanomaterialien bei technischen Anwendungen und in vielen Alltagsprodukten verwendet. Neben den positiven Eigenschaften der Nanomaterialien wurde ihnen auch das Potential zugeschrieben, die Umwelt und Gesundheit zu gefährden (Gottschalk und Nowack 2011; Paur et al. 2000; Paur et al. 2011). Dies geschieht, wenn einzelne Nanopartikel aus dem Material herausgelöst, freigesetzt und vom Menschen, z. B. über die Lunge oder die Haut, aufgenommen werden (Diabaté et al. 2020).

Ein Risiko kann von synthetischen Nanopartikeln nur ausgehen, wenn sie eine toxische Wirkung zeigen und wenn sie während ihres Produktlebenszyklus in entsprechenden Konzentrationen freigesetzt werden. Die Risikoabschätzung einer Substanz wird durch deren Dosis und Wirkung bestimmt, die Toxizität von Nanopartikeln hängt dabei stark von ihrer Oberflächenstruktur ab (Gottschalk und Nowack 2011). Die Schwierigkeit der Risikobewertung besteht darin abzuschätzen, in welcher Korrelation die Toxizitätsangaben zur freigesetzten Partikelmenge und deren Form stehen. Nanopartikel können als einzelne Partikel, als Agglomerat oder in einer Matrix eingebunden emittiert werden. Über die toxikologische sowie ökotoxikologische Wirkung von Nanomaterialien gibt es eine Vielzahl von Studien (Krug et al. 2009). Es ist jedoch wenig darüber bekannt, wie viel und in welcher Form die Partikel während der Herstellung, der Benutzung oder der Entsorgung von Nanomaterialien und -produkten freigesetzt werden (Hischier und Walser 2012).

Bei der Herstellung und Weiterverarbeitung der Nanomaterialien und am Ende der Benutzung von nanopartikelhaltigen Produkten fallen Abfälle an, die dem Entsorgungssystem zugeführt werden (Keller et al. 2013). Im Jahr 2019 fielen in Deutschland 50,6 Millionen Tonnen haushaltstypische Siedlungsabfälle an, von denen 31% der thermischen Behandlung zugeführt wurden (Destatis 2021). An einer Abfallverbrennungsanlage gibt es verschiedene Ein- und Ausgangsströme, welche die Stoffstrombilanz einer solchen Anlage beschreiben und sich je nach Anlagenkonzept unterscheiden. Gelangt ein Nanomaterial in die Abfallverbrennung, wird

es in veränderter oder unveränderter Form durch einen der Ausgangs-Stoffströme ausgetragen und kann darüber in die Umweltkompartimente Luft, Wasser und in den Boden freigesetzt werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es eine Aussage darüber zu treffen, wie sich Nanopartikel in einer Abfallverbrennungsanlage verhalten und über welche Stoffströme sie aus der Verbrennungsanlage ausgetragen werden. Diese Information ist zur Abschätzung, ob und in welchem Umfang Nanopartikel bei der thermischen Entsorgung in die Umwelt freigesetzt werden, notwendig.

Die Beantwortung der Frage in welcher Form die Partikel freigesetzt werden, soll zunächst durch Grundlagenuntersuchungen näher betrachtet werden. Das Thema Agglomeratstabilität von Nanopartikeln in Flammen ist weit gefächert, da es nicht nur von den Stoffeigenschaften der Nanopartikel und deren Größe und Struktur abhängig ist, sondern auch von den Bedingungen in der Flamme.

In der vorliegenden Arbeit wird die Stabilität von nanopartikulären Agglomeraten im Zusammenhang mit der Freisetzung bei der Abfallverbrennung untersucht, wobei der Einfluss der Flammentemperatur genauer betrachtet werden soll. Für diese spezielle anwendungsorientierte Fragestellung müssen zunächst wissenschaftliche Methoden entwickelt werden. Dazu gehört die Auswahl eines geeigneten nanopartikulären Stoffs, die Entwicklung eines Versuchsaufbaus im Labor sowie die Auswahl geeigneter Messtechniken, sowohl für die Laborversuche als auch für die Versuche an der Großanlage.

Die Herangehensweise an die Thematik sieht zunächst eine Reihe von Laboruntersuchungen vor, bei denen im Detail die Stabilität von Metalloxid-Agglomeraten in einer Flamme untersucht wird. Bisher liegen nur wenige Studien vor, wie sich die Flammentemperatur auf die Struktur von nanopartikulären Metalloxid-Partikeln in einem Aerosol auswirkt. Es ist nicht bekannt, ob durch die Flamme die Partikel weiter agglomerieren, also die Bildung größerer Partikel begünstigt wird oder sogar eine Deagglomeration, also ein Aufbrechen der Agglomerat-Struktur der Ausgangspartikel hervorgerufen wird.

Mit den Erkenntnissen aus den Laboruntersuchungen werden die Untersuchungen an den Verbrennungsanlagen vorbereitet. An der institutseigenen Pilotanlage des ITC wird ein nanopartikulärer Tracer in den Brennraum eingedüst und der Verbleib in der Anlage durch Rauchgasmessungen untersucht. Bei diesen Untersuchungen werden Ergebnisse zum Verhalten

der Nanopartikel im Rauchgas, zur Agglomeration mit der Flugasche und zur Abscheidung in der Rauchgasreinigung erwartet.

Schließlich werden die Tracer-Versuche an einer industriellen Abfallverbrennungsanlage in Dormagen wiederholt und die Ergebnisse zum Verhalten des Tracers im Rauchgas und dessen Abscheidung mit den Ergebnissen der Pilotanlage verglichen. An der Großanlage wird die Konzentration an Tracer in allen Stoffströmen ermittelt und so eine Bilanzierung der gesamten Anlage aufgestellt. In Abbildung 1-1 ist das Vorgehen schematisch dargestellt.

Labor	Methoden Entwicklung	<ul style="list-style-type: none"> • Stoffauswahl • Aufbau Laborapparatur <ul style="list-style-type: none"> • Flammenversuche • Sinterversuche • Messtechnik
	Untersuchung zur Stabilität von NP	<ul style="list-style-type: none"> • Untersuchungen zur Stabilität • Flammenversuche • Sinterversuche • Untersuchung verschiedener Stoffe <ul style="list-style-type: none"> • Ceroxid, Titandioxid, Siliziumdioxid
Anwendung	Versuche an der Pilotanlage	<ul style="list-style-type: none"> • Erprobung der Eindüsung des Tracers in das Rauchgas • Verhalten von Nanopartikeln im Rauchgas • Agglomeration von Nanopartikeln mit der Flugasche • Abscheidung in der Rauchgasreinigung
	Versuche an der Großanlage	<ul style="list-style-type: none"> • Verhalten von Nanopartikeln im Rauchgas • Abscheidung in der Rauchgasreinigung • Bilanzierung der Stoffströme in der Verbrennungsanlage

Abbildung 1-1 Strategie zur Untersuchung der Stabilität von Nanopartikeln in Flammen in Bezug auf die Freisetzung bei der thermischen Abfallverbrennung.

2 STAND DES WISSENS UND THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Stand des Wissens zur Freisetzung von Nanopartikeln während der Abfallverbrennung

In einer Produktlebenszyklusanalyse oder Ökobilanz werden die Umweltauswirkungen eines bestimmten Produkts von „der Wiege bis zur Bahre“ betrachtet. Ein Nanomaterial wird zunächst als Grundstoff hergestellt, aus dem in der weiterverarbeitenden Industrie ein Produkt erzeugt wird. Diese Produkte gelangen dann über den Handel zum Konsumenten und bleiben dort bis sie verbraucht sind oder der Kunde sich von ihnen entledigen möchte, sie also der Entsorgung zugeführt werden.

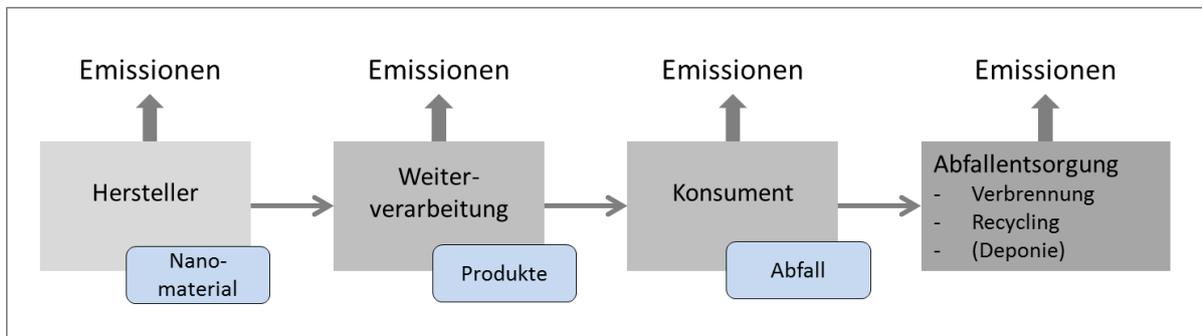


Abbildung 2-1 Mögliche Freisetzung von Nanopartikeln von „der Wiege bis zur Bahre“ nach (Struwe und Schindler 2012).

Während des gesamten Lebenszyklus können Nanopartikel in die Umwelt freigesetzt werden (siehe

Abbildung 2-1). Am Anfang steht die Herstellung der Produkte im industriellen oder gewerblichen Umfeld. Hierbei steht die Gesundheit der Mitarbeitenden im Vordergrund, welche durch die Inhalation von nanostrukturierten Stäuben, die dermale oder auch orale Aufnahme, beeinträchtigt werden können (Borm et al. 2006). Das Gesundheitsrisiko wird nicht nur durch die Eigenschaften und die Toxizität der verwendeten Materialien im Zusammenhang mit der Expositionskonzentration des Stoffes bestimmt. Zur Abschätzung des Gesundheitsrisikos von synthetischen Nanomaterialien spielt die Struktur der Partikel, die Partikelgröße und deren Anzahlkonzentration eine ausschlaggebende Rolle. Dadurch stellt die Nanotechnologie eine neue Herausforderung für die Arbeits- und Umweltmedizin dar (Fissan et al. 2014).

Kuhlbusch et al. (2011) kommen in ihrem Review über die Exposition von Nanopartikeln am Arbeitsplatz, in dem Studien zur Freisetzung unterschiedlicher Materialien in verschiedenen

Bereichen miteinander verglichen werden, zu dem Schluss, dass die verwendeten Messmethoden einen essenziellen Aspekt bei der Auswertung der Studien darstellen. Dabei sind die Partikelgröße und die Partikelanzahlkonzentration die wichtigsten Messgrößen, welche für den Vergleich herangezogen werden. Der Nachteil dieser Messmethoden ist, dass eine zeitgleiche chemische Analyse nicht ohne weiteres möglich ist. Die Schwierigkeit in der Durchführung der Experimente und Studien besteht darin, die freigesetzten synthetischen Nanopartikel von der generell vorliegenden Hintergrundbelastung zu detektieren. In den meisten Studien werden hierzu elektronenmikroskopische Verfahren, wie REM – Rasterelektronenmikroskopie oder TEM – Transmissionselektronenmikroskopie, in Kombination mit EDX – energiedispersive Röntgenanalyse verwendet, wodurch die chemische Zusammensetzung einzelner Partikel analysiert werden kann. Diese elektronenmikroskopischen Verfahren sind jedoch sehr zeit- und kostenintensiv (Kuhlbusch et al. 2011).

Nach Gottschalk und Nowack (2011) sind die bisher vorliegenden Ergebnisse der produktbasierten Experimente zur Freisetzung nur eingeschränkt verwertbar, da sie lediglich einen kleinen Teil der Bandbreite an Möglichkeiten der Freisetzung eines Produktes widerspiegeln und die Produktvielfalt sowie deren Eigenschaften nicht berücksichtigt werden. Hinzu kommt, dass Experimente nicht ausreichend wiederholt wurden und somit nicht als repräsentativ zu bewerten sind. Ein wichtiger Aspekt, den die Ergebnisse dieser Studie zeigen, ist, dass das in die Umwelt freigesetzte Material eine veränderte Struktur gegenüber dem eingesetzten Nanomaterial, aus dem das Produkt hergestellt wurde, aufweist (Gottschalk und Nowack 2011).

Hischier und Walser (2012) stellen in ihrer Studie von 2012 den aktuellen Stand des *life cycle assessment* dar und kommen zu dem Schluss, dass bisher kaum vollständige Lebenszyklusanalysen von Nanomaterialien bis hin zur Entsorgung durchgeführt wurden sowie die allgemeine Datenlage unvollständig und inkongruent ist (Hischier und Walser 2012). Die Freisetzung der Nanopartikel in die Umweltkompartimente und deren Verbleib muss in die Analyse eingeschlossen werden, da nur so eine vollständige Folgenabschätzung für künstlich hergestellte Nanomaterialien möglich ist. Es liegen zwar Studien zur Emission der synthetischen Nanopartikel während des Produktlebenszyklus vor, die Datenlage ist bisher jedoch noch nicht ausreichend, sodass nur Abschätzungen zur Freisetzung gemacht werden können.

Studien, die sich mit der Entsorgung und dem Recycling dieser Materialien beschäftigen, sind bisher kaum zu finden (Holder et al. 2013). Hier besteht ein großer Bedarf an Forschungsarbeiten zur Nanopartikel-Freisetzung. Im Mai 2012 erschien im Journal *Nature Nanotechnology* die Veröffentlichung einer Arbeit aus der Schweiz, bei der die Freisetzung von synthetischen Nanopartikeln bei der Hausmüllverbrennung untersucht wurde (Walser et al. 2012a). In dieser wurde nanoskaliges Ceroxid als Tracerstoff eingesetzt, welches von der Rauchgasreinigung zurückgehalten und nicht in die Umwelt freigesetzt wurde.

In Abbildung 2-2 sind die verschiedenen Stoffströme der Abfallverbrennung in einer Müllverbrennungsanlage (MVA) und die Wege der Freisetzung in die Umweltkompartimente Luft, Wasser und Boden vereinfacht dargestellt.

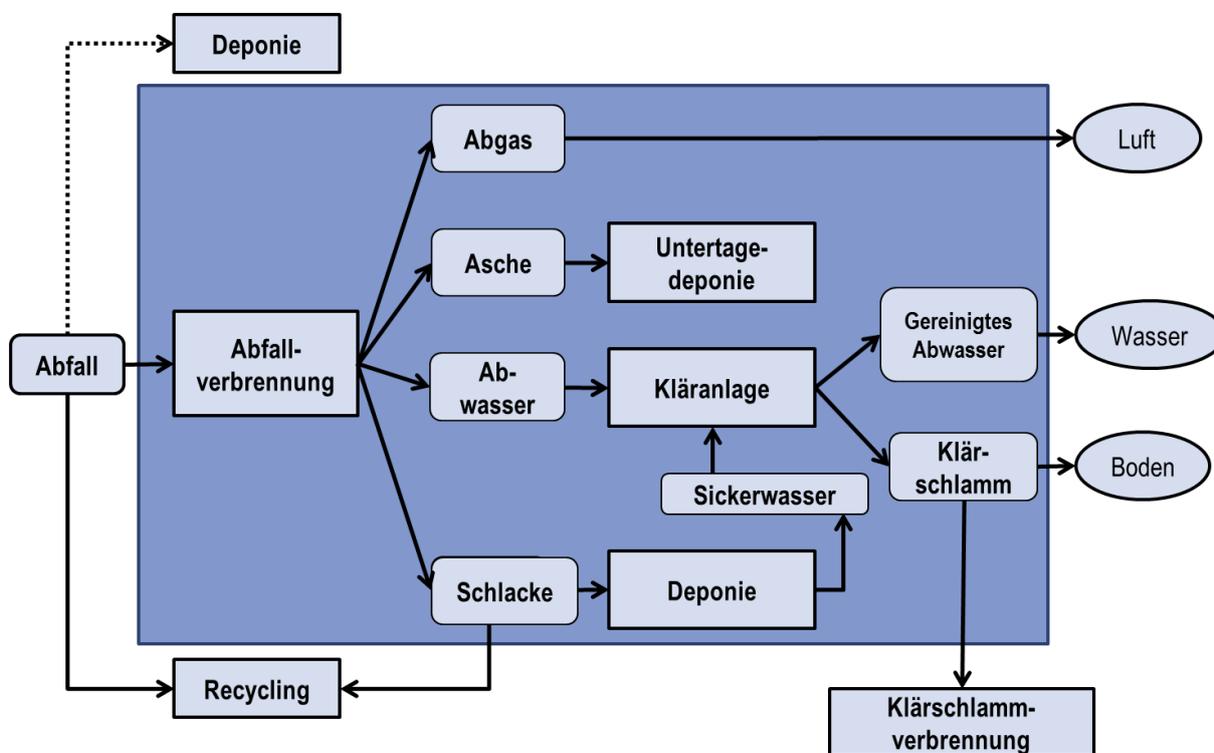


Abbildung 2-2: Fließbild Abfallverbrennung in einer MVA und die möglichen Wege der Freisetzung von Nanopartikeln in die Umweltkompartimente Luft, Wasser und in den Boden.

Abfallverbrennungsanlagen bestehen generell aus drei Einheiten: Der Feuerung, dem Abhitzeessel und der Rauchgasreinigung. Feuerungsteil und Kessel ähneln sich bei allen Anlagen, während sich die Rauchgasreinigung stark unterscheiden kann. Generell fallen bei allen Rauchgasreinigungs-Systemen Flugaschen an, teilweise auch feste Rückstände und das gereinigte Abgas, bei nassen Systemen auch Abwasser (Abbildung 2-2). Die Schlacken aus der

Feuerung werden im Straßenbau als Recyclingmaterial eingesetzt oder direkt deponiert. Abwässer werden in eine Abwasserreinigungsanlage eingeleitet und Aschen unter Tage deponiert oder als Bergversatzmaterial verwendet. Die gereinigte Abluft wird über den Kamin in die Atmosphäre abgegeben.

In einer Forschungsarbeit, die von der ETH Zürich durchgeführt wurde, wurden die nanopartikulären Tracer-Stoffe in den Bunkerraum verdüst (Walser et al. 2012a). So konnte beurteilt werden, ob Nanopartikel in das Rauchgas freigesetzt werden oder auf dem Verbrennungsrost verbleiben, bzw. mit der Rostasche aus der Anlage ausgetragen werden. Walser et al. (2012) haben zwei Szenarien an einer Kehrichtverbrennungsanlage in der Schweiz untersucht. Zuerst wurde die Tracer-Suspension direkt auf den auf dem Rost liegenden Abfall aufgebracht, in der zweiten Versuchsreihe wurde der Tracer in das Rauchgas verdüst. Die Probenahme erfolgte in beiden Fällen gleichermaßen über einen Zeitraum von fünf Stunden. Rauchgasproben wurden hinter dem heißbetrieblenen Elektrofilter und im Kamin entnommen, als Feststoffströme wurden die Schlacke, das Schlackewasser, die Flugasche sowie das Quenchwasser beprobt. Die Wiederfindungsrate für Cer, das in Form von Ceroxid als Tracermaterial benutzt wurde, lag bei 39% bzw. 34%. Die Flugasche aus dem vorderen Teil des Kessels wird in den Schlackebunker ausgetragen, in diesem Stoffstrom wurden 53% des Tracers wiedergefunden. Weitere 45% wurden im Flugaschestrom detektiert, der aus dem hinteren Kessel und dem heißen Elektrofilter ausgetragen wird. Insgesamt wurden somit 98% des wiedergefundenen Ceroxids mit der Flugasche ausgetragen. Im Quenchwasser wurden noch 1,7% des detektierten Tracers gemessen und am Kamin eine leicht erhöhte Cer-Fracht von 0,499 mg/h. Insgesamt wurden 34% des dosierten Tracers wiedergefunden. (Walser et al. 2012b) Walser et al. (2012) kommen somit zu dem Ergebnis, dass das eingebrachte Tracermaterial zusammen mit dem Flugstaub ausgetragen wird.

An der Sonderabfallverbrennungsanlage der BASF Ludwigshafen wurden ebenfalls Versuche zur Bestimmung der Abscheideleistung von Nanopartikeln im Rauchgas mit Ceroxid als Tracerstoff durchgeführt. Dazu wurde, wie bei den Versuchen an der Rückstandsverbrennungsanlage Dormagen (RVAD), die Nano-Suspension in die Nachbrennzone einer Verbrennungslinie verdüst. Die Abgasreinigung setzt sich aus einem Elektrofilter zur Entstaubung, einem SCR-Katalysator und einem mehrstufigen Wäscher zusammen. Bezogen auf die im Rohgas gemessene Cer-Konzentration konnte eine Abscheidung von 99,999% über die gesamte Rauchgasreinigung nachgewiesen werden. An der Messstelle hinter dem Abhitzekeessel wurde die Partikelgrößenverteilung der Cer-

Massenkonzentration durch die chemische Analyse der einzelnen ELPI-Impaktorstufen bestimmt. Der Modalwert der Verteilung im staubarmen Betrieb ($0,1 - 0,4 \text{ mg/Nm}^3$) liegt bei einem Partikeldurchmesser von $0,5 \text{ }\mu\text{m}$. Im staubreichen Betrieb ($1,2 - 2,5 \text{ g/Nm}^3$) verschiebt sich der Modalwert der Partikelverteilung hin zu einem Durchmesser von $1 \text{ }\mu\text{m}$. (Hölemann et al. 2019)

An der MVA Weisweiler wurden im Jahr 2015 Verbrennungs- und Filtrationsversuche mit Nano-Bariumsulfat (BaSO_4) als Tracerstoff durchgeführt. Der Tracer wurde direkt auf den Abfall aufgebracht und gleichmäßig verteilt. Die Wiederfindungsrate betrug $68,1\%$ bezogen auf die insgesamt dosierte Menge an BaSO_4 , wovon $59,1\%$ in der Rostasche detektiert wurden. In Flug- und Kesselasche konnten die restlichen 9% festgestellt werden. Die im Rohgas gemessenen $1,3\%$ BaSO_4 wurden größtenteils mit der Flugasche im Gewebefilter abgeschieden, sodass im Reingas weniger als 1 ppm des Tracers analysiert wurde. (Baran und Quicker 2017) In dieser Versuchsreihe zeigt sich ein anderes Bild als in den zuvor beschriebenen Arbeiten. Bei der Verwendung von Bariumsulfat wird der Tracer vor allem in der Rostasche wiedergefunden.

Vejerano et al. (2014) haben Verbrennungsversuche im Labormaßstab mit unterschiedlichen nanopartikelhaltigen Abfällen durchgeführt und kamen zum Ergebnis, dass die Nanopartikel vor allem in der Rostasche zurückbleiben. Die Bildung von größeren Aggregaten wurde bei Titandioxid, Ceroxid und Eisenoxid beobachtet, während Nickeloxid, Silber und Cadmiumselenid ihre Partikelgröße und Form beibehalten und sich eher verkapselt haben. (Vejerano et al. 2014)

Im Rahmen eines vom Umweltministerium geförderten Projektes wurde die Freisetzung von Nanopartikeln durch Verbrennungsversuche an Kleinf Feuerungsanlagen und an je einer Klärschlamm- und Abfallverbrennungsanlage untersucht. Als Tracerstoff wurde Titandioxid verwendet, das auf den zu verbrennenden Abfall bzw. Klärschlamm aufgebracht oder in den Brennstoff eingearbeitet wurde. Insgesamt wurde bei allen Versuchen beobachtet, dass das Titandioxid zum größten Teil in den festen Verbrennungsrückständen zurückbleibt und nicht in das Rauchgas übergeht. Der Anteil an Tracer, welcher in das Rauchgas übergeht, wird zusammen mit der Flugasche durch die jeweiligen Rauchgasreinigungseinrichtungen abgeschieden (Börner et al. 2016).

2.2 Grundlagen zur Bildung und Verhalten von Nanopartikeln in Aerosolen

Ein Aerosol ist ein disperses System flüssiger oder fester Partikel in einer Gasphase. Aerosole entstehen durch Kondensation von Gasen oder durch Abspaltung von festen oder flüssigen Stoffen. Ein natürliches Aerosol ist z. B. die Meeressgicht, wo kleine Salztropfen aus dem Meerwasser in die Luft getragen werden. Anthropogene Quellen für Aerosole sind Verbrennungsprozesse, bei denen bspw. Ruß in die Atmosphäre abgegeben wird. Die Partikel liegen meist nicht einzeln vor, sondern mehrere Primärpartikel formen ein Agglomerat (Friedlander 2000).

Bei Aggregaten sind die Primärpartikel durch kovalente Bindungen miteinander verbunden. Zwischen den Primärpartikeln bilden sich Sinterbrücken aus, die so stark ausgeprägt sein können, dass die Primärpartikel kaum mehr identifiziert werden können. Die Oberfläche von Aggregaten ist kleiner als die Summe aller Oberflächen der Primärpartikel (Friedlander 2000).

Ein Agglomerat ist ein Zusammenhalt von Primärpartikeln, Aggregaten oder einer Mischung beider durch adhäsive Kräfte, hauptsächlich bedingt durch Van-der-Waals-Kräfte, aber auch elektrostatische Kräfte und der Oberflächenspannung. Diese Kräfte sind abhängig vom Material, von der Partikelform und -größe. In einem Aerosol liegen die Partikel meist agglomeriert vor, die Gesamtoberfläche des Agglomerats ist dabei identisch mit der Summe aller Oberflächen der einzelnen Partikel (Hinds 1999).

2.2.1 Flammensynthese

Für die technische Anwendung werden Nanopartikel in unterschiedlichen Prozessen hergestellt, die dem *Top-Down* und *Bottom-Up* Prinzip zugeordnet werden können. Beim *Top-Down*, was einem Prozess von oben nach unten entspricht, werden die Nanopartikel z. B. durch die mechanische Zerkleinerung oder durch einen Mahlprozesses aus dem Ursprungsmaterial erzeugt. Im *Bottom-Up* Verfahren werden Strukturen mittels chemisch-physikalischer Prozesse aufgebaut. Die Auswahl des jeweiligen Verfahrens richtet sich nach der chemischen Zusammensetzung und den anvisierten Eigenschaften der herzustellenden Nanopartikel (Roth 2007).

Bei der Flammensynthese werden flüchtige Metall-Precursor, wie Metallchloride, in eine Flamme eingedüst, dadurch verbrennt das Lösemittel und Nanopartikel bilden sich durch Kondensation sowie der Nukleation der Metalloxiden. *Gas-to-particle conversion* bezeichnet

die Bildung von Nanopartikeln aus der Gasphase (Friedlander 2000). Dabei laufen die in Abbildung 2-3 aufgeführten Prozesse ab:

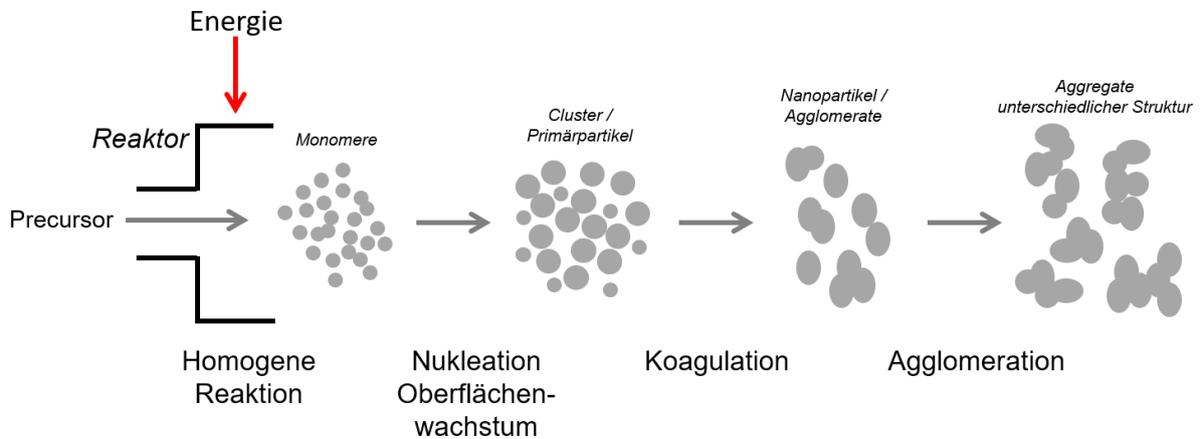


Abbildung 2-3 Mechanismus der Partikelbildung aus einer Gasphase (*gas-to-particle conversion*) nach (Nakaso et al. 2001).

- In einem chemisch-physikalischen Prozess wird durch Energiezufuhr aus einer Vorläufersubstanz (*Precursor*) eine übersättigte Gasphase aus Monomeren gebildet.
- Durch homogene Nukleation bilden sich aus der übersättigten Gasphase der Monomere Keime (*self-nucleation*).
- Stabile Keime kollidieren, wachsen zusammen (Oberflächenwachstum) und formen größere Primärpartikel, währenddessen können die Partikel noch flüssig oder schon fest sein.
- Primärpartikel stoßen zusammen und formen größere Partikel. Dieser Prozess wird Koagulation genannt. Die Koagulation verlangsamt sich mit zunehmender Partikelgröße und/oder abnehmender Gastemperatur.
- Wenn zwei Agglomerate aufeinanderstoßen entstehen Aggregate, die aus mehreren Primärpartikeln bestehen und fraktale Strukturen bilden können. (Friedlander 2000; Roth 2007).

Ist das Vorliegen einer übersättigten (metastabilen) Gasphase quantitativ, kann die Übersättigung mit dem Sättigungsgrad S_i beschrieben werden. Liegt in der Gasphase ein kondensierbarer Stoff vor, so ist S_i als das Verhältnis vom Partialdruck p_i zum Sättigungsdampfdruck p_{si} definiert.

$$S_i = \frac{p_i}{p_{si}} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Durch statistische Molekülbewegungen bilden sich in einer übersättigten Phase sogenannte Cluster. Erreichen diese einen kritischen Radius r^* entstehen stabile Keime. Wird r^* nicht erreicht, zerfällt der Cluster und geht wieder in die Gasphase über.

Die zur Bildung eines wachstumsfähigen Keimes erforderliche Keimbildungsenergie wird über die Änderung der freien Enthalpie ΔG ausgedrückt (Schaber 2010).

$$\Delta G = A_\gamma - V \frac{RT}{V_m} \cdot \ln S_i \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Hierbei beschreibt der Oberflächenterm A_γ mit der Grenzflächenenergie γ die zugeführte Oberflächenarbeit, um einen Tropfen mit der Oberfläche A zu erzeugen. Durch die Expansion von p_i auf den Sättigungsdampfdruck p_{si} wird Energie gewonnen, die durch den Volumenterm $V \frac{RT}{V_m} \cdot \ln S_i$ dargestellt wird. Dabei ist V_m das molare Volumen der Komponente i . Mit der Oberfläche $A = 4\pi r^2$ und dem Volumen $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ für ideale Kugeln kann die Gleichung 2-2 in Abhängigkeit des Partikelradius dargestellt werden (Abbildung 2-4).

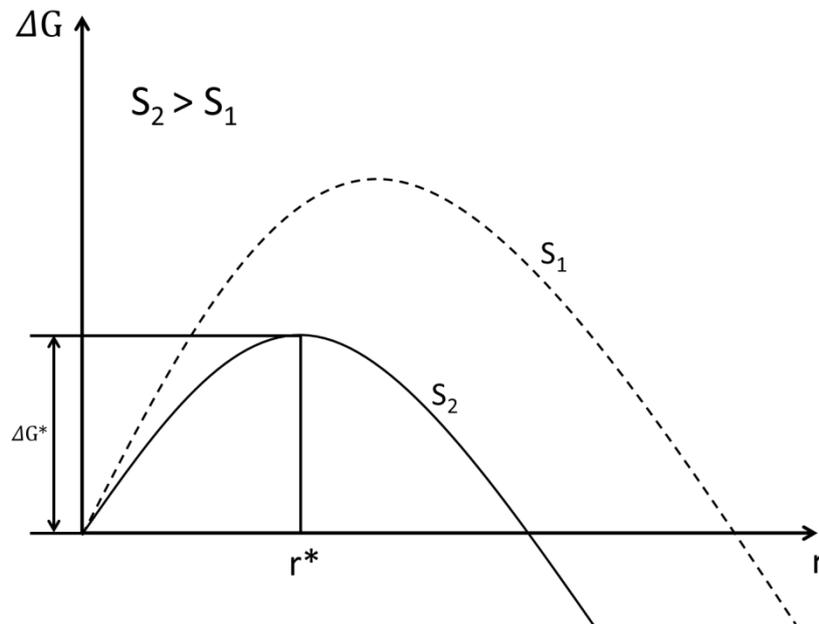


Abbildung 2-4 Verlauf der Clusterbildungsenergie (siehe Gleichung 2-2) in Abhängigkeit des Clusterradius bei konstanter Temperatur. S beschreibt den Sättigungsgrad (Schaber 2010).

Es wird ersichtlich, dass mit steigendem Sättigungsgrad die Bildung von wachstumsfähigen Keimen durch Absenkung der Keimbildungsenergie ΔG^* und Verringerung des kritischen Clusterradius r^* begünstigt wird.

Der Sättigungsgrad, ab dem eine nennenswerte Bildung von Keimen beobachtet werden kann, wird als kritischer Sättigungsgrad S_{kri} bezeichnet. Dieser liegt für homogene Keimbildung in Abhängigkeit vom betrachteten System bei etwa zwei bis sechs und bei heterogener Keimbildung nahe am Wert eins. Der Maximalwert der freien Enthalpie $r = r^*$ stellt ein instabiles Gleichgewicht dar, dessen Ableitung nach dem Clusterradius den Wert Null ergeben muss.

$$\left(\frac{\delta(\Delta G)}{\delta r}\right)_{T,S} = 0 \quad \text{Gleichung 2-3}$$

Durch das Auflösen von Gleichung 2-2 nach $\ln S_i$ und dem Einsetzen von Gleichung 2-1 wird die Kelvin-Gleichung für Einstoff-Systeme gebildet.

$$\ln \frac{p_i}{p_{si}} = \frac{2\gamma V_m}{r RT} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Diese zeigt den Anstieg des Partialdruckes einer Spezies über deren gekrümmter Oberfläche im Vergleich zu einer ebenen Oberfläche. Für Keime mit Radius $r < r^*$ ist die Gasphase nicht gesättigt und es kommt zur Verdampfung. Dagegen sind Keime mit Radius $r > r^*$ wachstumsfähig, da für diese eine übersättigte Gasphase vorliegt.

2.2.2 Aerosolwachstum durch Koagulation

Monodisperse Koagulation

Bei der Koagulation treffen einzelne Partikel aufeinander und formen ein neues Partikel. Dadurch nimmt die Anzahl an Partikeln kontinuierlich ab, während die durchschnittliche Partikelgröße zunimmt. Der Prozess der Koagulation wird auch Agglomeration genannt, die entstehenden Partikelcluster werden als Agglomerate bezeichnet. (Hinds 1999)

In einem definierten Volumen nimmt mit jeder Kollision zweier Partikel die Anzahl der Partikel um eins ab. Für eine monodispersen Koagulation, bei der alle Partikel die gleiche Größe aufweisen, kann die Änderungsrate der Anzahlkonzentration von N Partikeln wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{dN}{dt} = -K_0 N^2 \quad \text{Gleichung 2-5}$$

$$K_0 = 4\pi d_p D \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Der Koagulationskoeffizient K_0 hat die Dimension m^3/s und ist abhängig von der Partikelgröße und dem Diffusionskoeffizienten D . Der Diffusionskoeffizient D hat die Dimension m^2/s und wird nach der Stokes-Einstein Gleichung für Aerosolpartikel berechnet.

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

k = Boltzmann Konstante

T = Temperatur

C_c = Cunningham Korrekturfaktor

η = Viskosität

Der Cunningham Korrekturfaktor gleicht die Ungenauigkeit aus, die sich für Partikel ergibt, deren Größe sich der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle annähert, zwischen denen sich die Partikel bewegen. Je kleiner die Partikelgröße, desto größer ist der Korrekturfaktor. Für 1 nm große, sphärische Partikel beträgt der Cunningham-Korrekturfaktor unter Standardbedingungen 216 (Friedlander 2000). Für Partikel größer 0,4 μm gleicht sich der Cunningham Korrekturfaktor der Zahl eins an und ist vernachlässigbar. (Hinds 1999).

Mit jedem Zusammenstoß nimmt die Partikelanzahl im definierten Volumen um eins ab. Nach einer Zeit t hat sich die Anzahl der Partikel wie folgt verringert, N_0 definiert die Partikelanzahl am Anfang:

$$N(t) = \frac{N_0}{1+N_0 K_0 t} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Während die Anzahl der Partikel abnimmt, nimmt die Größe der Partikel mit t zu. Die Wachstumsrate wird durch Gleichung 2-9 beschrieben.

$$\frac{d(t)}{d} = \left[\frac{N_0}{N(t)} \right]^{1/3} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Die Größe der Partikel nimmt mit der dritten Wurzel der Anzahlkonzentration zu. Das heißt im Umkehrschluss, dass sich die Anzahlkonzentration um das Achtfache verringern muss, um den Partikeldurchmesser zu verdoppeln. Während beim Prozess der Koagulation die Anzahlkonzentration abnimmt, zeitgleich die Partikelgröße zunimmt, bleibt die Partikelmasse nach dem Gesetz der Massenerhaltung gleich.

Polydisperse Koagulation

Die Koagulationsrate ist abhängig vom Koagulationskoeffizienten, der von der Partikelgröße beeinflusst wird. Somit müssen bei polydispersen Aerosolen verschiedene Durchmesser (d_1, d_2) berücksichtigt werden.

Der Koagulationskoeffizient von zwei Partikeln verschiedener Größe errechnet sich wie folgt:

$$K_{1,2} = \pi(d_1D_1 + d_1D_2 + d_2D_1 + d_2D_2) \quad \text{Gleichung 2-10}$$

Vereinfacht bedeutet dies, dass die Koagulation bei zwei verschieden großen Partikeln schneller abläuft als bei monodispersen Partikeln der gleichen Größe, weil der Koagulationskoeffizient in jedem Fall größer ist. Große Partikel haben eine große Oberfläche, aber eine kleinere Diffusionsrate, im Gegensatz zu kleinen Partikeln, die nur eine kleine Oberfläche besitzen, aber eine größere Diffusionsrate aufweisen. Die Masse der zusammengesetzten Partikel wird stark durch die Masse des größeren Partikels bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind Koagulationskoeffizienten für Partikel mit verschiedener Größe dargestellt:

Tabelle 2-1: Koagulationskoeffizienten für Partikel verschiedener Größe (Hinds 1999).

d_1	d_2	d_2	d_2	d_2
	0,01 μm	0,1 μm	1,0 μm	10 μm
0,01 μm	9,6	122	1.700	17.000
0,1 μm	122	7,2	24	220
1,0 μm	1.700	24	2,4	10,3
10 μm	17.000	220	10,3	3

Je größer der Größenunterschied der Partikel, desto größer ist der Koagulationskoeffizient und somit die Koagulationsrate, welche zusätzlich mit steigender Temperatur zunimmt.

2.2.3 Sintern

Wird einem Agglomerat oder Aggregat hinreichend viel Wärme zugeführt, so ist es bestrebt seine Grenz- bzw. Oberflächenenergie zu verringern. Die Reduktion der Oberfläche erfolgt dabei über unterschiedliche Transportmechanismen. Es wird zwischen viskosem Fließen, Oberflächen-, Korngrenz-, Gitter- und Gasphasendiffusion unterschieden (Abbildung 2-5).

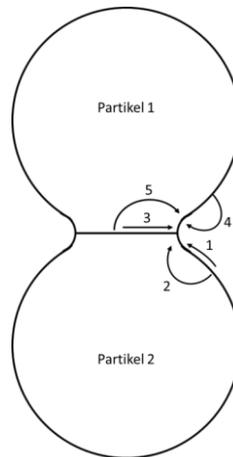


Abbildung 2-5: Diffusionswege zur Kontaktfläche zweier benachbarter Partikel: 1 Oberflächendiffusion, 2 Gitterdiffusion, 3 Korngrenzendiffusion 4 Gasphasendiffusion, 5 Gitterdiffusion, (DeJonghe 2003).

Im Anfangsstadium des Sinterprozesses kommt es zur Ausbildung von Sinterhälsen. Verantwortlich hierfür sind die in Abbildung 2-5 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellten Diffusionswege 1, 2 und 4, die den diffusiven Transport von der Partikeloberfläche zur Kontaktfläche benachbarter Partikel beschreiben. Die Diffusionswege 3 und 5, von der Korngrenze zur Oberfläche des Partikels, haben eine Annäherung der Partikelschwerpunkte zur Folge und tragen damit zur Verdichtung des Aggregates bei (Rahaman 2017). Die einzelnen Diffusionsvorgänge treten während des Sinterns parallel auf.

In Abhängigkeit der Stoffeigenschaften und der Prozessbedingungen existiert ein dominanter Transportpfad. So sintern amorphe Oxidkeramiken, wie Siliziumdioxid, hauptsächlich durch viskoses Fließen, während bei kristallinen Partikeln (TiO_2 oder CeO_2) Korngrenzen- und Oberflächendiffusion die dominanten Mechanismen bilden (Eggersdorfer und Pratsinis 2013).

In Abbildung 2-6 ist die Entwicklung des Mobilitätsdurchmessers und des mittleren Primärpartikeldurchmessers in Abhängigkeit von der Sinterzeit dargestellt. Der Mobilitätsdurchmesser und die Primärpartikelgröße nähern sich im Verlaufe des Sinterprozesses an, bis beide für eine ideale Kugel identisch sind.

Die einzelnen Primärpartikel eines locker strukturierten Agglomerats verschmelzen während des Sinterns zunächst mit den benachbarten Partikeln, sodass der Primärpartikeldurchmesser zunimmt und die Anzahl der Primärpartikel im Agglomerat abnimmt, bis schließlich alle Partikel zu einer Kugel versintert ist. Der Mobilitätswert dieses Partikels nimmt während diesem Vorgang ab. Der Mobilitätswert ist ein Größenäquivalent. Partikel mit gleicher Ladung bewegen sich mit der gleichen Geschwindigkeit durch ein elektrisches Feld. Nimmt der Umfang eines Partikels durch das Sintern ab, so lagern sich weniger Ionen am Partikel an und der Mobilitätswert sinkt.

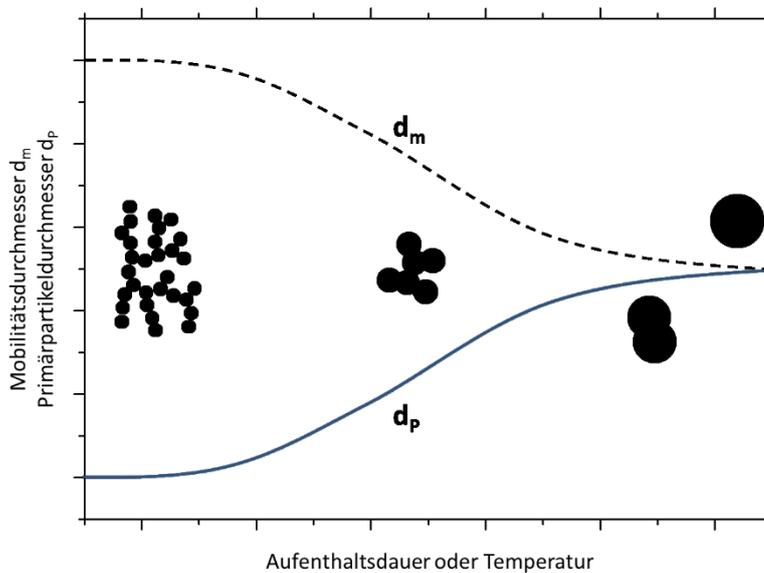


Abbildung 2-6 Die Entwicklung des Mobilitätswertes d_m und des Primärpartikeldurchmessers d_p mit steigender Sinterzeit oder Temperatur (Eggersdorfer & Pratsinis 2013).

2.3 Mechanistische Hypothese zur Agglomeratstabilität von Nanopartikeln in Flammen

Es werden drei mechanistische Hypothesen aufgestellt, die beschreiben, welche Vorgänge in der Flamme auftreten können, wenn eine Nanopartikel-Suspension in einer Flamme verdunstet wird. Im folgenden Schema ist dargestellt, wie sich der Einfluss der Flamme auf die Agglomerat-Struktur auswirken kann.

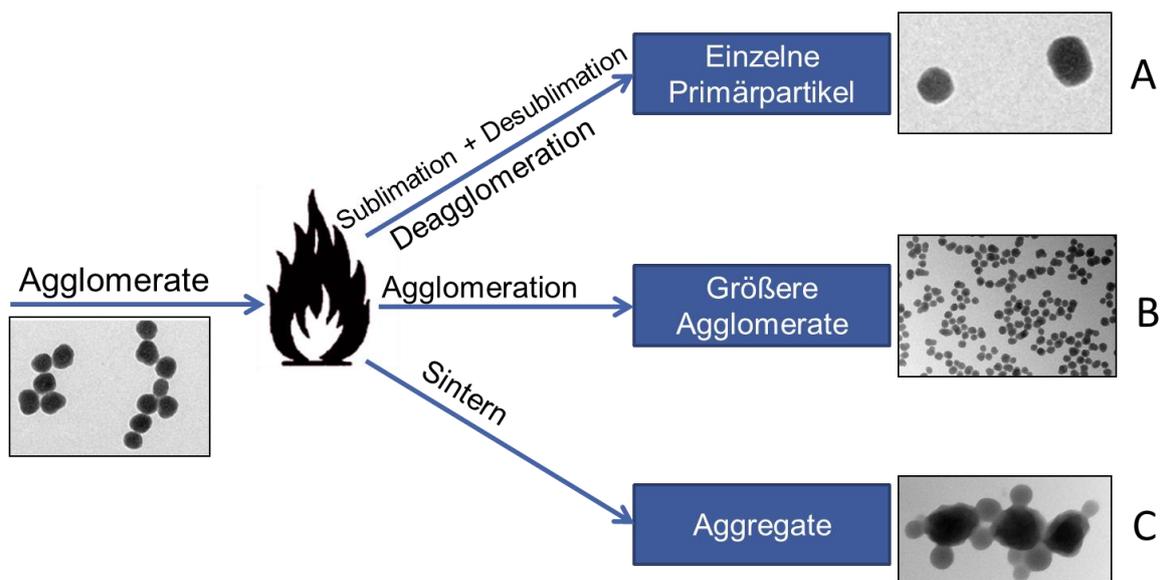


Abbildung 8: Hypothese zu den mechanistischen Pfaden der Agglomerate in der Flamme.

Es besteht die Möglichkeit, dass die Agglomerate vereinzeln, sich also viele kleinere Partikel bilden, oder dass sie zu größeren Agglomeraten koagulieren. Infolge der hohen Temperaturen in Flammen können die Agglomerate auch zu Aggregaten sintern.

Die Veränderung der Agglomerate wird durch verschiedene Mechanismen hervorgerufen. Zum Vergleich der verschiedenen Prozesse ist die Auswirkung auf die Verteilungsfunktion in Tabelle 2-2 vergleichend dargestellt.

Tabelle 2-2 Auswirkung der Prozesse in der Flamme auf die Verteilungsfunktion des Aerosols.

Messgröße	A Bildung einzelner Partikel	B Agglomeration	C Sintern
Mobilitätsdurchmesser (d_m)	Abnahme	Zunahme	Abnahme
Anzahlkonzentration (c_N)	Zunahme	Abnahme	Keine Änderung
Breite der Verteilung (σ)	Abnahme	Zunahme	Abnahme

A Bildung einzelner Partikel

Es gibt zwei Prozesse, durch die einzelne Primärpartikel entstehen können.

Bei der Deagglomeration werden die adhäsiven Bindungskräfte der Agglomerate aufgebrochen und zerfallen in die einzelnen Primärpartikel oder zu kleineren Clustern (Seipenbusch et al., 2007). Bisher wurde die Deagglomeration immer im Zusammenhang mit mechanischer Energie untersucht.

Die andere Möglichkeit zur Bildung einzelner Partikel ist, dass die Partikel in der Flamme ganz oder teilweise verdampfen und durch Kondensation und Nukleation neue Partikel gebildet werden. Widiyastuti et al. (2009) haben beispielsweise Siliziumdioxid-Partikel mit einem Durchmesser von 800 nm in einer Methanflamme eingedüst und im Abgas der Flamme Siliziumpartikel mit einem Durchmesser von ca. 10 nm gemessen (Widiyastuti et al. 2009). In Abhängigkeit von der Flammentemperatur und der Ausgangspartikelgröße konnten neue Partikel mit unterschiedlichem Durchmesser erzeugt werden. Bei einer teilweisen Verdampfung lagerten sich die neu gebildeten Partikel an der Oberfläche der Ausgangspartikel an, während bei der vollständigen Verdampfung Primärpartikel gebildet wurden. Der Vorgang der Partikelbildung wird als *solid-to-particle conversion* bezeichnet und beschreibt die Bildung von Nanopartikeln in der Flamme durch das Eindüsen von festen Partikeln. In der heißen Zone der Flamme kommt es zur vollständigen oder teilweisen Verdampfung des Ausgangsmaterials, worauf es in den kühleren Zonen der Flamme zur Nukleation und Bildung einer neuen Partikelfraktion mit Durchmessern von unter 20 nm kommt (Widiyastuti et al. 2010).

In diesem Fall wirkt sich die Flamme auf die Funktion der Anzahlgrößenverteilung folgendermaßen aus: Aus einem Agglomerat wird eine hohe Anzahl kleinerer Primärpartikel gebildet, dadurch nimmt der Modalwert der Verteilungsfunktion ab und verschiebt sich hin zu kleineren Partikeldurchmessern. Die Anzahlkonzentration nimmt zu, während sich die Verteilungsbreite verringert. (Xiong et al. 2011)

B *Agglomeration*

Bei der Agglomeration kollidieren die Agglomerate und es bilden sich adhäsive Bindungen zwischen den Partikeln aus. Dabei nimmt die Anzahlkonzentration der Partikel mit der Zeit ab und der Modalwert der Verteilungsfunktion verschiebt sich zu Gunsten größeren Durchmesser, außerdem nimmt die Breite der Verteilung zu. Dieser Vorgang wird durch die Koagulations-Theorie beschrieben, siehe Kapitel 2.2.2.

C *Sintern*

Die Sintertemperatur ist abhängig von der Partikelgröße und nimmt mit sinkender Partikelgröße kleiner 20 nm signifikant ab. Bei hohen Temperaturen verschmelzen die Oberflächen agglomerierter Primärpartikel, wodurch der Durchmesser einzelner Primärpartikel zu-, jedoch die spezifische Oberfläche abnimmt. Die Anzahlkonzentration bleibt gleich, während der Modalwert und die Breite der Verteilungsfunktion des Aerosols abnehmen (Friedlander 2000).

3 EXPERIMENTELLE METHODEN

3.1 Stoffauswahl

Das wichtigste Kriterium bei der Auswahl eines geeigneten Metalloxids für die Laboruntersuchungen zur thermischen Stabilität von Nanopartikeln in Flammen war die gesundheitliche und ökologische Unbedenklichkeit. Somit wurden alle als akut giftig, gesundheitsschädlich oder umweltgefährlich deklarierten Stoffe bei der Auswahl ausgeschlossen. Der Stoff sollte als Tracerstoff bei den Untersuchungen an der Pilotverbrennungsanlage und an der Sonderabfallverbrennungsanlage eingesetzt werden. Zur Nachverfolgung der eingebrachten Nanopartikel in die Anlage und zur Bestimmung des Wirkungsgrades der Rauchgasreinigung muss der Tracerstoff, bei vorhandener Hintergrundbelastung in geringen Konzentrationen chemisch nachweisbar sein. Schließlich muss der eingesetzte Nano-Tracer in relevanten Mengen eingesetzt werden und im kg-Maßstab zur Verfügung stehen.

Die Auswahl der Substanzen für die Laborversuche fiel auf Ceroxid, Titandioxid, und Zinkoxid. Diese Oxide sind schon Gegenstand verschiedener Grundlagenuntersuchungen in der Nanotechnologie (Krug et al. 2009) und die wissenschaftlichen Informationen liegen zu diesen Stoffen vor.

3.1.1 Auswahl eines geeigneten Tracermaterials

Die ersten Tracer-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Pilotanlage BRENDA (**Bren**nkammer mit **Damp**fkessel) auf dem Gelände des KIT durchgeführt. Zur Auswahl eines geeigneten Tracermaterials an der Pilot-Verbrennungsanlage, wurde die für die Verbrennung vorgesehene Steinkohle genauer betrachtet. Kohle enthält eine Vielzahl von metallischen Spurenstoffen, was mit ihrer Entstehungsgeschichte zusammenhängt. Aus diesem Grund wurde die verwendete Steinkohle Typ *superfine* mittels ICP-MS auf ihre Spurenstoffe hin untersucht. Tabelle 3-1 ist das Ergebnis des semiquantitativen Elementscreenings zu entnehmen.

Tabelle 3-1: Semiquantitative ICP-MS Analyse von Steinkohle "superfine". Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Rohkohle.

Element	Konzentration in ppm
Aluminium	329,6
Eisen	1488
Zink	157,5
Titan	91,561
Kupfer	13,565
Cer	2,949
Zirkonium	2,362
Gold	0,004

Cer ist mit einem Massenanteil von ca. 3 ppm im Vergleich zu anderen üblichen Nanomaterialien, wie Titandioxid, Zinkoxid oder Aluminiumoxid, in einer verhältnismäßig geringen Konzentration vorhanden. Darüber hinaus steht Ceroxid über den Chemikalienhandel in ausreichenden Mengen zur Verfügung.

Aufgrund der Erfahrungen aus den Versuchen an der BRENDA-Anlage und unter Berücksichtigung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde Ceroxid auch als Tracerstoff für die Freisetzungsversuche an der Großanlage in Dormagen verwendet.

3.1.2 Stoffeigenschaften von Ceroxid

Das zu den Lanthanoiden gehörige Cer liegt, in seiner oxidierten Form, als thermisch stabiles Cerdioxid (CeO_2) vor. Neben CeO_2 existiert das weniger stabile Cer(III)oxid Ce_2O_3 und einige intermediäre CeO_{2-x} -Phasen ($0 < x < 0,5$), die jeweils durch die Reduktion von CeO_2 entstehen (Iwasaki und Katsura 1971). Stöchiometrisches Ceroxid hat eine hellgelbe Farbe, während nicht stöchiometrisches CeO_{2-x} blau bis schwarz gefärbt ist. Cerdioxid wird industriell durch die thermische Zersetzung von Cerchlorid (CeCl_3) oder Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) gebildet. Cerdioxid ist eine in Wasser unlösliche Substanz, die bei Temperaturen $> 1.900\text{ °C}$ thermisch stabil ist (Warncke 1978). Nanopartikuläres Cerdioxid kann im nass-chemischen Verfahren, z. B. durch Fällung, hydrothermale Synthese oder im Mikroemulsionsverfahren, hergestellt werden (Mädler et al. 2002). Alternativ kann Nano-Cerdioxid in der Gasphase produziert werden. Hierbei kommen vor allem die Spray-Pyrolyse von wässrigen Lösungen, das Plasmaverfahren oder die Flammen-Sprüh-Pyrolyse (FSP) in Betracht. Das FSP-Verfahren wird verwendet, um kristalline Partikel mit einer

großen spezifischen Oberfläche und einer hohen thermischen Stabilität zu erzeugen (Stark et al. 2004).

Ein weiteres Anwendungsfeld für nanopartikuläres Ceroxid ist die Verwendung als Poliermittel zur Erzeugung von glatten Oberflächen bei der Waferherstellung. Die Polierwirkung ist hierbei auf Wechselwirkungen zwischen Anionen- und Kationenfehlstellen im CeO_2 -Gitter zurückzuführen (Gathen 2008).

Nanopartikuläres Cerdioxid wird als Katalysator in Abgaskatalysatoren und Kraftstoffen zur Reduktion von CO-Emissionen verwendet. Bei der Redoxreaktion wechselt CeO_2 (Cer(IV)oxid) seinen Oxidationszustand zu Cer(III)oxid und gibt ein Sauerstoffatom zur Oxidation von Kohlenmonoxid frei. Cer(III)oxid ist thermisch nicht stabil und es folgt die Rückreaktion zu Cer(IV)oxid bei Sauerstoffüberschuss.



Ceroxid kommt in zwei Stöchiometrien vor, als Cer(IV)oxid (CeO_2) oder als Cer(III)oxid (Ce_2O_3). Unter Standardbedingungen liegt Cer(IV)oxid in der kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur mit einer Gitterkonstante von 0,54 nm vor (Zhang et al. 2002). Cer bildet im Kristallgitter eine kubisch flächenzentrierte Packung, während Sauerstoff-Ionen die Tetraederlücken besetzen (Biswas und Wu 2005; Yuan et al. 2009). In dieser Formation ist ein Cer-Ion von acht Sauerstoff-Ionen umgeben (Gangopadhyay et al. 2014). Cer(III)oxid (Ce_2O_3) entsteht durch die Reduktion von Cer(IV)oxid und hat eine hexagonale Kristallstruktur.

Bei den meisten katalytischen Reaktionen dient Cerdioxid als Sauerstoffpuffer, was auf die Redoxreaktion der Reaktionspartner $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ zurückzuführen ist (Sun et al. 2012; Yuan et al. 2009). Die Bildung von Sauerstoffleerstellen, in Verbindung mit der Reduktion von Cerdioxid an der Partikeloberfläche stellt sich als energetisch günstiger dar, verglichen mit dem Bulkmaterial (Wang et al. 2011; Mogensen 2000). Durch diese Defekte in der Gitterstruktur kommen verschiedene nichtstöchiometrische Zwischenformen $\text{CeO}_{(2-x)}$ vor (Panlener et al. 1975). Partiiell reduziertes CeO_{2-x} dient als Sauerstoff Reservoir in Redoxreaktionen, so können Sauerstoffatome bereitgestellt oder gebunden werden (Gangopadhyay et al. 2014). Aufgrund dieser Eigenschaft wird Ceroxid als Katalysator in unterschiedlichen Anwendungsbereichen eingesetzt.

Es wurde vielfach gezeigt, dass sich bei der Reduktion von Cer(IV)oxid die Kristallgitterstruktur verändert. Die Ce^{3+} -Ionen nehmen mehr Platz ein und schieben die Sauerstoffatome auseinander, daher hat Cer(III)oxid eine geringere Dichte als Cer(IV)oxid (Esch et al. 2005; Kamruddin et al. 2004; Tsunekawa et al. 1999; Zhang et al. 2002; Zhou & Huebner 2001). In Tabelle 3-2 sind die Stoffeigenschaften von Cer und seinen Oxiden im Vergleich dargestellt. Ce_2O_3 hat im Vergleich zu elementarem Cer und CeO_2 die niedrigste Dichte.

Tabelle 3-2 Stoffeigenschaften von Cer und seinen Oxiden CeO_2 und Ce_2O_3 (Gmelin).

Stoff	Molare Masse	Dichte	Schmelzpunkt	Gitterkonstante
	g/mol	kg/m³	°C	nm
Ce	140	6773	795	0,51
Ce_2O_3	328	6200	1687 - 2230	0,56
CeO_2	172	7650	1950 - 2400	0,54

Nanomaterialien weisen gegenüber dem Feststoff andere Eigenschaften auf, was auf ein relativ großes Verhältnis von Oberfläche zum Volumen zurückzuführen ist. Mit der Abnahme der Partikelgröße nimmt die Anzahl der Sauerstoff-Fehlstellen an der Partikeloberfläche zu (Deshpande et al. 2005). Ceroxid-Nanopartikel haben somit auch eine höhere Sauerstoff-Speicher-Kapazität als das Bulkmaterial (Baalousha et al. 2010; Sun und Xue 2013).

Ceroxid ist als Bulkmaterial verhältnismäßig reaktionsträge, in nanopartikulärer Form ändert es seine Eigenschaft jedoch deutlich zu einer hoch aktiven Substanz (Sun und Xue 2013; Sun et al. 2012). Die Reduzierbarkeit des Cer(IV)oxids nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu, da kleinere Partikel mehr Sauerstoffleerstellen aufweisen (Cordatos et al. 1996).

3.2 Messtechnik und Analytik

3.2.1 Hochtemperatur Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie wird die Masseänderung einer Substanz in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Die Masse einer Substanz kann sich aufgrund von chemischen Reaktionen oder Änderung des Aggregatzustandes, durch Verdampfen oder Sublimation mit steigender Temperatur ändern. Wesentliche Einflussfaktoren sind die Heizrate und die Zusammensetzung des Spülgases, daneben spielen die Probenvorbereitung und das Material des Wägetiegels eine Rolle (Hemminger & Cammenga 1989).

Die Untersuchungen zur Charakterisierung des Ausgangsmaterials wurden in einer symmetrischen aufgebauten Thermowaage Typ TAG der Firma Setaram am Institut für Angewandte Materialien am KIT durchgeführt. Bei dem Gerät handelt es sich um eine Mikrowaage, die als Balkenwaage ausgeführt ist. Die beiden Wägetiegel hängen in separaten Öfen, die bis auf maximal 1.600°C aufgeheizt werden können. Durch den direkten Vergleich von Referenz und Probe können Messungenauigkeiten, bedingt durch den statischen Auftrieb, während der Heizphase ausgeschlossen werden. Das Gerät zeichnet sich durch seine hochempfindliche Waage aus, die bis 0,1 µg genau misst.

Durchführung der Messungen:

Die Messungen wurden in Tiegeln aus einer Platin-Rhodium-Legierung, mit einem Fassungsvermögen von 20 mm³ durchgeführt. Ein Tiegel wurde mit Probenmaterial befüllt, während der andere Tiegel als Referenz leer eingesetzt wurde. Die Heizrate lag bei 10 K/min. Dabei wurde die Temperatur von Umgebungstemperatur bis ca. 1.600 °C aufgeheizt und mit der gleichen Rate wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Spülgas wurde mit einem Volumenstrom von 50 ml/min durch den Probenraum geleitet und setzte sich jeweils aus 80% Argon und 20% Sauerstoff zusammen.

Ceroxid mit folgender Spezifikation wurde untersucht:

Tabelle 3-3 Mit Thermogravimetrie untersuchtes Ceroxid.

Substanz	Hersteller	Primärpartikelgröße	Einwaage
Ceroxid	Alfa Aesar	30 nm	142,0 mg

Zur Feststellung der Messungenauigkeit wurde eine Messung mit einer Heizrate von 10 K/min mit zwei leeren Tiegeln durchgeführt. In Abbildung 3-1 ist das Ergebnis der Nullmessung zu sehen.

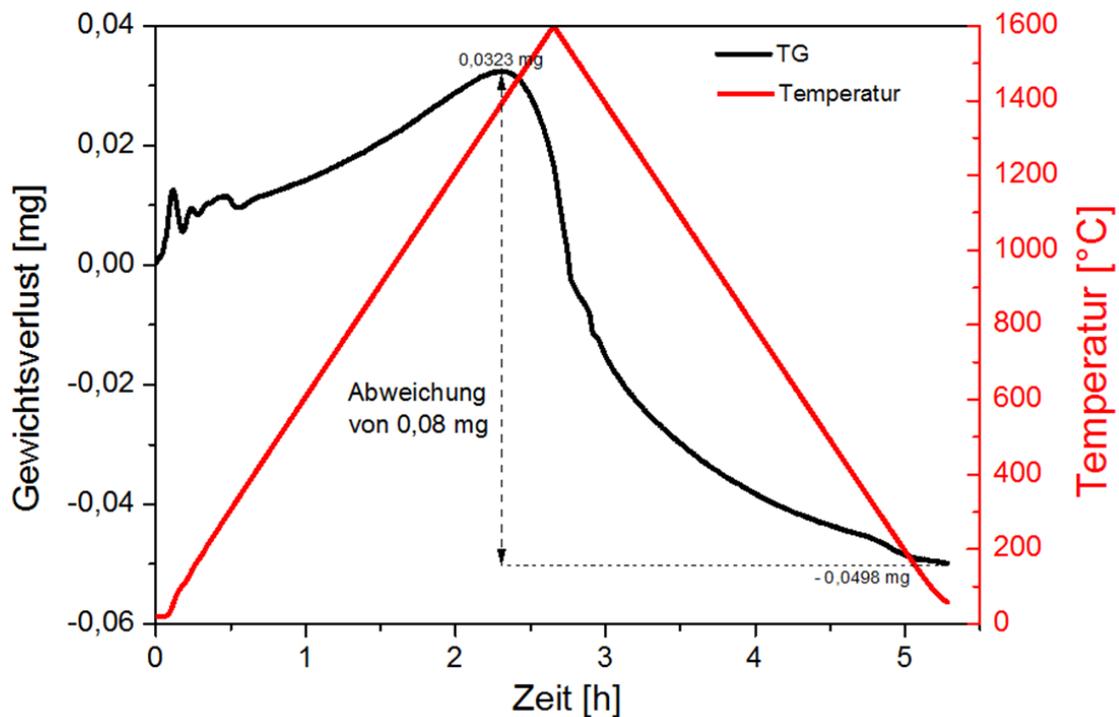


Abbildung 3-1 Thermogravimetrie des leeren Tiegels.

Die schwarze Kurve zeigt die Gewichtsveränderung des leeren Proben Tiegels gegenüber dem zweiten leeren Referenz Tiegel. Die rote Kurve zeigt den Temperaturverlauf von Raumtemperatur bis 1.600°C und wieder zurück auf Raumtemperatur. Die Messung zeigt eine Gewichtszunahme von + 0,03 mg während der Aufheizphase bis 1.360°C und daraufhin eine Abnahme des Gewichts auf – 0,05 mg im weiteren Verlauf der Messung. Dieser Messfehler muss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

3.2.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden am Institut für Toxikologie und Genetik (ITG) am Campus Nord des KIT mit einem Gerät der Firma Zeiss Typ EM 109 gemacht. Dieses TEM liefert elektronenmikroskopische Aufnahmen bis zu einer Vergrößerung von 1:140.000.

Die hochauflösenden TEM-Aufnahmen (HRTEM) wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie des KIT mit einem FEI Titan 80-900 gemacht, mit dem Aufnahmen bis zu einer Auflösung von 0,08 nm möglich sind. (Hodoroaba et al. 2014)

Durch die TEM Aufnahmen werden die SMPS Partikelmessungen validiert und die Struktur der Partikel untersucht. So konnten Veränderungen in der Agglomeratstruktur der Partikel bis hin zur Bildung von sphärischen Partikeln beobachtet werden. Dazu wurde aus dem Aerosol eine Partikelprobe auf einen im Durchmesser von 3 mm großen Träger (Grid) aufgebracht.

TEM Probenahme

Die TEM-Proben wurden auf zwei verschiedene Arten aus dem Strömungskanal genommen.

Filtergehäuse

Bei der Verwendung des Filtergehäuses der Fa. Tecora werden die TEM Grids auf einem 47 mm Nuclepore Polycarbonat-Filter fixiert und vom Aerosolstrom überströmt. Zur Fixierung werden Löcher in der Größe des TEM-Grids in ein Kohlenstoff-Pad gestanzt und auf den Nuclepore Filter geklebt. Die Grids können so in den gestanzten Löchern fixiert werden, siehe Abbildung 3-2.

Der Volumenstrom beträgt zwischen 0,2 – 0,5 l/min, bei einer Beladungszeit von 15 – 30 min. Zur Vermeidung von Partikelverlusten, aufgrund von Thermophorese, wurde das Filtergehäuse mit der dazugehörigen Gehäusebeheizung auf ca. 80°C beheizt. Das entspricht der Gastemperatur an der Probenentnahmestelle bei gezündeter Flamme.

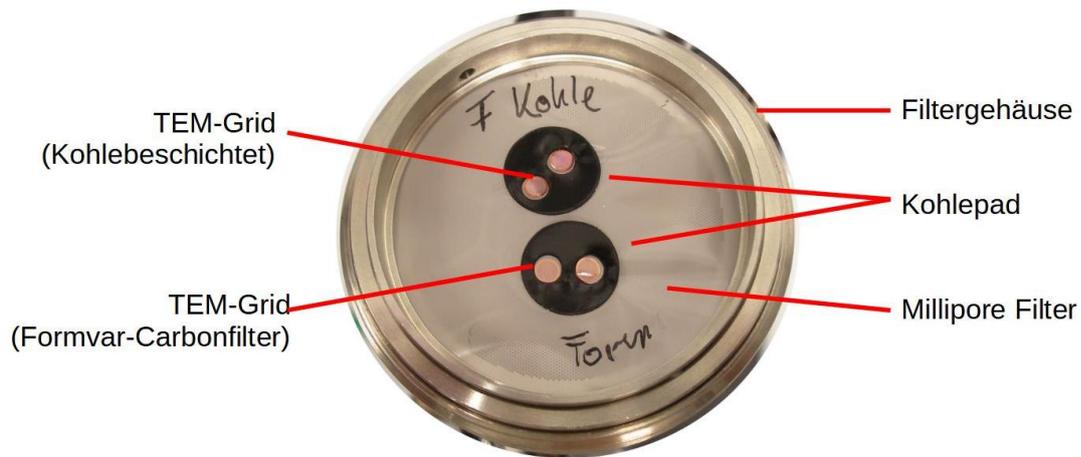


Abbildung 3-2: TEM-Probenahme mit einem Tecora Filtergehäuse. Die TEM-Grids werden mit Hilfe eines Kohlenstoff-Pad auf dem Nuclepore Filter fixiert.

Impaktor

Die TEM-Probenahme aus dem heißen Gas des Sinterofens wurde mit einem Impaktor durchgeführt, der speziell zur TEM Grid-Probenahme angefertigt wurde. Dieser ist in Abbildung 3-3 dargestellt.

Niederdruck Impaktor

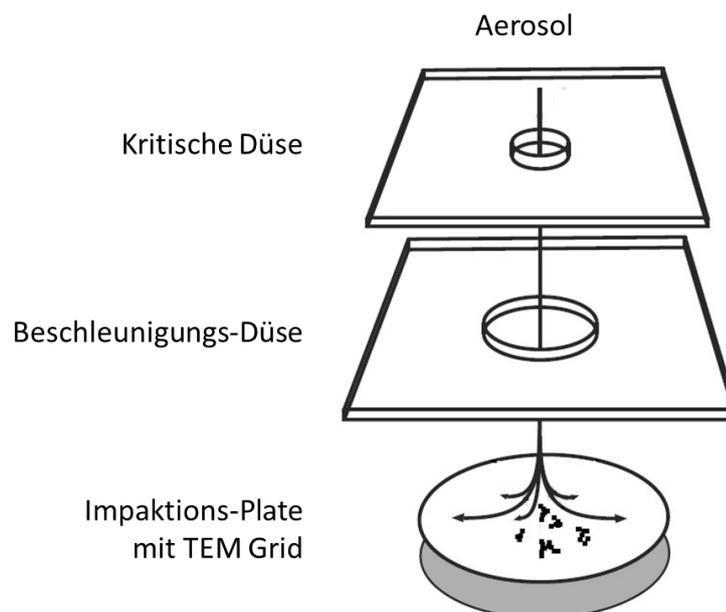


Abbildung 3-3 TEM Probenahme mit dem Impaktor.

Beim Impaktor handelt es sich um eine Leihgabe des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik (MVM) am KIT. Der Probenstrom wird im Impaktor um 90° abgelenkt, wodurch die Partikel auf dem TEM-Grid durch Trägheitsabscheidung abgeschieden werden. Der Volumenstrom wird durch eine Vakuumpumpe (Fa. Pfeiffer Vacuum) angesaugt und mit einer kritischen Düse auf 0,2 l/min begrenzt. Dabei ist es wichtig, mit der Pumpe einen Unterdruck von 10 mbar zu erzeugen, um auch Partikel mit sehr kleinen Durchmessern aus dem Gasstrom abzuscheiden (Seipenbusch et al. 2010).

3.2.3 Messung der Flammentemperatur

Zur Bestimmung der Flammentemperatur wurde ein Thermoelement Typ R mit einer Platin-13% Rhodium / Platin Legierung verwendet. Die Ermittlung der Flammentemperatur aus den Messwerten des Thermoelements erfolgt über eine stationäre Energiebilanz (Braun 1998; McEnally et al. 1997; Hossain et al. 2013). Die Wärmeleitung entlang der Thermodrähte, Wärmestrahlung auf das Thermoelement und durch katalytische Effekte freigewordene Wärme am Thermodraht wurden vernachlässigt, die in Abbildung 3-4 zu sehenden Wärmeströme müssen jedoch in Betracht gezogen werden.

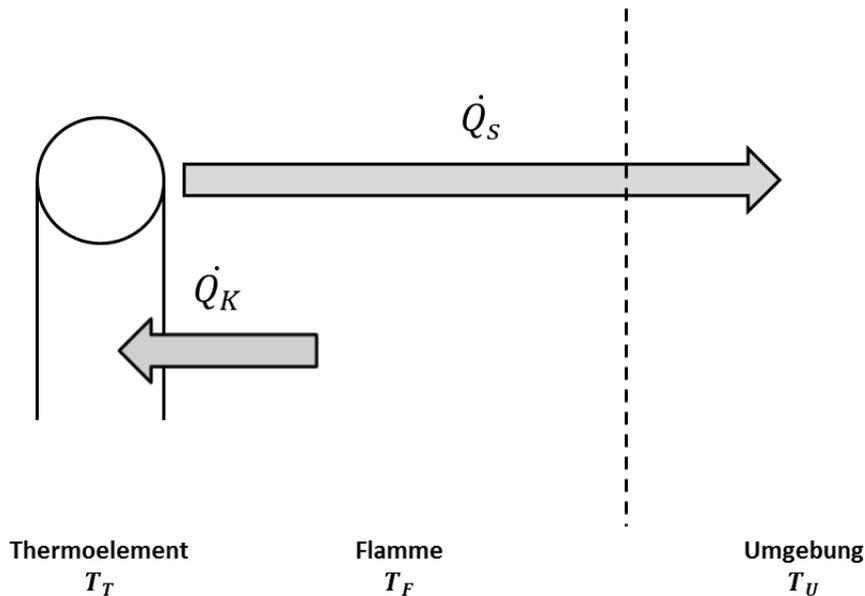


Abbildung 3-4 In der Berechnung berücksichtigte Wärmeströme: Strahlungsaustausch zwischen Thermoelement und Umgebung \dot{Q}_S . Konvektiver bzw. konduktiver Wärmestrom von der Flamme zur Oberfläche des Thermoelements \dot{Q}_K .

\dot{Q}_S bezeichnet den Strahlungsaustausch zwischen Thermoelement und Umgebung. \dot{Q}_K stellt den konvektiven bzw. konduktiven Wärmestrom von der Flamme an die Oberfläche des Thermoelements dar. Die Berechnung setzt voraus, dass stationäre Bedingungen vorliegen.

Unter dieser Annahme können \dot{Q}_S und \dot{Q}_K gleichgesetzt werden, es ergibt sich folgende Beziehung zur Berechnung der Flammentemperatur:

$$T_F = \frac{\varepsilon k (T_T^4 - T_U^4)}{\alpha} + T_T \quad \text{Gleichung 3-1}$$

mit	T_F	=	gesuchte Flammentemperatur
	T_T	=	mit Thermoelement gemessene Flammentemperatur
	T_U	=	Umgebungstemperatur
	ε	=	Emissivität des Thermoelementes
	k	=	Stefan-Boltzmann-Konstante
	α	=	Wärmeübergangskoeffizient von der Flamme auf die Oberfläche des Thermoelements.

Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α erfolgt über die Nusselt-Zahl:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

mit	d	=	Durchmesser des Schweißpunktes der Thermoelementdrähte
	λ	=	Wärmeleitfähigkeit
	α	=	Wärmeübergangskoeffizient von der Flamme auf die Oberfläche des Thermoelements.

3.2.4 Aerosolmesstechnik

Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Der Mobilitätsanalysator misst die Anzahlgrößenverteilung des Aerosols, indem die Partikel zuerst durch ein elektrisches Feld nach ihrer elektrischen Mobilität klassiert werden und dann die Anzahlkonzentration durch ein Zählverfahren bestimmt wird. Bei den Untersuchungen wurde ein SMPS 5.400 der Fa. Grimm Aerosoltechnik, Ainring, Deutschland verwendet. Das SMPS wurde in einem Messbereich von 6 – 350 nm verwendet (Grimm Aerosoltechnik).

Dekati Low Pressure Impactor (DLPI) – Fa. Dekati, Finnland

Beim DLPI Impaktor werden die Partikel nach dem Trägheitsprinzip auf einer Impaktorstufe (Prallplatte) abgeschieden. Dazu wird das Aerosol in einer Düse beschleunigt und senkrecht auf die Prallplatte geleitet, wodurch der Aerosolstrom um 90° abgelenkt wird. Aufgrund ihrer Trägheit werden größere Partikel auf der Prallplatte abgeschieden und kleinere Partikel mit dem Gasstrom weitergetragen. Der Trenngrad der Partikelabscheidung wird durch den Abstand von Düse zur Prallplatte, dem Düsendurchmesser und der Gasgeschwindigkeit bestimmt. Die charakteristische Größe ist der Trenndurchmesser (Cut-off) einer

Impaktorstufe, d. h. der Partikeldurchmesser, für den eine Abscheidung von mindestens 50% vorliegt. Die Massenverteilung wird durch Wiegen der auf den Impaktorstufen befindlichen Filter ermittelt. Ist eine stoffspezifische Massenverteilung gewünscht, werden die einzelnen Stufen chemisch, z. B. durch ICP-MS, analysiert. Dies ist für die Quantifizierung des eingesetzten Tracers von Bedeutung. Bei den Untersuchungen wurde ein Niederdruckimpaktor DLPI der Fa. Dekati, Finnland, mit 13 Filterstufen und einem Größenbereich von 0,03 – 10 μm eingesetzt. (Ruusunen et al. 2011)

Electrical Low Pressure Impactor (ELPI+)

Der elektrische Niederdruckimpaktor ELPI+ der Firma Dekati beruht auf dem gleichen Messprinzip wie der DLPI mit dem Unterschied, dass die einzelnen Impaktorstufen als Faraday'sche Käfige aufgebaut sind. Die Partikel werden am Einlass durch einen Auflader (Corona-Charger) mit einer definierten Ladung versehen. Die Ladung wird von den auf die Prallplatte auftreffenden Partikeln an ein Elektrometer weitergeleitet und die Ladung erfasst. Die Elektrometer erfassen Ströme im Femtoampere-Bereich und werden online als Anzahl-dichteverteilung wiedergegeben, bei der die Größenklassen den Abscheidegraden der Impaktorstufen entsprechen. Der Vorteil des ELPI+ ist, dass parallel zur Online-Messung, die Filter der einzelnen Stufen chemisch analysiert werden können und auf diese Weise zusätzlich eine elementspezifische Größenverteilung generiert werden kann.

Bei den Laborversuchen sollte zusätzlich die Partikelstruktur genauer untersucht werden. Dazu wurde auf den einzelnen Impaktorstufen jeweils ein TEM Grid angebracht, sodass die abgeschiedenen Partikel mit dem Elektronenmikroskop untersucht werden konnten. (Marjamäki et al. 2000)

3.3 Laborversuche

3.3.1 Ziel der Laboruntersuchungen

Ziel der Grundlagenuntersuchungen war es, den Einfluss einer Flamme auf die thermische Stabilität von Nanopartikel-Agglomeraten zu untersuchen, wozu zunächst eine Methode entwickelt werden musste. Für die Flammenversuche sollte durch die Verdüsung einer stabilen, nanopartikulären Suspension ein Aerosol erzeugt werden, das in eine Flamme geleitet werden sollte. Zur Erzeugung des Nano-Aerosols muss die Suspension zu möglichst feinen Tröpfchen zerstäubt werden, was durch die Verwendung einer Zweistoffdüse möglich ist. Die Anforderung an den Laborbrenner und den Brennstoff bestand darin, dass die Flamme ohne Ruß betrieben und die Brenngasströme reproduzierbar eingestellt werden können. Der Brenner wurde unter einer Absaugung mit einem definierten Abluftstrom betrieben, aus dem schließlich die Probenahme erfolgen sollte.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, ob der Effekt der Bildung der neuen Partikelfraktion in der Flamme auch in einem Sinterofen bei gleichen Temperaturen auftritt. Dazu wurde das nanopartikuläre Aerosol durch einen Rohrofen bei Temperaturen zwischen 1.200 – 1.600°C geführt.

Die Versuche wurden jeweils mit Ceroxid, Titandioxid und Zinkoxid durchgeführt. In dieser Arbeit sind die Ergebnisse von Ceroxid aufgeführt.

3.3.2 Herstellung der Suspension

Zur Herstellung der nanopartikulären Ceroxid-Suspension mit einer Konzentration von 1 g/l wurde eine kolloidale Suspension auf Wasserbasis mit einer Feststoffkonzentration von 18 Gew. % entsprechend verdünnt. In der Suspension waren keine Stabilisatoren oder sonstige Zusatzstoffe enthalten. Zur Verdünnung und zum Ansetzen der Suspensionen wurde vollentsalztes Wasser verwendet. Zur Qualitätssicherung wurde die Reinheit des vollentsalzten Wassers durch Verdüsen in einer Flamme überprüft. Schon geringe Verunreinigungen lassen sich so durch Flammenfärbung leicht erkennen.

In der folgenden Tabelle sind die Herstellerangaben des verwendeten Stoffs zu finden.

Tabelle 3-4: Herstellerangaben zu den verwendeten Nanopartikeln.

Stoff	Hersteller	Bezeichnung	Primär- partikelgröße	Ausgangsform
Ceroxid	Alfa Aesar	Nano Tek CE-6042	30 nm	Suspension mit 18 Gew. %

Die Suspension wurden nach dem Ansetzen für 30 min im Ultraschallbad dispergiert und anschließend im Kühlschrank bei 6°C für maximal vier Wochen aufbewahrt. Für die Versuche wurde die benötigte Menge an Suspension entnommen und 15 min vor der Versuchsdurchführung im Ultraschallbad dispergiert. Das Dispergieren verhindert, dass die Partikel agglomerieren und zu Boden sinken. Auch während der Versuchsdurchführung wurde die Suspension im Ultraschallbad dispergiert.

3.3.3 Aufbau der Flammenversuche

Die Flammenversuche wurden an einer Laborapparatur, bestehend aus einem Brenner-Zerstäuber-System, einem Strömungskanal mit Probenahmestutzen und einem Abluftsystem, durchgeführt. Das Brenner-Zerstäuber-System (Abbildung 3-6) stammt aus einem Flammen-Atom-Adsorptions-Spektrometer (F-AAS) Typ Vario 6 von Analytik Jena und befindet sich in einem Kunststoffgehäuse im unteren Teil des Aufbaus.

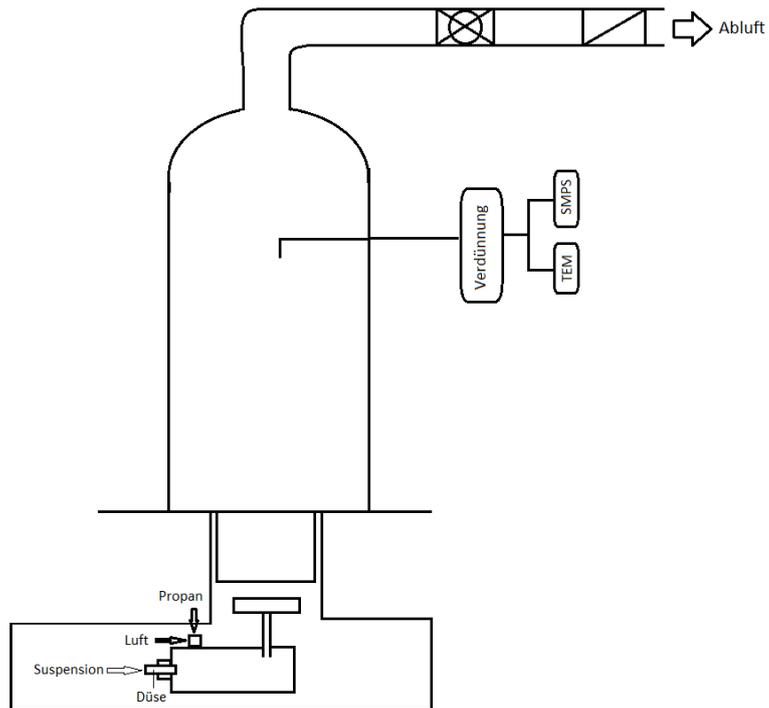


Abbildung 3-5 Schematische Zeichnung des Versuchsaufbaus.

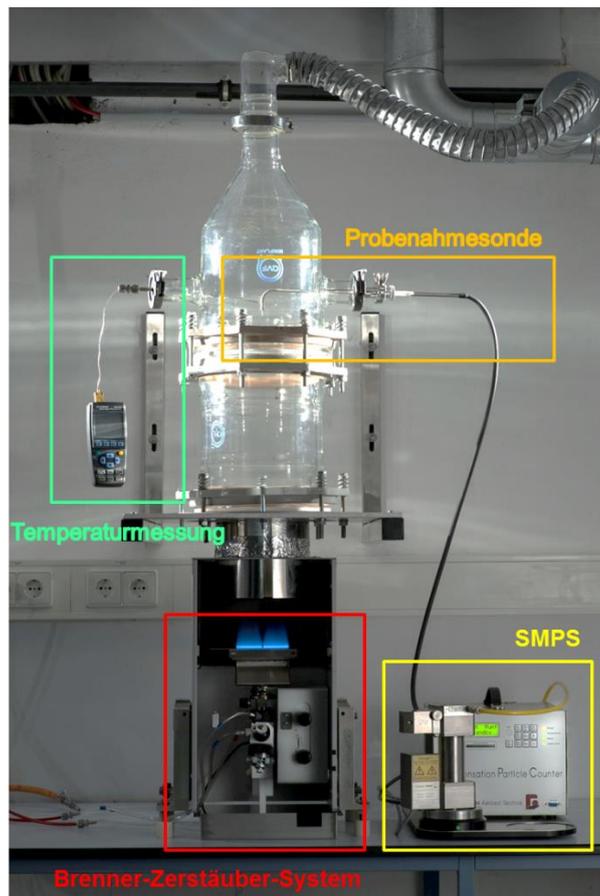


Abbildung 3-6: Foto des Versuchsaufbaus mit SMPS.

Brenner-Zerstäuber-System

Das verwendete Brenner-Zerstäuber-System ist in Abbildung 3-7 schematisch dargestellt. Die Suspension wurde durch eine selbstansaugende Zweistoffdüse zerstäubt und in der Mischkammer mit dem mit Luft gemischten Brenngas vermischt. An die Kanüle der Zweistoffdüse auf der Ansaugseite wurde ein Silikonschlauch angeschlossen, durch den die Suspension angesaugt wurde. Die Ansaugrate ist durch die Lage der Kanülenspitze zum Ringspalt bestimmt, als Zerstäubungsmedium dient Luft. Zur Erzeugung einer konstanten Tröpfchengröße trifft das Aerosol hinter der Düse auf eine Prallkugel aus Glas, an der größere Tröpfchen abgeschieden werden und über den Siphon in ein Becherglas ablaufen. Der vorgemischte Brenngasstrom trifft im rechten Winkel auf die Prallkugel, vermischt sich mit dem Aerosol und gelangt in den Brenner. Dort wurde die Flamme manuell gezündet. Die drei Gasvolumenströme Zerstäuberluft, Propan und Verbrennungsluft werden durch einen *Mass Flow Controller* (MFC) über eine Steuereinheit geregelt.

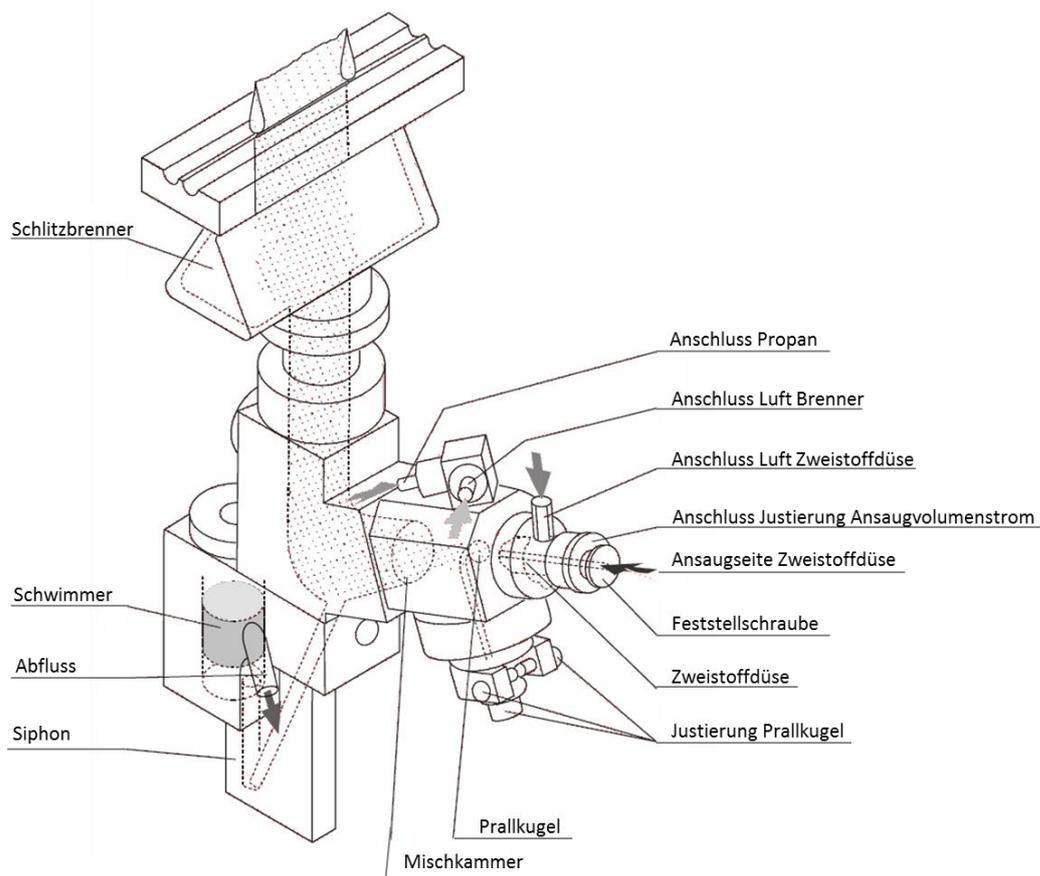


Abbildung 3-7: Zerstäuber-Mischkammer-Brenner-System (Analytik Jena AG, 2000).

Beim Brenner handelt es sich um einen Zweischlitzbrenner, mit zwei 10 cm langen parallelen Schlitzen, die in der Mitte jeweils durch einen Steg unterbrochen sind (Abbildung 3-8), sodass die gezündete Flamme aus vier einzelnen schmalen Flammen, besteht.

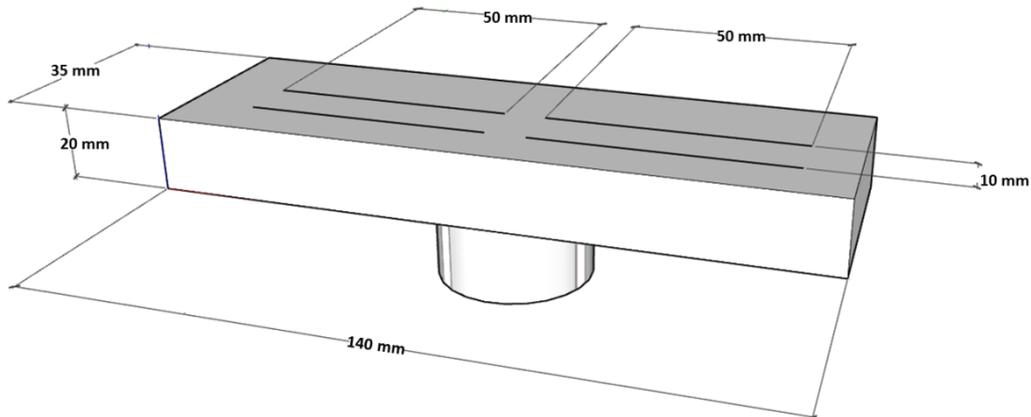


Abbildung 3-8 Skizze vom Brennerkopf.

Erzeugung des Aerosols

Das Aerosol wurde durch die Zerstäubung der Nanopartikel-Suspension mit einer innenmischenden, mit Luft betriebenen Zweistoffdüse erzeugt.

In Abbildung 3-9 ist das Ergebnis der Messung der Tröpfchengröße mit einem Malvern Spraytec Detektor zu sehen, das durch Laserbeugung die Größenverteilung im Aerosol misst (Jakobs et al., 2012).

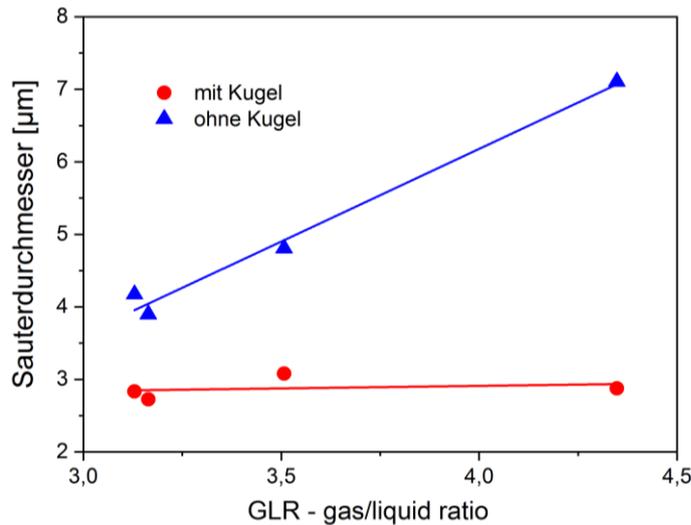


Abbildung 3-9 Vergleichende Messung der Tröpfchengröße der verdüsten Suspension mit und ohne Prallkugel in Abhängigkeit vom Luft-Flüssigkeits-Verhältnis (GLR – gas/liquid ratio).

Das Ergebnis wurde als Größenverteilung über dem Sauter-Durchmesser (*surface median diameter* – SMD) angegeben. Der SMD entspricht dem Äquivalent-Durchmesser von Kugeln, aus denen das Kollektiv mit dem Gesamtvolumen V_{ges} bestehen müsste, damit es die gleiche spezifische Oberfläche S_v hätte (Schwister, 2005):

$$SMD = D_S = \frac{6}{S_v} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

$$\text{mit } S_v = \frac{S_{ges}}{V_{ges}} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Das Diagramm in Abbildung 3-9 zeigt die Ergebnisse der Zweistoffdüse im Brenner-Zerstäuber-System ohne den Brenneraufsatz. Die beiden Messreihen wurden bei verschiedenen Luft-Flüssigkeits-Verhältnissen (GLR - gas/liquid-ratio) der Zerstäubung durchgeführt, wodurch sich der Tröpfchendurchmesser des Aerosols verändert.

Im Zerstäuber-Brenner-System sprüht der Zerstäuber direkt gegen eine Glaskugel, wodurch größere Tröpfchen aufgrund von Trägheitskräften abgeschieden werden. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurde der Tröpfchendurchmesser mit und ohne Einsatz der Prallkugel gemessen. Ohne Prallkugel (blaue Kurve) nimmt der Durchmesser mit steigendem gas/liquid-Verhältnis zu. Mit der Verwendung der Prallkugel verändert sich der Tröpfchendurchmesser nicht und bleibt konstant bei ca. 3 µm. Diese Einstellung wurde für die Versuche beibehalten.

Strömungskanal und Volumenstromregelung

Über dem Brenner ist ein Strömungskanal aus Quarzglas installiert, der auf einer Höhe von 0,6 m über dem Brenner zwei gegenüberliegende Probenahmestutzen besitzt (siehe Abbildung 3-6). Durch einen Stutzen wird die Abgastemperatur gemessen, der zweite Stutzen dient zur Probenahme. Am oberen Ende des Versuchsaufbaus befindet sich ein Abluftsystem, das mit einer Messblende ausgestattet ist und durch eine Klappe auf 15 – 35 Nm³/h geregelt werden kann. Die nanopartikelhaltige Abluft wird schließlich über einen HEPA-Filter an die Außenluft abgegeben.

Der Strömungskanal hat einen Innendurchmesser von $d_{\text{innen}} = 0,23$ m. Dadurch ergeben sich rechnerisch Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0,13 m/s und 0,20 m/s.

Zur Verifizierung wurden Messungen mit einem Staurohr (Fa. Wöhler) durchgeführt, die im Rahmen der Messungenauigkeit eine gleichmäßige Strömungsverteilung im Kanal zeigen. Die zu messende Strömungsgeschwindigkeit von < 1 m/s lag am unteren Bereich des Messgerätes, dessen untere Messgrenze sich bei 0,13 m/s befand. Die Staurohrmessung zeigt, dass die tatsächliche Geschwindigkeit über dem Querschnitt relativ gleichmäßig verteilt ist.

Tabelle 3-5 Messung der Gasgeschwindigkeit im Strömungskanal mit und ohne Flamme.

Einstellung	20 Nm³/h	30 Nm³/h
Ohne Flamme	$< 0,13$ m/s	0,13 - 0,2 m/s
Mit Flamme	0,13 - 0,2 m/s	0,45 – 0,55 m/s

Zur Charakterisierung der Strömungsverhältnisse wurde die dimensionslose Reynolds-Kennzahl herangezogen, die das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften beschreibt.

$$R = \frac{\bar{w} \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Die Reynolds-Zahl ist abhängig von der mittleren Gasgeschwindigkeit \bar{w} und der Temperatur bzw. der Gasdichte ρ im Strömungskanal und der dynamischen Viskosität η sowie dem Durchmesser des Kanals. Eine laminare Strömung liegt für $Re < 2.300$ vor, als turbulent werden Strömungsverhältnisse mit $Re > 10.000$ bezeichnet, dazwischen liegt der Übergangsbereich, in dem eine labile laminare Strömung vorliegt. In Tabelle 3-6 sind die Reynolds-Zahlen für verschiedene Betriebszustände dargestellt. Bei gezündeter Flamme liegt auf der Höhe der Probennahme eine Temperatur von ca. 80°C vor.

Tabelle 3-6 Reynolds-Zahl im Strömungskanal, bei verschiedenen Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten, errechnet aus dem Gesamtvolumenstrom.

Temperatur	20°C	20°C	80°C	80°C
Gesamtvolumenstrom	20 m ³ /h	30 m ³ /h	20 m ³ /h	30 m ³ /h
Reynolds-Zahl	2.019	3.036	1.444	2.166

Die Berechnung der Reynolds-Zahl bei verschiedenen Betriebszuständen in Tabelle 3-6 zeigt, dass diese nahe am Übergangsbereich liegt. Bei einem Volumenstrom von 30 m³/h und einer Temperatur von 20°C liegt die Reynolds-Zahl bei 3.036, es ist nicht eindeutig von einer laminaren Strömung auszugehen. Dies bestätigt auch die Messung der Geschwindigkeitsverteilung über dem Querschnitt, bei der kein für laminare Strömungen typisches Geschwindigkeitsprofil, mit abfallender Geschwindigkeit an den Rohrwänden, gemessen wurde. Die Messungen wurden mit einem Gesamtvolumenstrom von 20 m³/h durchgeführt.

Probenahme

Die Probenahme erfolgte mittels einer um 90° gebogenen Sonde mit einem Innendurchmesser von $d = 0,005$ m. Der Probenahmestrom betrug bei Messungen mit dem SMPS – *Scanning Mobility Particle Sizer* 0,3 l/min und bei Messungen mit dem DLPI - *Dekati Low Pressure Impactor* (Niederdruckimpaktor) 10 l/min. (siehe hierzu auch Kapitel 3.2 Messtechnik und Analytik).

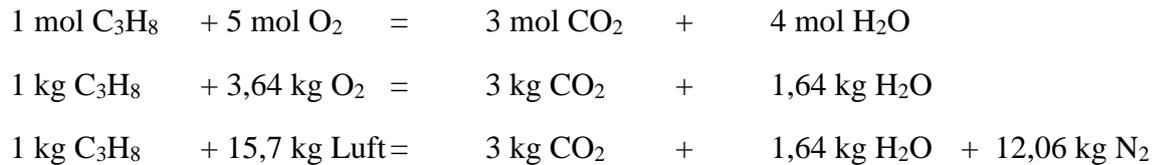
Tabelle 3-7 Ermittelte Geschwindigkeit in der Probenahmesonde.

Messgerät	Probenahmestrom	Geschwindigkeit in der Probenahmesonde
SMPS	0,3 l/min	0,25 m/s
DLPI	10 l/min	8,5 m/s

Während den Messungen lagen stets superisokinetische Probenahmebedingungen vor, d. h. die Gasgeschwindigkeit der Probenahme war höher als die Geschwindigkeit im Strömungskanal. Durch die nicht isokinetische Probenahme ergeben sich Partikelverluste für Partikel mit einem Durchmesser > 1 µm. Der Fokus der vorliegenden Untersuchungen liegt auf Partikel mit einem Durchmesser < 1 µm, daher kann der Einfluss der nicht isokinetischen Probenahme vernachlässigt werden.

Flamme

Die Versuche werden mit einer Propangasflamme durchgeführt. Die Verbrennungsluft addiert sich aus der für die Zerstäubung benötigten Luftmenge und der Luft, mit der das Propan vermischt wurde. Die Flamme ist nicht durch einen Hüllluftstrom von der Umgebung getrennt, sodass sich eine Vormischflamme mit Diffusionsanteil ausbildet.

Allgemeine Verbrennungsrechnung für Propan:

Die Versuche werden mit einer nicht rußenden Flamme, bei einem Verbrennungsluftverhältnis von $\lambda = 1$ durchgeführt. Zur Absenkung der Flammentemperatur wurde das Brenngas durch die Beimischung von Argon verdünnt. Für die Versuche werden folgende Einstellungen gewählt:

Tabelle 3-8 Versuchseinstellung des Brenners

Propan		Luft		Lambda	C/O Verhältnis
l_N / min	kg/h	l_N / min	kg/h	-	-
0,5	0,06	12,5	0,96	1,0	0,22

Zweidimensionale Flammentemperaturprofile

In Abbildung 3-10 ist exemplarisch das zweidimensionale Temperaturprofil an einer Flamme mit Luftzahl $\lambda = 1$, Gesamtvolumenstrom für das Brenngas-Luft-Gemisch $\dot{V} = 13 \text{ l/min}$ und einer Verdünnung mit Argon $D = 0 \%$ über die Brennerlänge und die Brennerbreite dargestellt (Abbildung 3-8). Der Schweißpunkt des Thermoelements wurde dabei als quer angeströmter Zylinder definiert. Die Position Null bezeichnet die Brennermitte der betrachteten Raumrichtung. Die in Abbildung 3-10 dargestellten Temperaturen sind an 11 Messpositionen zwischen den Brennerschlitzen entlang der Brennerlänge ermittelt worden. Bei den dargestellten Werten handelt es sich um die korrigierten Messwerte, siehe hierzu Kapitel 3.2.3 Messung der Flammentemperatur. Hierbei zeigen sich über der Brennerhöhe die für Flammen typischen Temperaturprofile. Zunächst steigt die Flammentemperatur mit zunehmender Höhe (h) an und durchläuft bei

$h = 5 \text{ mm}$ ein Maximum ($T_{\max} = 1.837^\circ\text{C}$). Anschließend fallen die Temperaturen ab. Zwischen Position ± 10 und ± 35 werden auf konstanter Höhe maximale Temperaturabweichungen von $\Delta T_F = 50^\circ$ gemessen, die an Position Null (zwischen den Brennerschlitzten) sprunghaft auf $\Delta T_F = 200^\circ$ anwachsen.

Das Temperaturprofil in Abbildung 3-11 ist an fünf Messpositionen über die Brennerbreite ermittelt worden. Dabei befinden sich die Positionen 1 und -1 direkt 1 mm über den Brennerschlitzten. Analog zur Abbildung 3-10 kann ein Temperaturanstieg bis zu einem Maximalwert und ein anschließendes Abfallen beobachtet werden. Die höchsten Temperaturen werden dabei über der Position Null gemessen. Mit zunehmendem Abstand von der Brennermitte fallen die Temperaturen ab.

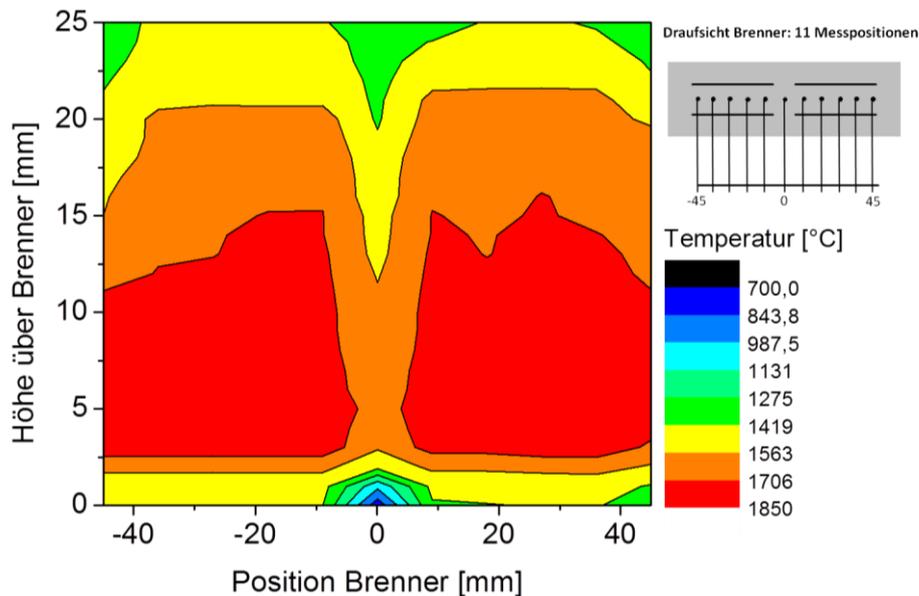


Abbildung 3-10: Temperaturprofil parallel zu den Brennerschlitzten für die Luftzahl $\lambda = 1$, Gesamtvolumenstrom $\dot{V} = 13 \text{ l/min}$ und Verdünnung mit Argon $D = 0\%$.

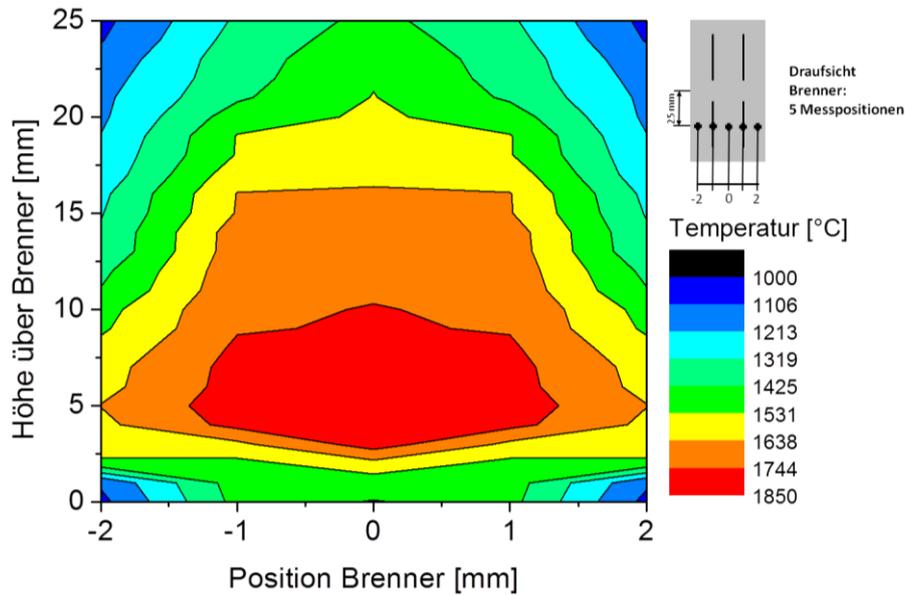


Abbildung 3-11: Temperaturprofil senkrecht zu den Brennerschlitzen. Luftzahl $\lambda = 1$, Gesamtvolumenstrom $\dot{V} = 13$ l/min und Verdünnung mit Argon $D = 0$ %.

Eindimensionale Flammentemperaturprofile

Bei der Korrekturrechnung (Kap. 3.2.3) wurde der Schweißpunkt des Thermoelements als quer angeströmter Zylinder definiert. Die ermittelten Temperaturprofile zeigen den für Flammen typischen Verlauf. Zunächst ist ein steiler Anstieg der Temperatur zu beobachten. Nach Durchlaufen eines Maximalwertes fällt die Temperatur mit zunehmender Höhe über dem Brenner ab. In Abbildung 3-12 sind für zwei Volumenströme (\dot{V} Propan+ \dot{V} Luft = 13 und 9 l/min) Temperaturprofile bei unterschiedlicher Verdünnung D mit Argon ($D = \dot{V} \text{ Ar} / \dot{V} \text{ Ges} * 100\%$) dargestellt. Ab einem Argonanteil von mehr als 15% können keine Thermoelementmessungen mehr durchgeführt werden, da das Einbringen des Thermodrahtes zum sofortigen Abheben der Flamme führt.

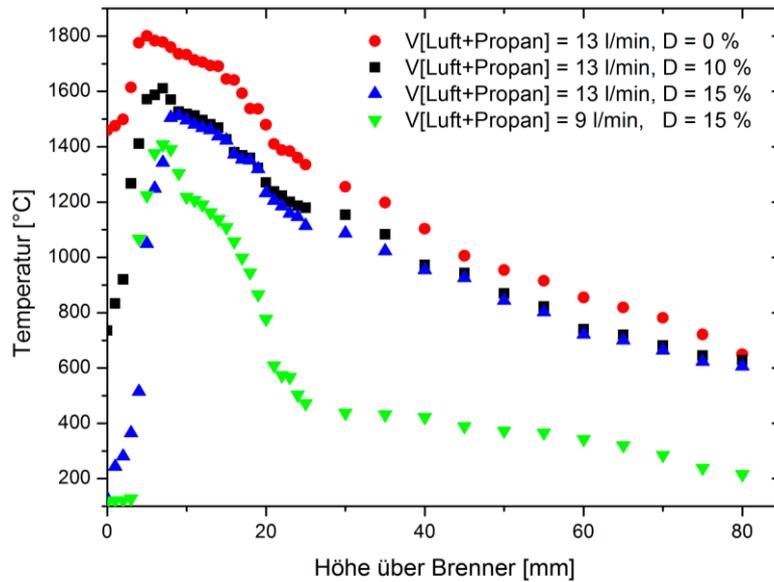


Abbildung 3-12: Temperaturprofile in der Flamme bei unterschiedlicher Verdünnung D des Brenngases mit Argon für $\dot{V}_{\text{Propan}} + \dot{V}_{\text{Luft}} = 13$ l und 9 l/min. Die Messposition befindet sich direkt über dem Brennerschlitz in 25 mm Entfernung zur Brennermitte.

Abbildung 3-13 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Volumenströme auf das Temperaturprofil der Flamme. Mit Erhöhung des Volumenstromes verschiebt sich das Temperaturmaximum zu größeren Brennerhöhen und Temperaturen. Zusätzlich ist ein schwächerer Temperaturabfall nach dem Durchlaufen der Maximaltemperatur zu beobachten.

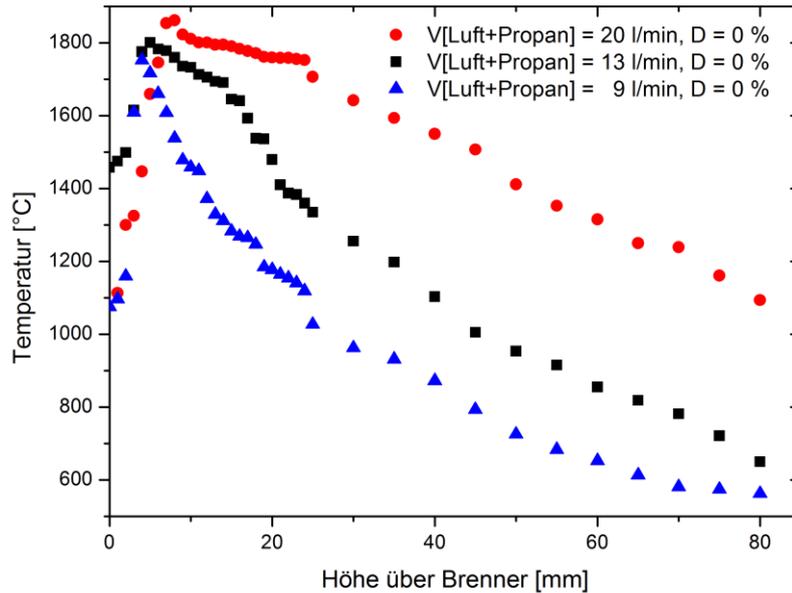


Abbildung 3-13 Temperaturprofile bei unterschiedlichen Volumenströmen. Die Messposition befindet sich direkt über dem Brennerschlitz in 25 mm Entfernung zur Brennermitte.

Zusammenfassend kann für die Temperaturprofile des in dieser Arbeit verwendeten Brenners festgehalten werden, dass das Temperaturmaximum von 1.860°C (\dot{V} Propan + \dot{V} Luft = 20 l/min und $D = 0\%$) durch Zugabe von Argon auf etwa 1.400°C (\dot{V} Propan + \dot{V} Luft = 9 l/min und $D = 15\%$) abgesenkt werden konnte. Darüber hinaus haben die unterschiedlichen Volumeneinstellungen Einfluss auf das Ansteigen und Abfallen der Temperaturkurven.

3.3.4 Versuchsbedingungen der Partikelversuche in der Flamme

Zunächst wurde das Aerosol ohne gezündete Flamme untersucht und danach die Flamme gezündet. Der Versuch wurde bei verschiedenen Brenngasvolumenströmen durchgeführt, und schließlich die Flammentemperatur durch die Beimischung von Argon zum Brenngas variiert. Bei allen Versuchen wurde das Brennstoff zu Luftverhältnis von $\lambda = 1$ beibehalten. Die Laborversuche werden mit einem Gesamtvolumenstrom von $20 \text{ m}^3/\text{h}$ im Strömungskanal durchgeführt. Bei gezündeter Flamme liegt in diesem Fall an der Probenentnahmestelle eine Temperatur von ca. 80°C vor.

Die Erzeugung unterschiedlicher Flammentemperaturprofile erfolgt durch Variation des Gasvolumenstromes ($\dot{V}_{\text{Luft}} + \dot{V}_{\text{Propan}} = 9 - 20 \text{ l/min}$) und durch Zugabe von bis zu

20 Vol. % Argon. Bei der Variation der Flammentemperatur wird die Luftzahl $\lambda = 1$ beibehalten. Die Flammentemperatur wird mit einem Thermoelement Typ R gemessen. Die Probenahme aus dem Abgas der Flamme erfolgt in ca. 0,6 m Höhe über dem Brenner. Der Probenvolumenstrom wird durch das verwendete SMPS-Messgerät der Fa. Grimm bestimmt und beträgt 0,3 l/min. Nachdem stabile Betriebsbedingungen erreicht sind, werden mehrere Partikelgrößenverteilungen im Aerosol gemessen.

3.3.5 Aufbau der Sinterversuche

Die Sinterversuche wurden mit zwei verschiedenen Rohröfen durchgeführt, die bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben wurden. Zunächst wurde der Versuchsaufbau am Rohröfen Nabertherm R 50/500/12 mit einem Arbeitsbereich von 500°C bis 1.200°C getestet. Die Versuche im Temperaturbereich von 1.200°C bis 1.700°C wurden mit dem Hochtemperaturrohröfen Eurotherm HTRH 100-600/18 durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3-14 dargestellt und war für beide Öfen gleich. Der Aufbau besteht aus den Teilen Verdüsung der Suspension, dem Rohröfen und der Partikelanalyse.

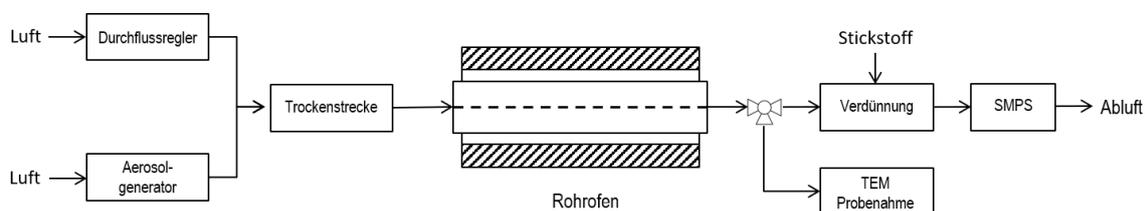


Abbildung 3-14 Fließbild vom Aufbau des Sinterofens.

Das Aerosol wurde durch die Zerstäubung der Suspension in einer Zweistoffdüse mittels Luft erzeugt. Dazu wurde am Aerosolgenerator, ATM 221 *Atomizer* der Fa. Topas, ein konstanter Volumenstrom von 0,8 l/min eingestellt. Hinter der Zerstäuber-Einheit wurde der Volumenstrom mit Luft verdünnt, der durch einen Durchflussregler (MFC - *Mass Flow Controller*, Fa. Bronkhorst) geregelt wurde. Der Volumenstrom wurde so geregelt, dass im Rohröfen eine Verweilzeit von einer Minute bei verschiedenen Temperaturen eingehalten wurde. Vor dem Rohröfen wurde das Aerosol durch eine Trockenstrecke, DDU 570/L Diffusionstrockner der Fa. Topas mit der Abmessung von 70 x 253 mm, geleitet. In der Trockenstrecke wurde das Aerosol mit der Hilfe von Silicagel getrocknet.

Der Rohrofen „Nabertherm“ hat eine beheizte Länge von 500 mm, in dem ein Quarzglasrohr mit einer Länge von 900 mm und einem inneren Durchmesser von 28 mm eingesetzt wurde, welches als Arbeitsrohr diente. Der Rohrofen „Eurotherm“ hat eine beheizte Länge von 600 mm. Als Arbeitsrohr dient ein Keramikrohr, Degussit AL23, mit einer Länge von 1.500 mm und einem inneren Durchmesser von 25 mm. Am Ofenausgang wurde jeweils eine 150 mm lange Iso-Manschette zur Isolierung des Rohrendes angebracht.

Hinter dem Rohrofen wurde zur Analyse der Partikelgrößenverteilung das SMPS der Firma Grimm (Serie 5.400) mit dem mittleren Universal-DMA (5,1 – 350 nm) verwendet. Für die Beladung von TEM-Grids (Plano GmbH: Formvar S-162) wurde anstelle des SMPS der einstufiger Niederdruckimpaktor vom MVM des KIT mit kritischer Düse angeschlossen (siehe hierzu Kap. 3.2.2).

Vor dem SMPS wurde die Verdünnungsstufe, VKL 10 der Palas GmbH, eingebaut. Durch die Zuführung eines zusätzlichen Gasstroms (Stickstoff) in der VKL wurde der Probenstrom auf Betriebstemperatur des SMPS abgekühlt.

Messung der Fremdpartikel im Rohrofen Eurotherm

Vor der Durchführung der Versuche wurden Blindmessungen zur Erfassung der Hintergrundbelastung im System ohne Partikeldosierung gemacht. Bei den Rohrofen „Nabertherm“ und „Eurotherm“ wurden bis zu einer Temperatur von 1.500°C Partikelkonzentrationen von kleiner 10^3 cm^{-3} gemessen, die als vernachlässigbare Hintergrundbelastung angesehen werden. Die Blindmessungen bei den Temperaturen von 1.600°C und 1.700°C weisen 10 nm große Fremdpartikel mit einer Anzahlkonzentration von bis zu $8 * 10^{-3}$ auf, siehe Abbildung 3-15. Durch diese Fremdpartikel konnte keine genaue Aussage über die Größenverteilung der Nanopartikel-Agglomerate unter 20 nm in diesem Temperaturbereich getroffen werden. Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse der SMPS-Messungen in diesem Temperaturbereich für Partikeldurchmesser $< 20 \text{ nm}$ ausgeblendet.

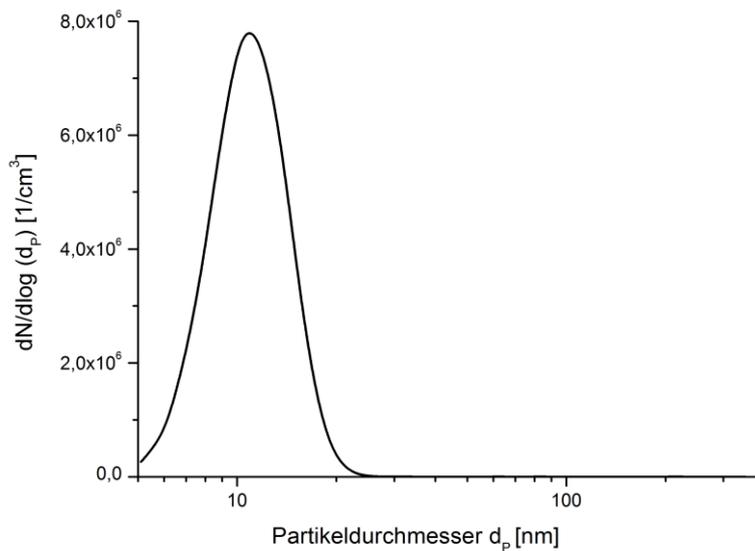


Abbildung 3-15 Im Rohrfen erzeugte Fremdpartikel bei einer Temperatur von 1.700°C.

Temperaturverläufe im Rohrfen

In Abbildung 3-16 ist das Temperaturprofil des Rohrfens „Nabertherm“ (a) und vergleichend in Abbildung 3-17 das Temperaturprofil des Rohrfens „Eurotherm“ dargestellt. Die Bezeichnung der Kurven entspricht dem Sollwert des Reglers, die Datenpunkte sind die tatsächlichen Messwerte an der jeweiligen Stelle im Rohr. Die gemessene Maximaltemperatur lag beim Ofen Nabertherm ca. 10 K unter dem Sollwert des Reglers, der bei den Versuchsergebnissen angegeben wurde und beim Ofen Eurotherm ca. 40 K unter dem angegebenen Sollwert. Am Ende der beheizten Strecke fällt die Temperatur zu jeder Seite hin ab, sodass auf mindestens 80% der Strecke die gewählte Temperatur vorlag.

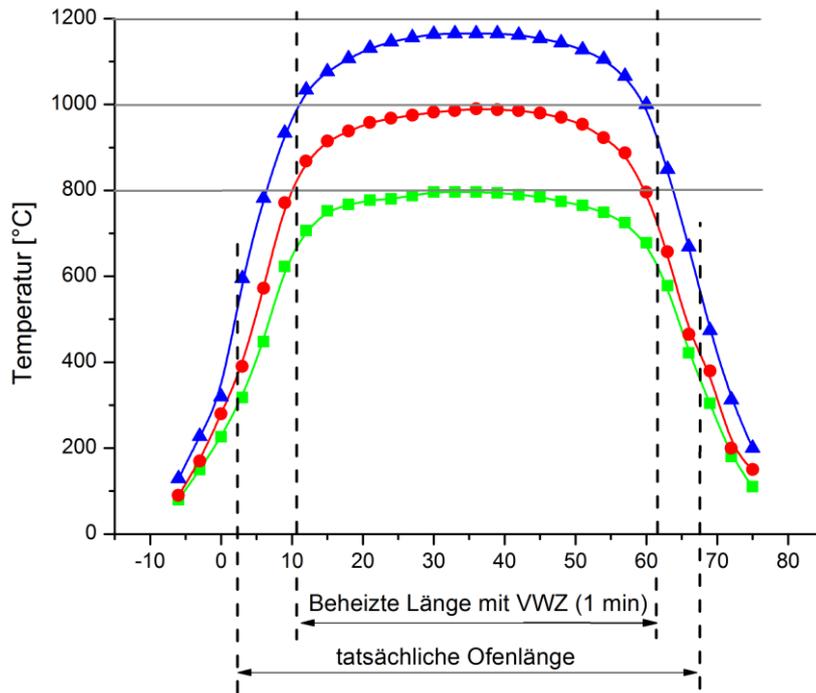


Abbildung 3-16: Temperaturprofil des „Nabertherm“ (■ 800 °C / ● 1.000 °C / ▲ 1.200°C).

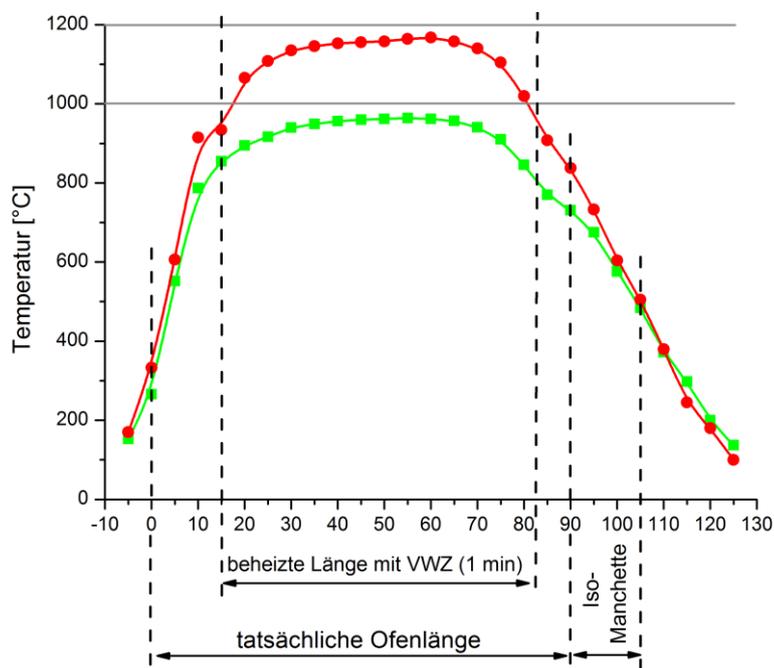


Abbildung 3-17 Temperaturprofil des „Eurotherm“ (■ 1.000 °C / ● 1.200 °C).

3.4 Pilotverbrennungsanlage

3.4.1 Ziel der Versuche

Das Institut für Technische Chemie des KIT ist am Campus Nord angesiedelt und betreibt dort eine Kraftwerksbrennkammer im Pilotmaßstab (BRENDA – **Brenn**kammer mit **Dampfk**essel), an der das Abbrandverhalten von staubförmigen, gasförmigen und flüssigen Brennstoffen untersucht wird. Zu dieser Brennkammer gehört ein Drehrohr in dem feste Brennstoffe verbrannt werden können. Die gesamte Anlage trägt den Namen THERESA (**ther**mische **E**ntsorgung von **S**onder**a**bfällen), wurde Anfang der 90er Jahre als Pilotanlage zur Verbrennung von Sonderabfällen errichtet und verfügt über eine Rauchgasreinigung die den Anforderungen der 17. BImSchV entspricht (Seifert et al. 2000).

Das Ziel der Versuche an der Pilotverbrennungsanlage war es, eine Aussage über die Freisetzung von synthetisch hergestellten Nanopartikeln, bei der thermischen Abfallverbrennung durch die Verwendung einer Tracersubstanz, zu treffen. Dazu wurde Ceroxid als nanopartikuläre Suspension am Drehrohrofenkopf in das Drehrohr der Anlage verdüst. Die Versuche dienten dazu die Methodik der Vorgehensweise zu prüfen, bevor diese an einer Rückstandsverbrennungsanlage in Dormagen im industriellen Maßstab durchgeführt wurden. Wichtige Aspekte waren die Wiederfindung des Tracermaterials gegenüber dem Anlagenhintergrund, die Prüfung der Probenahme und der Messtechnik.

Im Frühjahr 2013 fand eine sechswöchige Versuchskampagne zur Untersuchung des Abbrandverhaltens von verschiedenen Brennstoffen mit Staubfeuerung statt. Während dieser Zeit wurden ebenfalls Untersuchungen zur Nanopartikel-Freisetzung durchgeführt. Dies waren die ersten Untersuchungen, die am Institut für Technische Chemie unter diesem Aspekt unternommen wurden.

3.4.2 Technische Beschreibung der Anlage

Die Pilotanlage ist eine halbtechnische Drehrohranlage mit Kraftwerks-Brennkammer und einer thermischen Gesamtleistung von 3,5 MW, was einem *Scale-down* von ca. 1:10 gegenüber einer technischen Industrieanlage entspricht. Die Anlage besteht aus einem Drehrohr mit Nachbrennkammer (NBK) und einem dreizügigen Kessel mit nachgeschalteter Rauchgasreinigung. (Abb. 3-18)

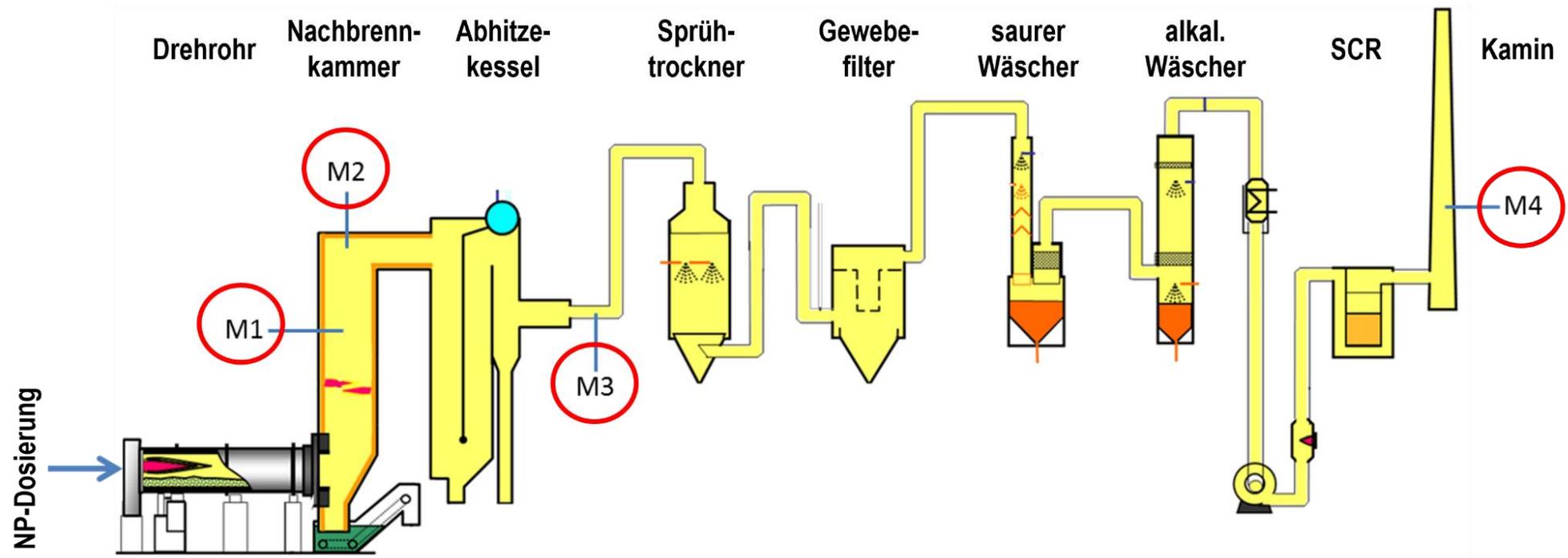


Abbildung 3-18 Aufbau der Pilotverbrennungsanlage am KIT, mit eingezeichneten Messstellen. (Seifert et al. 2000)

In der Nachbrennkammer können durch den Staubbrenner bis zu 100 kg Brennstoff pro Stunde verbrannt werden. In der Nachbrennkammer hat das Rauchgas eine Temperatur von ca. 1.000°C, welches dann im Abhitzeessel auf ca. 300°C abgekühlt wird, während Prozessdampf von ca. 250°C und 40 bar erzeugt wird.

Hinter dem Kessel schließt sich die Rauchgasreinigung an. Im ersten Aggregat, dem Sprühabsorber, wird Wasser in das Abgas eingedüst und komplett verdampft, wodurch sich die Temperatur auf 180°C abkühlt. Zur Abscheidung von Dioxinen und anderen organischen Bestandteilen wird im Flugstromverfahren pulverförmiges Absorbtionsmittel aus einem Gemisch von Kalk und Aktivkoks in das Rauchgas eingeblasen und im nachgeschalteten Gewebefilter abgeschieden. Schließlich werden die gasförmigen Bestandteile in einer zweistufigen Nasswäsche aus dem Rauchgas entfernt. Das letzte Aggregat ist der SCR-Katalysator, in dem die Stickoxide mit Ammoniakwasser zu Stickstoff reduziert werden, bevor das Reingas über den Kamin in die Atmosphäre abgegeben wird.

3.4.3 Dosierung des Tracers

Als Tracermaterial wurde nanoskaliges Ceroxid der Fa. Alfa Aesar mit einer Primärpartikelgröße von 30 nm ausgewählt. Das Ceroxid wurde in Form einer wässrigen Suspension, durch Verdüsen mit einer Zweistoffdüse, an der Stirnseite des Drehrohrs in die Anlage eingebracht. Die Ceroxid Suspension, mit einer Konzentration von $c = 1 \text{ g/l}$, wurde durch das Verdünnen der hochkonzentrierten Suspension mit vollentsalztem Wasser erzeugt.

Die Suspension wurde in einem gerührten 150 l Kunststoffbehälter vorgehalten, der auf einer Waage stand. Die dosierte Menge an Suspension konnte so händisch erfasst werden, siehe Abbildung 3-19.

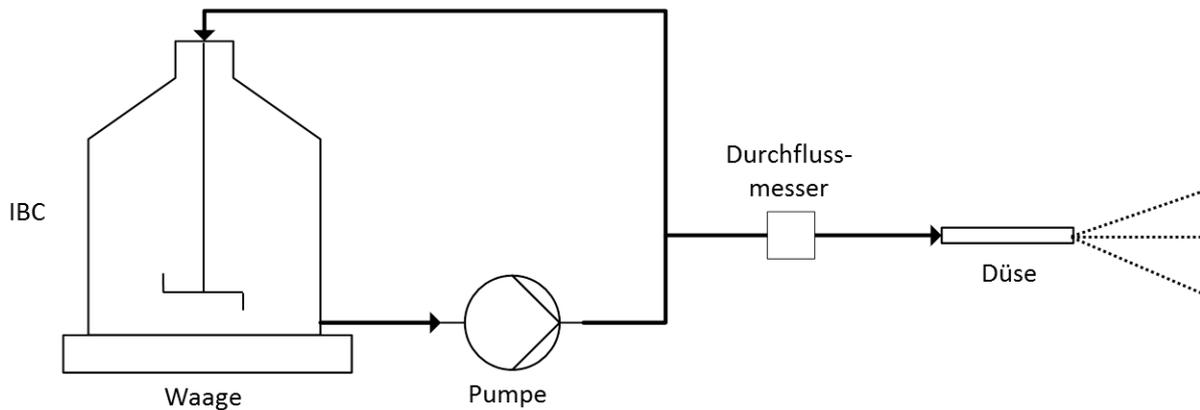


Abbildung 3-19 Tracer-Dosierung an BRENDA. Die NP-Suspension wurde in einem gerührten Behälter vorgehalten und durch eine Zweistoffdüse mit Luft als Zerstäubungsmedium in der Anlage verdüst.

Die Dosierung erfolgte mit einer Zweistoffdüse der Fa. Schlick, Modell 0/2, mit einem Bohrungsdurchmesser von 1 mm. Diese Zweistoffdüse erzeugt einen mittleren Tropfendurchmesser von ca. 30 μm , bei einem Air/Liquid Verhältnis von 1:1. Eine Zahnradosierpumpe der Fa. ISMATEC, Modell BVP-Z, mit dem Pumpenkopf Typ 130 förderte die Suspension zur Zweistofflanze. Der für die Verdüsung notwendige Luftstrom wurde aus dem 6 bar Druckluftnetz zur Verfügung gestellt und über eine Kugelhahn auf den gewünschten Volumenstrom gedrosselt, ablesbar über einen Schwebekörper-Durchflussmesser. Die Dosierlanze wurde durch die Schurre, welche ansonsten zum Eintrag festen Abfalls in das Drehrohr dient, geführt und die Suspension von der Stirnseite her in den Brennraum versprüht. Direkt neben der Schurre ist ein Erdgasbrenner zur Stützfeuerung installiert, sodass der Tracer direkt mit der Erdgasflamme in Kontakt getreten ist.

Für die Versuche wurde eine Dosierrate von 10 l/h gewählt. Am letzten Versuchstag wurde die Rate auf 20 l/h erhöht und dann wieder auf 10 l/h abgesenkt. Dadurch sollte überprüft werden, wie sich die Veränderung der Dosierung auf die Cer-Konzentration an der Messstelle hinter dem Kessel auswirkt. Bei einer Dosierrate von 10 l/h und einer Rauchgasmenge von ca. 3.000 $\text{m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ lag die theoretische Cer-Konzentration im feuchten Rauchgas bei 2,7 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$.

3.4.4 Beschreibung der Messstellen

An der Verbrennungsanlage wurden vier Messstellen eingerichtet die in Abbildung 3-18 in das Fließbild der Anlage eingezeichnet sind. Im Folgenden werden die Messstellen beschrieben und Hauptbemerkungen anschließend in Tabelle 3-9 zusammengefasst.

Messstelle M1 befand sich in der Nachbrennkammer direkt hinter der Staubfeuerung auf Ebene 2. Die Rauchgastemperatur lag hier bei ca. 1.000°C. Aufgrund der hohen Temperatur wurde eine hochtemperaturbeständige Probenahmesonde mit Schwanenhals der Fa. Paul Gothe eingesetzt.

Messstelle M2 befand sich am Kopf der Nachbrennkammer im Übergangsbereich zum Kessel. Diese Stelle wurde nicht für Messungen zur Nanopartikel-Freisetzung genutzt, sondern diente ausschließlich zur Bestimmung des Abbrandverhaltens der eingesetzten Brennstoffe des Staubbrenners.

Messstelle M3 befand sich hinter dem Kessel und diente zur Rauchgas Beprobung der Nanopartikel-Freisetzungsversuche. Die Rauchgastemperatur betrug hier noch ca. 270°C. Die Probenahme erfolgte in einem horizontal liegenden Rohrabschnitt mit ausreichender Anlaufstrecke.

Messstelle M4 lag am Kamin neben der Online-Emissionsmessstelle. Bedingt durch den Gasbrenner in der SCR lag die Abgastemperatur im Kamin bei ca. 310°C. An den Messstellen M3 und M4 wurden Probenahmesonden aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 6 mm zur Gewährleistung einer isokinetischen Probenahme eingesetzt.

Tabelle 3-9: Beschreibung der Messstellen an BRENDA:

Mess- stelle	Bezeichnung	Bemerkung	Abgastemperatur
M1	NBK	Ebene 2 (+12m) Flansch 5, Standardmessstelle	ca. 1.000°C
M2	NBK-Kopf	Ebene 3 Nur für Messungen zur Staubfeuerung	ca. 900°C
M3	Hinter Kessel	Ebene 2 (+12 m)	270°C
M4	Vor Kamin	Ebene 1, erster Flansch	310°C

3.4.5 Durchführung der Messungen

Im Anfahrbetrieb wurde die Anlage mit Erdgas aufgeheizt. Da von der Gasfeuerung keine nennenswerte Flugstaubbelastung zu erwarten war, wurden die ersten zwei Tracer-Versuche während Gasfeuerung durchgeführt (V1 + V2). Um den Einfluss von Flugstaub auf den nanoskaligen Tracer zu untersuchen, wurden drei weitere Versuchstage mit Kohlestaubfeuerung durchgeführt.

An jedem der vier aufeinander folgenden Versuchstage wurden an allen Messstellen zuerst Blindproben ohne Tracer-Dosierung zur Bestimmung der Hintergrundbelastung mit Cer gezogen. Die in der Staubfeuerung verwendete Steinkohle hatte eine Cer-Konzentration von 3 ppm, somit war bei diesem Versuch mit einer hohen Hintergrundbelastung zu rechnen. 30 min nach dem Start der Ceroxid-Dosierung wurden an M1, M2 und M4 die nächsten Proben gezogen.

Es wurden verschiedene Arten von Proben zur Bestimmung des Blindwertes und der Cer-Konzentration entnommen. Zunächst wurde die gesamte Partikelmassenkonzentration (PMK), nach VDI 2066 durch die Abscheidung von Flugasche auf einem Quarzfilter bestimmt. Zur Bestimmung der Cer-Konzentration wurde das gleiche Probenahmeverfahren durchgeführt, hierbei wurde jedoch der gesamte Quarzfilter chemisch aufgeschlossen und auf Cer analysiert.

Des Weiteren wurden Messungen mit dem elektronischen Niederdruckimpaktor (ELPI+) zur Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration durchgeführt. Die Filter der einzelnen Filterstufen wurden per ICP-MS auf Cer analysiert, sodass eine größen aufgelöste Verteilung

des Cers bestimmt werden konnte. In Tabelle 3-10 sind die durchgeführten Versuche mit den verschiedenen Feuerungsbedingungen und der Dosierrate des Tracers aufgelistet.

Tabelle 3-10 Durchgeführte Versuche zur Nanopartikel-Freisetzung.

Datum	Feuerung	Dosierung der Suspension	Messungen
V1	Erdgas	10,2 l/h	PMK + ICP-MS
V2	Erdgas	10,2 l/h	PMK + ICP-MS
V3	Steinkohle Kohlestaub „Superfine“	10,7 l/h	PMK + ICP-MS, ELPI+
V4	Steinkohle Kohlestaub + Switchgras	27,1 + 12,1 l/h (BRENDA-Lanze)	PMK + ICP-MS, ELPI+

An den ersten beiden Versuchstagen wurde nur Erdgas verfeuert, wodurch kein Cer in die Anlage freigesetzt wurde. An den weiteren Versuchstagen wurde über dem Staubbrenner in der Nachbrennkammer Steinkohle, bzw. ein Gemisch von Steinkohle und Switchgras verfeuert. Switchgras, auch Rutenhirse genannt, ist ein aus Nordamerika stammendes Präriegras, das als nachwachsender Brennstoff angebaut wird.

3.5 Industrielle Verbrennungsanlage

3.5.1 Ziel der Versuche

Ziel der Untersuchungen zur Freisetzung von Nanopartikeln bei der thermischen Abfallentsorgung an der industriellen Rückstandsverbrennungsanlage am Standort Dormagen (RVAD) der Fa. Currenta war das Verhalten von synthetischen Nanopartikeln in der Anlage nachzuvollziehen. Dazu wurde Ceroxid als Tracerstoff in den Brennraum der Anlage eingedüst und an verschiedenen Messstellen Proben entnommen, die daraufhin auf Cer analysiert wurden. Zunächst wurde nur der Gaspfad der Verbrennungsanlage betrachtet. In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Zeitraum der Dosierung von 10 auf 20 Stunden erhöht und der Schwerpunkt der Untersuchung auf die Bilanzierung der nicht-gasförmigen Stoffströme, in Bezug auf die Abscheidung von Cer, gelegt. Insgesamt wurden von 2013 bis 2014 vier Messkampagnen an der RVAD Dormagen durchgeführt.

3.5.2 Technische Beschreibung der Anlage

Die Untersuchungen wurden an der Rückstandsverbrennungsanlage Dormagen (RVAD) der Fa. Currenta GmbH & Co OHG durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine Drehrohranlage mit Nachbrennkammer zur thermischen Entsorgung von gefährlichen Abfällen, siehe Abbildung 3-20.

Die Abfälle stammen zum größten Teil von den am Chemiapark Dormagen und Leverkusen ansässigen, produzierenden Betrieben. Die Abfälle werden als Festmüll im Bunker, als Gebinde über die vollautomatische Gebindeaufgabe, oder als flüssige Abfälle im Tanklager bzw. aus ISO-Containern über Sonderleitungen übernommen. Brennerlanzen für die Verbrennung der flüssigen Abfälle befinden sich am Drehrohrofenkopf und in der Nachbrennkammer auf Ebene 3.

Das Drehrohr selbst ist ein mit Feuerfestausmauerung ausgekleidetes Stahlrohr von 4 m Durchmesser und 12 m Länge. Die schmelzflüssige Schlacke fällt am Ende des Drehrohrs in einen Nassentschlacker, aus dem die erstarrte Schlacke durch ein Kettenband in eine Absetzmulde ausgetragen wird. Nach dem Drehrohr gelangt das Rauchgas in die Nachbrennkammer, in der durch die Verbrennung von flüssigen, heizwertreichen Abfällen ein vollständiger Ausbrand der Verbrennungsgase gewährleistet wird. Die Brennerlanzen für die flüssigen Abfälle sind am Drehrohrofenkopf und in der Nachbrennkammer zu finden.

Danach erfolgt im Kesselteil die Energiewandlung, bei der das Rauchgas von ca. 1.100°C auf ca. 300 – 350°C abgekühlt wird. Der produzierte Dampf wird als Prozessdampf in das 30 bar Dampfnetz des Chemieparks eingeleitet. Die tägliche Abreinigung der Kesselwände von losen Ablagerungen erfolgt mechanisch, durch das Anheben und Fallenlassen der Schottwände. Der in Klumpen herunterfallende Kesselbelag der ersten zwei Züge wird über einen Nassentascher ausgetragen. Die Kesselasche aus den restlichen Zügen ist feinkörniger und der Austrag erfolgt über einen Paddelmischer, in dem die Asche mit Wasser vermengt und in den Abwassersammelbehälter abgeführt wird. In Abständen von ca. 2 - 4 Monaten werden feste Anbackungen an den Kesselwänden händisch, durch Wasserstrahlen mit bis zu 900 bar, gereinigt. Hinter dem Dampfkessel schließt sich die nasse Rauchgasreinigung (RGR) an, die bis zum Katalysator zweistraßig ausgeführt ist. In der Quenche wird die Rauchgas-Temperatur durch das Eindüsen von Wasser auf ca. 68°C abgesenkt, danach folgt jeweils ein zweistufiger saurer und alkalischer Rotationswäscher zur Abscheidung von sauren Gasen und Schwefeloxiden. Vor dem Elektrofilter wird das Rauchgas durch einen Wärmetauscher auf ca. 55°C abgekühlt und tritt wasserdampfgesättigt in die Kondensations-Elektro-Gas-Reinigung (KEGR) zur Feinstaubabscheidung ein. Die KEGR basiert auf dem Prinzip eines Elektrofilters, bei dem der Wasserfilm auf der Niederschlagselektrode durch die Kondensation von Wasserdampf aus dem Rauchgas erzeugt wurde. Das wasserdampfgesättigte Rauchgas wird daraufhin in einem Dampf-Gas-Vorwärmer (Da-Ga-Vo) zur Vermeidung von Kondensation im folgenden Saugzug erhitzt. Der Saugzug generiert den nötigen Unterdruck, durch den das Rauchgas durch die Verbrennungsanlage gezogen wird. Der Katalysator ist das letzte Aggregat der Rauchgasreinigung, in dem Stickoxide durch das Eindüsen von Ammoniakwasser zu Stickstoff reduziert werden. Der Katalysator ist das einzige Aggregat in der Rauchgasreinigung, das nicht redundant ausgeführt ist. Schließlich wird die gereinigte Abluft über den Kamin an die Atmosphäre abgegeben.

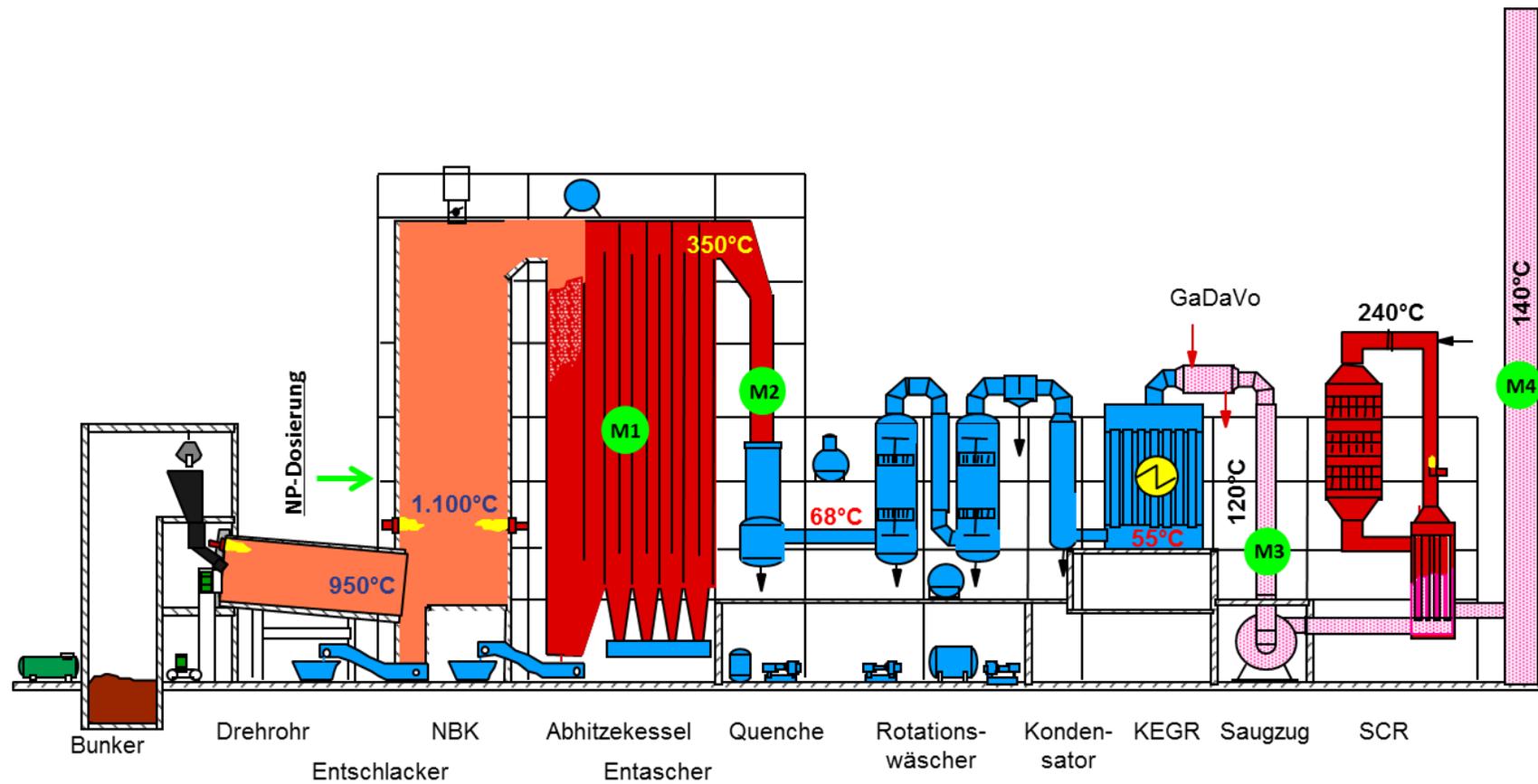


Abbildung 3-20 Schematischer Aufbau der Rückstandsverbrennungsanlage Dormagen (RVAD) mit den Messstellen M1 bis M4. (KEGR = Kondensations-Elektro-Gasreinigung) (Currenta GmbH & Co. OHG 2014)

Die anfallenden Abwässer der nassen Rauchgasreinigung werden zur Waschwasserbehandlungsanlage (WWB) geleitet. Dort wird das Abwasser durch Fällung und Flockung gereinigt und schließlich in einer Kammerfilterpresse abgepresst. Das vorgereinigte Abwasser wird daraufhin zur Kläranlage geleitet und der Filterkuchen deponiert.

Nachfolgend sind typische Kenngrößen für die RVAD in Tabelle 3-11 dargestellt.

Tabelle 3-11 Kenndaten der RVAD.

Bezeichnung	Menge	Einheit
Durchsatz	75.000	t/a
Abfalldurchsatz bei Nennlast	9,5	t/h
Ausgelegte Feuerungsleistung	42	MW
Dampferzeugung bei Nennlast	44,2	t/h
Dampftemperatur	300	°C
Dampfdruck Kesselaustritt	30	bar
Rauchgasmenge	90.000	Nm ³ /h

3.5.3 Dosierung des Tracers

Auf der Brennerebene in der Nachbrennkammer sind vier Brenner zur thermischen Entsorgung von flüssigen Abfällen, von Abwässern bis hin zu heizwertreichen Lösemitteln, installiert. Auf der gleichen Ebene wird Calciumbromid als wässrige Lösung zur Quecksilberabscheidung über eine Dosierlanze in den Brennraum verdüst. Die Temperatur auf der Brennerebene liegt bei ca. 1.000°C bis 1.150°C. Die Dosierung des Tracers wurde an der Stelle der Calciumbromid-Eindüsung vorgenommen. Der Tracer wurde als Suspension mit einer Konzentration von 1 g/l Cer über die Calciumbromid-Lanze mit Luft als Zerstäubungsmedium in die Nachbrennkammer eingedüst.

Als Vorlage diente ein gerührter IBC-Behälter, von dem eine Kreiselpumpe die Suspension zur Zweistoffdüse förderte. Ein Teil des Volumenstroms wurde zur Durchmischung wieder zurück in den Behälter befördert. Der Flüssigkeits- sowie der Luftstrom laufen zur Kontrolle jeweils über einen Schwebekörper-Durchflussmesser. Rücklauf und Volumenstrom zur Düse lassen sich über zwei Kugelhähne einstellen. Der eindosierte Volumenstrom wurde durch einen magnetisch-induktiven Durchflussmesser, online durch das Prozessleitsystem, erfasst. Die verdünte Suspension wurde durch die Verdünnung einer hochkonzentrierten

nanopartikulären Ceroxid-Dispersion, NanoArc CE-6440 der Fa Alfa Aesar, mit VE-Wasser im IBC-Behälter hergestellt, die Herstellerangaben sind in Tabelle 3-12 zu finden.

Tabelle 3-12 Angaben zur verwendeten Ceroxid-Suspension.

Hersteller	Alfa Aesar
Bezeichnung	NanoArc CE-6440, colloidal dispersion
Konzentration	25 Gew. %
Herstellungsverfahren	Plasmaverfahren
Primärpartikelgröße	30 nm
Einstufung nach GHS	Kein gefährlicher Stoff

Vor dem Verdünnen wurde das Material für ca. 30 min im Ultraschallbad dispergiert.

Aus der Dosierate ergibt sich die Konzentration von Cer im Rauchgas. Aufgrund der kontinuierlichen Durchmischung durch das Umpumpen und den Rührer lag während der Versuchszeit jeweils eine konstante Konzentration der Suspension vor, was durch die Analyse von Stichproben bestätigt wurde. Vor jedem Versuch wurde das Sprühbild der Zweistoffdüse, vor dem Einsetzen in die Nachbrennkammer, jeweils durch die Verdüsung von Wasser visuell überprüft.

In Tabelle 3-13 ist der Rauchgasvolumenstrom, die gemessene Ceroxid-Konzentration der Suspension und der dosierte Volumenstrom für die jeweiligen Messkampagnen aufgelistet. Unter der Berücksichtigung des Mol-Verhältnisses von Cer (140 g/mol) zu Ceroxid (172 g/mol) ergibt sich rechnerisch die angegebene Konzentration an Cer im Rauchgas.

Tabelle 3-13: In die Verbrennungsanlage eingetragene rechnerische Konzentration an Cer. Das Rauchgas (RG) hat an der Stelle der Volumenstrommessung einen Wassergehalt von 10%.

Kampagne	Volumenstrom Rauchgas m ³ _{tr} /h	Konzentration Suspension g _{CeO₂} /l	Volumenstrom Suspension l/h	Konzentration Cer im RG mg _{Ce} /m ³ _{tr} .
1	54.000	0,5	100	0,75
2	82.840	1,0	100	0,98
3	73.480	1,3	120	1,73
3	73.480	2,7	240	7,18
4	64.700	1,5	85	1,60

In der vierten Messkampagne wurde die Suspension über einen Zeitraum von 20 Stunden dosiert. Insgesamt ergibt sich für die Bilanzierung eine Fracht von 2,1 kg Cer, welche in die Anlage eingetragen wurde.

3.5.4 Beschreibung der Messstellen

Im Fließbild der RVAD (Abbildung 3-20) ist die Anlage als Blockfließbild mit allen Aggregaten, Stoffströmen und Messstellen dargestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Messstellen beschrieben. Im Anhang ist eine tabellarische Zusammenfassung der einzelnen Messstellen zu finden.

Rauchgas

Messstelle 1 (M1) befand sich im 4. Zug des Abhitzekessels auf der Ebene 6. Der Kessel wird in diesem Zug von unten nach oben mit Rauchgas durchströmt und hatte eine Temperatur von ca. 800°C. Der erwartete Staubgehalt im Rauchgas lag zwischen 1 – 5 g/m³.

Messstelle 2 (M2) lag hinter dem Kessel im Abzweig ebenfalls auf Ebene 6. An dieser Stelle teilt sich die Rauchgasführung in zwei Straßen und wird im Betriebsjargon „Hosenbein“ genannt (siehe Abbildung 3-21).

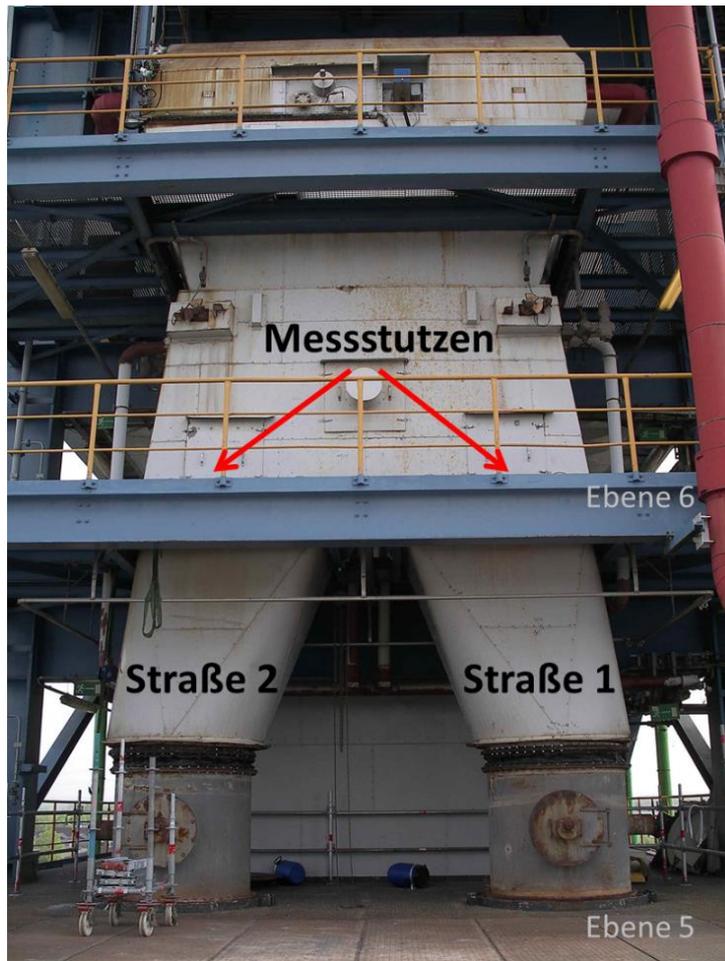


Abbildung 3-21 M2 hinter dem Kessel befindet sich am Anfang des „Hosenbeins“, wo sich der Rauchgasstrom in zwei Linien aufteilt.

Die Hauptmessstelle befand sich in der StraÙe 1, wo alle Staubproben und Proben zur ICP-MS-Analyse nach VDI 2066 entnommen wurden. Eine identische Messstelle befand sich in StraÙe 2, bei der die Online-Messtechnik eingesetzt wurde. Eine geeignete Stelle zur Rohgasmessung hinter dem Kessel nach isokinetischen Vorgaben lieÙ sich nicht realisieren, da die Strömungsverhältnisse an dieser Stelle nicht optimal sind.

Messstelle 3 (M3) lag hinter der KEGR und dem Gas-Dampf-Vorwärmer (GaDaVo) auf Ebene 3. Hinter der KEGR ist das Rauchgas wasserdampfgesättigt und wird durch den Gas-Dampf-Vorwärmer (GaDaVo) auf eine Temperatur von 120°C erwärmt. Das Rauchgas wird an dieser Stelle durch einen Abgaskanal mit 1 m Innendurchmesser von Ebene 5 nach unten zur Ebene 1 geführt. Während der dritten Messkampagne wurde M3 hinter der KEGR durch die Messung an M1 im Abhitzekessel, ersetzt.

Messstelle 4 (M4) lag im Kamin oberhalb der Emissionsmessung auf ca. 25 m Höhe. Das Rauchgas durchströmt den 99 m langen Kamin mit einer Temperatur von 169°C und einer Geschwindigkeit von 12 m/s.

Tabelle 3-14 Beschreibung der Messstellen an der RVAD.

Messstelle	Bezeichnung	Bemerkung	Abgastemperatur
M1	Im Kessel	Im 4. Kesselzug auf Ebene 6, wurde nur in Kampagne 4 beprobt	ca. 800°C
M2	Hinter Kessel	Standardmessstelle	280 – 350°C
M3	Nach KEGR	Optimale Messstelle auf Ebene 3	150°C
M4	Kamin	Oberhalb der Emissionsmessstelle in 25 m Höhe	169°C

Messstellen der wässrigen Stoffströme

Die wässrigen Stoffströme sind kontinuierlich ausgetragene Kesselaschen, Waschwässer und Kondensate aus der nassen Rauchgasreinigung sowie die Outputströme der betriebseigenen Waschwasseraufbereitung. Im Folgenden werden die einzelnen Anlagenaggregate und deren Stoffströme detailliert beschrieben.

Dazu wurde die Verweilzeit des Tracers abgeschätzt und die Beprobung beschrieben. In Abbildung 3-22 ist ein Anlagenfließbild mit allen relevanten Stoffströmen dargestellt.

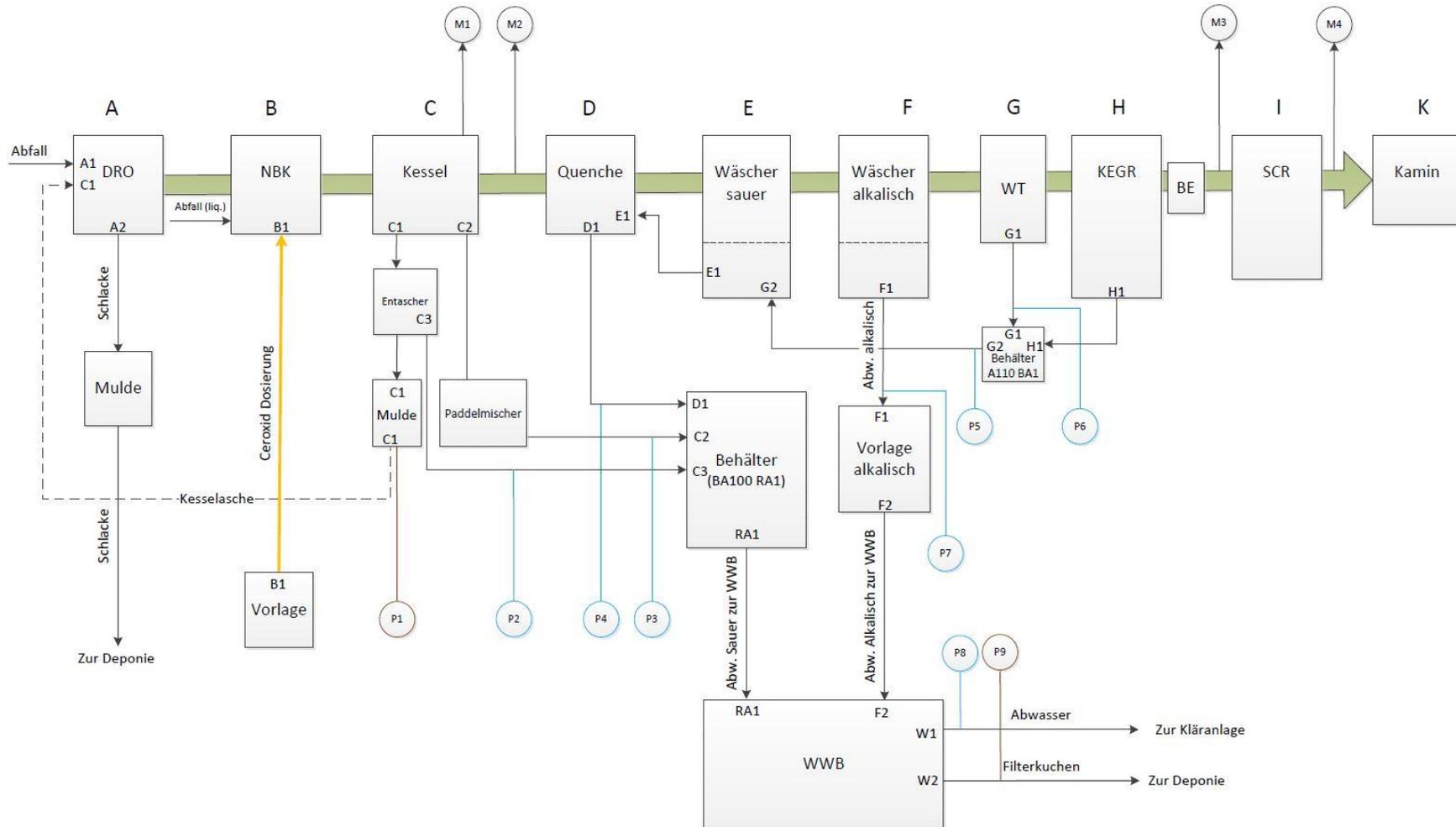


Abbildung 3-22 Fließbild RVAD für Ceroxid-Bilanzierung und Darstellung der relevanten Stoffströme.

Feststoff aus dem Entascher – P1

Die Asche aus den ersten beiden Kesselzügen fällt in faustgroßen Brocken in ein Wasserbad und wird mit einer Fördereinrichtung (Kettenband) in eine Absetzmulde ausgeschleust. Das Wasserbad hat einen Betriebswasserzu- und Abfluss. Die Verweilzeit (VWZ) der Kesselasche ist schwer abzuschätzen, da die Abreinigung der Kesselwände nicht kontinuierlich erfolgt. Der Aschebelag auf den Wänden wächst mit der Zeit an und wird während der mechanischen Abreinigung teilweise abgelöst. Es ist jedoch unbestimmt zu welchem Anteil dies passiert. Das Alter der herunterfallenden Beläge kann somit nicht genau bestimmt werden. Das gleiche gilt für die Aschen der Kesselzüge drei bis zehn, welche über den Paddelmischer ausgetragen werden.

Abwasser aus dem Entascher – P2

Der Entascher wird zur Abkühlung der heißen Asche kontinuierlich mit Betriebswasser gespült. Die Beprobung erfolgt hier über einen Probenahmehahn.

Paddelmischer – P3

Der Flugstaub ab dem dritten bis zehnten Kesselzug fällt in einen Paddelmischer, in dem der Flugstaub mit Wasser vermischt und flüssig durch eine Pumpe in den Behälter BA100RA1 gefördert wird. Für die Verweilzeit der Flugasche im Kessel gilt das Gleiche wie für die Kesselasche, sie ist nicht genau bestimmbar. Die Verweilzeit im Paddelmischer selbst ergibt sich aus dem Gesamtvolumen, Zu- und Abfluss des Betriebswassers und der Umdrehung der Paddelwelle. Die Beprobung (P3) erfolgte über einen Kugelhahn, der sich auf der Druckseite der Pumpe befindet, die den Strom in den Behälter BA100RA1 fördert.

Quenche und Rotationswäscher sauer – P4

Von der Quenche an ist die Rauchgasreinigung bis zum Katalysator zweistraßig ausgeführt. In der Quenche werden die Rauchgase, aus dem Kessel kommend, durch die Eindüsung von Wasser schlagartig auf 69°C abgekühlt. Die Umpumpmengen in der Quenche betragen jeweils ca. 200 m³/h. Über ein zweites Düsensystem werden ca. 18 m³/h als Schutzfilm auf die Außenwand der Quenche verdüst. Die Quenche hat eine Vorlage mit einem Volumen von ca. 13 m³, die als kommunizierendes Gefäß mit der Vorlage des sauren Wäschers, mit einem Volumen von ca. 17 m³ ausgeführt ist. Das Frischwasser wird in die Vorlage des Rotationswäschers eingelassen und das Abwasser mit ca. 6 m³/h aus der Vorlage der Quenche abgezogen. Im sauren Wäscher wird durch die Rotation zweier Zerstäuberräder eine Sprühnebelschicht erzeugt, in welcher saure Rauchgase und Staub abgeschieden werden. Die Verweilzeit im Behälter (Vorlage Quenche und saurer Wäscher) beträgt ca. 5 Stunden, sie

ergibt sich aus dem Volumen der Vorlage zum durchfließenden Volumenstrom, der sich aus der Abwassermenge von ca. 6 m³/h errechnet. Das saure Abwasser wurde beprobt, bevor es in den Sammelbehälter geleitet wurde.

Sammelbehälter BA100RA1 – P5

Die Kondensat-Ströme aus dem Wärmetauscher und der KEGR werden im Sammelbehälter BA100RA1 zusammengeführt und in den Vorlagebehälter des sauren Rotationswäscher geführt. Die Probe wird über einen Stutzen in der Leitung zum Rotationswäscher entnommen.

Rauchgas-Wärmetauscher – P6

Zur Vermeidung von Überschlägen im Elektrofilter wird das feuchte, aus dem Rotationswäscher kommende Rauchgas vor dem Eintritt in die KEGR im Wärmetauscher kondensiert. Es gibt keine Möglichkeit eine Probenahmestelle zu installieren, um den Kondensatstrom aus der KEGR direkt zu beproben. Die Cer-Konzentration im Kondensat der KEGR ergibt sich aus der Differenz aus dem Kondensat insgesamt und der aus dem Ablauf des Behälters BA100RA1 zum sauren Wäscher.

Rotationswäscher alkalisch – P7

Im alkalischen Rotationswäscher findet die Rauchgasentschwefelung statt, er ist in gleicher Weise wie der saure Wäscher ausgeführt, besitzt jedoch einen eigenen Wäschersumpf mit einem Volumen von ca. 22 m³. Der Abwasservolumenstrom beträgt ca. 3,5 m³/h und wird in den Sammelbehälter A110BA1 geleitet. Die Verweilzeit wird wie beim sauren Wäscher errechnet. Die alkalische Waschwasserprobe wurde aus dem Abwasserstrom zum Behälter A110BA1 entnommen.

Kondensations-Elektro-Gas-Reinigung (KEGR)

In der KEGR wird der Feinstaub mit einem Durchmesser $d_p < 500$ nm elektrostatisch abgeschieden. Die Niederschlagselektrode wird jedoch nicht, wie in einem nassbetriebenen Elektrofilter, mit Wasser gespült, sondern es wird durch Kühlung des Rauchgases ein Kondensatfilm erzeugt, durch den der Staub ausgetragen wird. Das dort anfallende Kondensat wird, zusammen mit dem Kondensat aus dem Rauchgas-Wärmetauscher, zum Sammelbehälter für saures Abwasser geleitet.

Waschwasserbehandlung (WWB) – P8 und P9

Alle Waschwasserströme werden getrennt als saurer, bzw. alkalischer Strom der Waschwasserbehandlung WWB zugeführt. In der WWB werden die beiden Ströme zunächst getrennt aufbereitet, zusammengeführt und dann in einer Kammerfilterpresse abgepresst. Es

gibt drei Filterpressen die parallel betrieben werden. Während des Versuchszeitraums wurde jedoch nur eine Mulde beschickt, aus der die Feststoffproben (P9) entnommen wurden. Der abgepresste Filterkuchen wird über eine Sonderabfalldéponie entsorgt. Das feststofffreie Abwasser wird in das Abwassersystem des Chemieparks geleitet und zur Kláranlage gefúhrt. Die Probe P8 wird aus dem Abwasser vor der Einleitstelle úber einen Probenahmestutzen entnommen.

3.5.5 Durchführung der Messungen

Die erste Messkampagne wurde nach dem Revisionsstillstand in der Anfahrphase durchgefúhrt, wáhrend die Anlage für acht Stunden einen Temperaturhaltepunkt von 600°C hatte. Wáhrend der Revision wurde die Ausmauerung des Drehrohrs und teilweise die der Nachbrennkammer erneuert. Beim erstmaligen Aufheizen der Anlage muss ein bestimmtes Temperaturprofil úber einen Zeitraum von ca. 72 Stunden abgefahren werden, um Spannungsrisse in der Ausmauerung zu verhindern. Nach 30 Stunden muss die Temperatur úber 14 Stunden lang auf ca. 600°C gehalten werden. Wáhrend dieser Zeit fand die erste Messkampagne an der RVAD statt. Die Messung fand demnach in einer gereinigten Anlage, ohne Ablagerungen an der Ausmauerung oder Kesselwánden statt, wáhrend die Anlage bei konstanten Bedingungen mit Heizól befeuert wurde. Das Ziel dieser Messkampagne war es, die neu aufgebaute Messtechnik und das gesamte Equipment zu testen sowie Informationen úber die Wiederfindung des eindosierten Ceroxids zu erhalten. In Tabelle 3-15 sind die vier Messkampagnen, die an der RVAD durchgefúhrt wurden, aufgelistet.

Tabelle 3-15 Durchgefúhrte Messkampagnen an der RVAD.

Kampagne	Zeitpunkt	Beschreibung
1.	07/2013	Untersuchung wáhrend der Aufheizphase nach Stillstand
2.	09/2013	Tracerversuche wáhrend des laufenden Betriebs
3.	06/2014	Tracerversuche wáhrend des laufenden Betriebs
4.	08/2014	Versuche zur Bilanzierung der nicht-gasfórmigen Stoffstróme

Die Kampagnen zwei und drei wurden wáhrend des laufenden Betriebs durchgefúhrt. Auf die Entsorgung von Gebinden wurde jedoch verzichtet, da es dabei zu Druckstóúen in der Anlage kommen kann, wodurch empfindliche Messtechnik hátte beschádigt werden können.

Der Schwerpunkt der vierten Kampagne lag bei der Beprobung der nicht-gasförmigen Stoffströme, um den Verbleib des dosierten Ceroxids zu untersuchen. Die Bilanzierung der Anlage wurde im laufenden Betrieb durchgeführt.

Bei allen Kampagnen wurde nach dem gleichen Prinzip vorgegangen. Zuerst wurde an den jeweiligen Rauchgas-Messstellen die Partikelmassenkonzentration nach VDI 2066 bestimmt und nach dem gleichen Verfahren Filter für die ICP-MS Analyse gezogen. Diese Proben dienen dazu, den Anlagenhintergrund, bezogen auf die Konzentration von Cer, zu bestimmen. Nach dem Start der Dosierung wurden an den jeweiligen Messstellen Proben zur Bestimmung der Cer-Konzentration im Rauchgas genommen und entsprechend wiederholt. Die Online-Partikelmesstechnik wurde vorwiegend an der Messstelle hinter dem Kessel (M2), parallel zu den Messungen nach VDI 2066, eingesetzt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Laboruntersuchungen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen zur thermischen Stabilität von Nanopartikeln anhand von Untersuchungen mit Ceroxid dargestellt. Die Laborarbeiten dienen als Grundlage zur Durchführung der Untersuchungen zur Freisetzung von Nanopartikeln in der Abfallverbrennung, in dessen Rahmen Versuche an einer Pilotverbrennungsanlage und an einer Sonderabfallverbrennungsanlage durchgeführt wurden.

4.1.1 Thermogravimetrische Untersuchungen

Das nanopartikuläre Ceroxid wurde in einer Atmosphäre aus 80% Argon und 20% Sauerstoff bei einem Volumenstrom von 50 ml/min und mit einer Heizrate von 10 K/min auf 1.600°C aufgeheizt und die Änderung der Masse durch eine Thermowaage erfasst. Zum Vergleich sind Messergebnisse von nanopartikulärem Zinkoxid dargestellt. In Tabelle 4-1 ist die Einwaage und der Gewichtsverlust von Ceroxid und Zinkoxid aufgelistet. Ceroxid weist nur eine sehr geringe Gewichtsveränderung von weniger als 1% auf. Die Thermogravimetrie von Zinkoxid zeigt dahingegen einen Gewichtsverlust von 30%.

Tabelle 4-1: Gewichtsverlust von Ceroxid und Zinkoxid bei der Thermogravimetrie.

Probe	Argon ml/min	Sauerstoff ml/min	Einwaage mg	Auswaage mg	Verlust %
Ceroxid	40	10	142,4	141,7	0,6
Zinkoxid	40	10	23,3	16,3	30,0

In Abbildung 4-1 ist die Kurve der thermografischen Messung von Ceroxid mit einer Einwaage von 142,4 mg zu sehen. Auf der x-Achse ist die Zeit dargestellt, die Heiz- bzw. Kühlrate betrug 10 K/min. Die linke Achse zeigt den Gewichtsverlust in %, während auf der rechten Achse die Temperatur dargestellt ist. Nach ca. 30 min beträgt die Proben temperatur 400°C und der Gewichtsverlust der Probe liegt bei 0,3% (Punkt A). Erfahrungsgemäß ist der Masseverlust bis 200°C auf das Verdampfen von Wasser zurückzuführen. Danach stagniert die Masse der Probe bei linear steigendem Temperaturverlauf. Ab ca. 700°C kommt es zu einem weiteren Masseverlust. Bei einem weiteren Temperauranstieg auf 1.600°C zeigt das Ceroxid eine Gewichtsveränderung von weniger als 0,2%. Der geringe Masseverlust deutet auf eine teilweise Reduktion von CeO₂ gegenüber dem weniger stabilen Cer(III)oxid Ce₂O₃ hin, beziehungsweise

auf die Bildung von intermediären CeO_{2-x} -Phasen ($0 < x < 0,5$), siehe hierzu Kapitel 0. Aufgrund der Thermogravimetrie ist nicht zu erwarten, dass das Ceroxid bei Temperaturen bis 1.600°C verdampft oder sublimiert. Aus der Literatur ist bekannt, dass stöchiometrisches Ceroxid in einer Sauerstoff-Atmosphäre stabil ist (Botu et al. 2014).

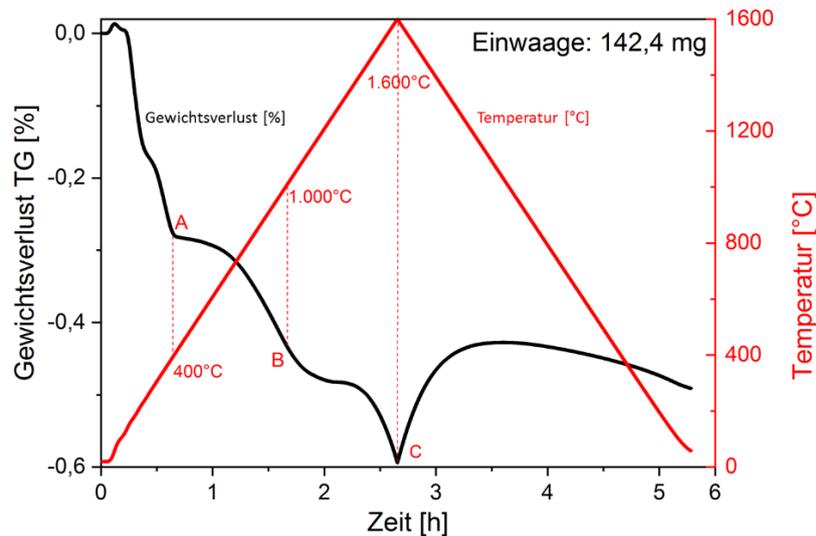


Abbildung 4-1 Thermogravimetrische Untersuchung von Ceroxid mit einer Heizrate von 10 K/min . Die Probe wurde bis 1.600°C erhitzt.

Zum Vergleich ist in Abbildung 4-2 die thermogravimetrische Kurve von nanopartikulärem Zinkoxid dargestellt. Ab einer Temperatur von $> 1.300^\circ\text{C}$ zeigt das Zinkoxid eine deutliche Gewichtsabnahme von ca. 30% was bedeutet, dass das nanopartikuläre Zinkoxid bei dieser Temperatur sublimiert. Als Bulkmaterial hat Zinkoxid einen Schmelzpunkt von über 1.900°C . Das verwendete Zinkoxid hat eine Primärpartikelgröße von $40 - 100\text{ nm}$. Die teilweise Sublimation deutet darauf hin, dass die Sublimationstemperatur von der Partikelgröße abhängt und im Versuch nur die kleinen Partikelgrößen in die Gasphase übergegangen sind. Weitergehende Untersuchungen wurden diesbezüglich jedoch nicht durchgeführt.

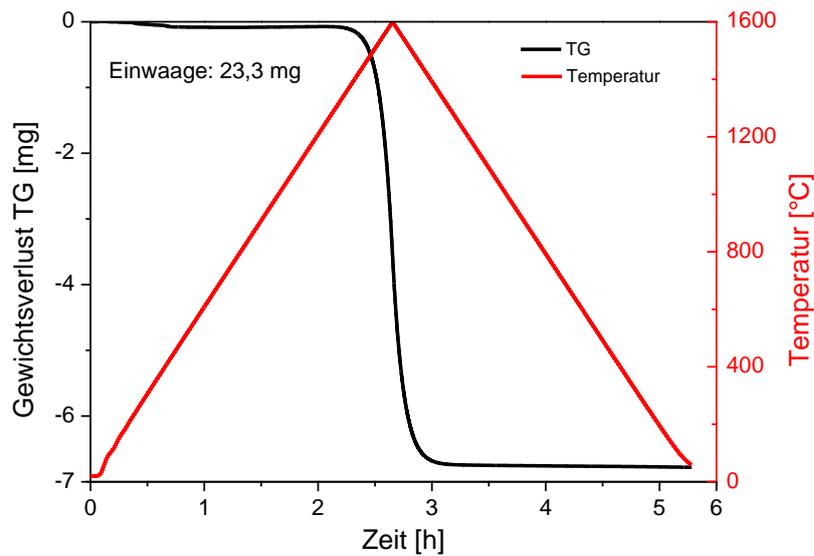


Abbildung 4-2 Thermogravimetrische Untersuchung von Zinkoxid. Der Gewichtsverlust beträgt 6,8 mg bei einer Einwaage von 23,3 mg, somit knapp 30%.

4.1.2 Charakterisierung der Primärpartikelgröße

Zur Bestimmung der Primärpartikelgröße von Ceroxid wurde die Probe mit dem Elektrospray (Elektrospray TSI Aerosolgenerator 3480) dispergiert und die Anzahlgrößenverteilung des Aerosols mit dem Grimm SMPS gemessen. Es ist ein standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Primärpartikelgröße. Mit Hilfe des Elektrosprayverfahrens werden Agglomerate, die durch Van-der-Waals-Kräfte oder andere physikalische, z. B. elektrostatische, Kräfte zusammengehalten werden, getrennt. Die einzelnen Partikel bilden Aggregate, die durch Sinterverbindungen zusammengehalten werden. Die für das verwendete Ceroxid bestimmte Primärpartikelgröße beträgt 33 nm und stimmt somit mit der Herstellerangabe überein. Die mit dem Elektrospray gemessene Primärpartikelgröße lässt keine Aussage über die Struktur der Partikel zu. Erst durch elektronenmikroskopische Aufnahmen lässt sich sagen, ob es sich um koaleszierte Kugeln oder fraktal strukturierte Aggregate handelt.

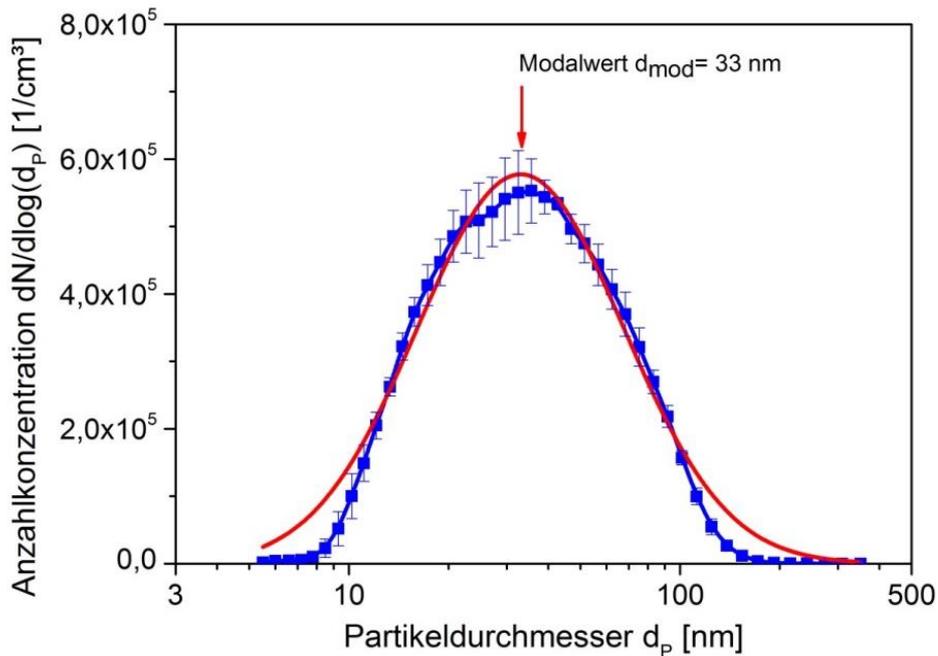


Abbildung 4-3: Größenverteilung der Ceroxid Primärpartikel im Ausgangsmaterial. Die Probe wurde mit dem Elektrospray dispergiert und die Größenverteilung mit dem SMPS bestimmt.

4.1.3 Charakterisierung des Ausgangs-Aerosols in der Laborapparatur

Das Aerosol wurde durch die Verdüsung der Ausgangssuspension mit der Zweistoffdüse im Brenner-Zerstäuber-System mit Hilfe von Luft erzeugt. Zur Charakterisierung des Ausgangsmaterials wurde die Anzahlgrößenverteilung des Aerosols mit dem SMPS gemessen und die Agglomerat-Struktur durch TEM ersichtlich gemacht. Das Ceroxid-Aerosol hatte einen modalen Partikeldurchmesser von ca. 40 nm mit einer geometrischen Standardabweichung von $1,9$, was einem polydispersen Aerosol entspricht (siehe Abbildung 4-4).

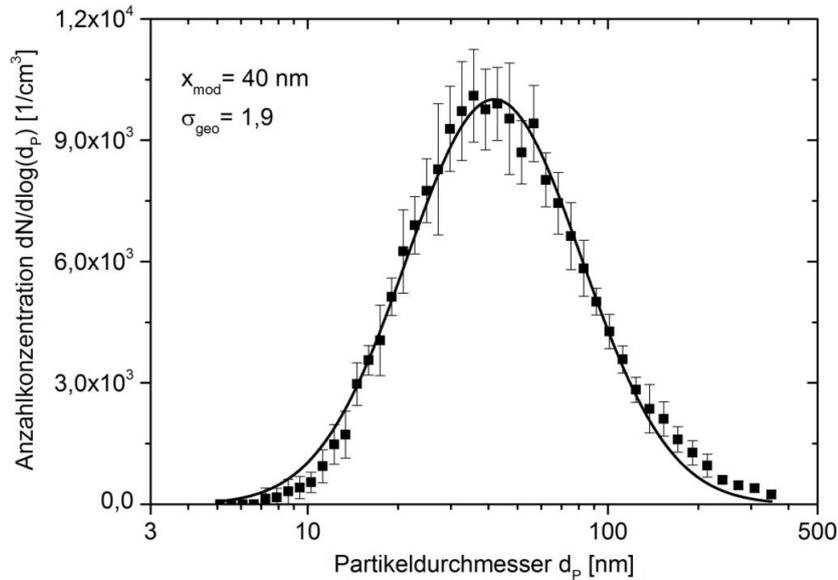


Abbildung 4-4: SMPS Messung des Ceroxid Aerosols mit einem Modaldurchmesser von 40 nm und einer Verteilungsbreite von $\sigma_{\text{geo}} = 1,9$ (ohne Flamme).

Die TEM Aufnahme in Abbildung 4-5 zeigt locker strukturierte Aggregate, die, wie noch deutlich zu erkennen ist, aus mehreren primär versinterten Partikeln mit unterschiedlicher Größe bestehen. Die ursprünglichen Partikel haben größtenteils eine rhombische Form, oft mit abgestumpften Ecken. Die Sinterhalse, durch welche die ursprünglichen Partikel miteinander verschmolzen sind, sind noch sichtbar. Charakteristisch für das Material ist, dass die Aggregate aus primären Partikeln unterschiedlicher Größe zwischen ca. 5 – 50 nm bestehen. Durch eine computerbasierte Auswertung wurde der durchschnittliche Partikeldurchmesser, aus denen sich die Aggregate zusammensetzen, auf 19 nm, mit einer Standardabweichung der Verteilungsfunktion von ca. 1,6 bestimmt.

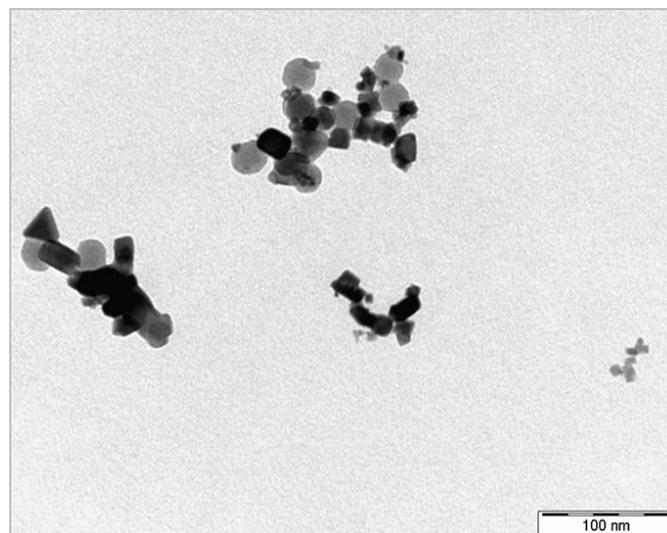


Abbildung 4-5: TEM-Aufnahmen von Ceroxid Partikel aus dem Aerosol ohne Zündung der Flamme.

4.1.4 Untersuchung der Agglomerat-Stabilität in der Flamme

Das Zünden der Propan-Flamme im Brenner-Zerstäuber-System bewirkt, dass sich das Ceroxid-Aerosol signifikant verändert. Es ist zu beobachten, dass sich ein neuer Partikelmode mit einem Partikeldurchmesser von 14 nm bildet. In Abbildung 4-6 ist eine Messung des Ceroxid-Aerosols ohne Flamme im Vergleich zum Aerosol mit gezündeter Flamme zu sehen. Der Volumenstrom ist in beiden Fällen gleich und liegt bei 9 l/min. Die Flamme wurde mit einer Luftzahl von $\lambda = 1$ betrieben. Die Probenahmestelle wurde beibehalten.

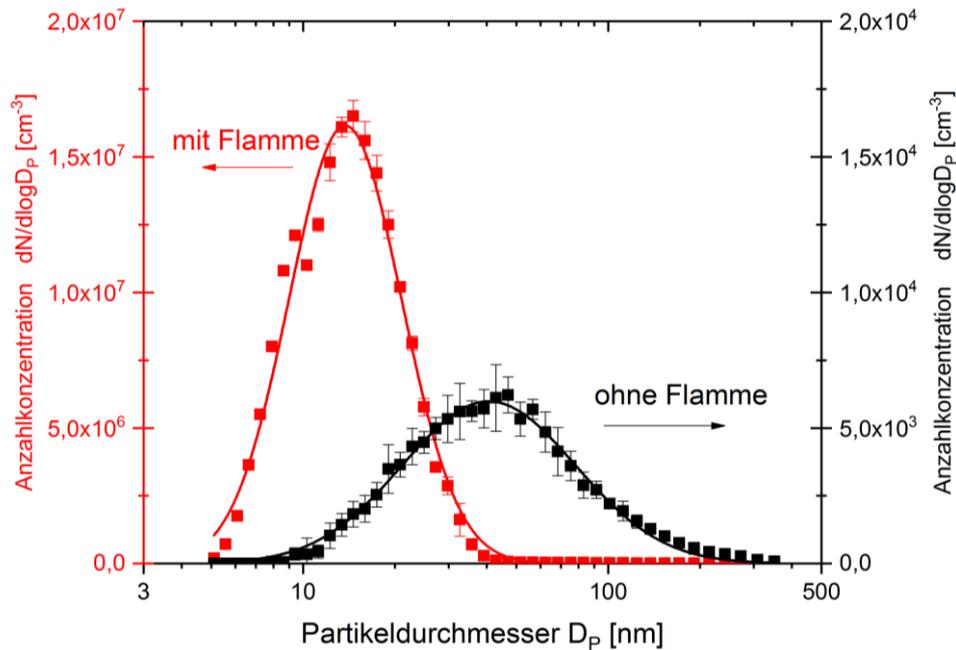


Abbildung 4-6: Beeinflussung des Partikeldurchmessers im Ceroxid-Aerosol durch das Zünden der Flamme.

Die Anzahldichteverteilung ohne Flamme hat einen Partikeldurchmesser von $d_p = 40$ nm und eine Gesamtanzahlkonzentration von $C_N = 4,2 * 10^3 \text{ cm}^{-3}$. Beim Zünden der Flamme bildet sich ein neuer Partikelpeak mit einer Gesamtanzahlkonzentration von $7,4 * 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und einem wesentlich kleineren mittleren Durchmesser von $d_p = 14$ nm als beim Ausgangsmaterial.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Flammentemperatur durch das Beimischen von Argon zum Brenngas abgesenkt. Dadurch konnte die Flamme um 350 K auf 1.400°C abgekühlt werden. Der Propan-Luft-Volumenstrom wurde dabei konstant bei 9 l/min belassen und Argon mit einem Anteil von bis zu 16 Vol. % beigemischt. Eine höhere Verdünnung war nicht möglich, da die Flamme in diesem Fall abgehoben ist. Dadurch, dass der Gesamtvolumenstrom am Abzug beibehalten wurde, können Verdünnungseffekte ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der SMPS Messungen sind in Abbildung 4-7 als Verteilung der Anzahlkonzentration dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 4-2 aufgelistet.

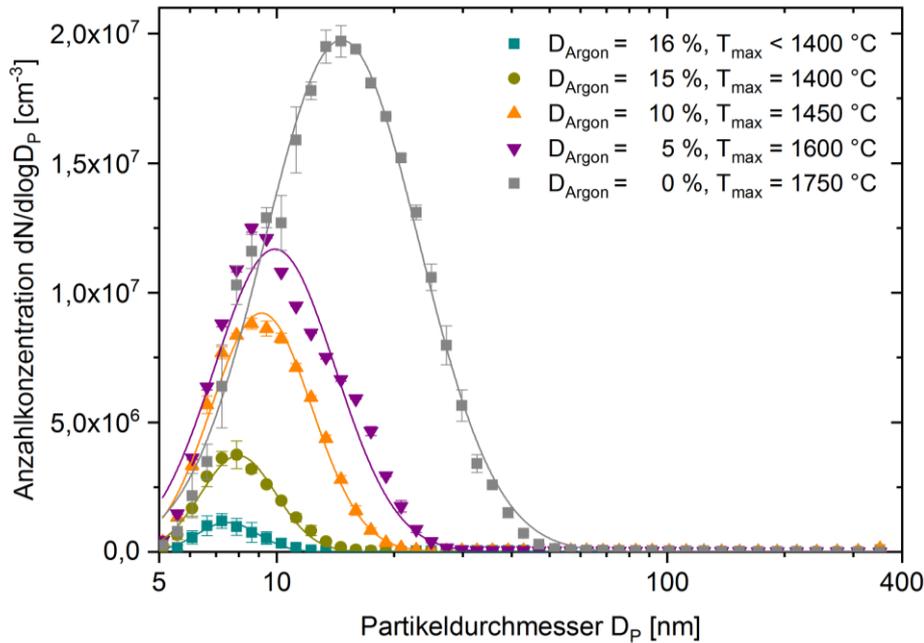


Abbildung 4-7: Einfluss des Argon-Anteils im Brenngasgemisch bzw. der Flammentemperatur bei konstantem Volumenstrom (Propan + Luft = 9 l/min) auf die mit dem SMPS gemessenen Größenverteilungen von CeO_2 .

Tabelle 4-2: Modalwert \bar{X}_{geo} , geometrische Standardabweichung σ_{geo} und Gesamtanzahlkonzentration C_N der Mobilitätsgrößenverteilungen von CeO_2 für unterschiedliche Argon-Beimischungen.

Verdünnung mit Argon	Partikel- durchmesser	Standard- abweichung	Partikelanzahl- konzentration
%	\bar{X}_{geo} nm	σ_{geo} –	C_N cm^{-3}
0	15	1,36	$1,2 \cdot 10^7$
5	9	1,25	$7,0 \cdot 10^6$
10	9	1,3	$6,0 \cdot 10^6$
15	8	1,2	$1,7 \cdot 10^6$
16	7,5	1,2	$5,7 \cdot 10^5$

Die graue Kurve mit Quadraten in Abbildung 4-7 zeigt das Ceroxid-Aerosol ohne Argon Beimischung mit einem Propan-Luft-Volumenstrom von 9 l/min, wie sie schon in Abbildung 4-6 dargestellt wurde. Durch die Verdünnung des Brenngases mit Argon, wodurch die Flammentemperatur abgesenkt wird, verschiebt sich der Modalwert des Aerosols hin zu kleineren Durchmessern bis zu 7 nm, mit einem Argon-Anteil von 15%. Die Anzahlkonzentration im Mode nimmt dabei ab und beträgt ca. $5,7 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Die geometrische Standardabweichung nimmt ebenfalls ab und beträgt 1,2, was einem nahezu monodispersen Aerosol entspricht. Die Absenkung der Flammentemperatur durch Argon

bewirkt, dass kleinere Partikel mit einer geringeren Anzahlkonzentration gebildet werden. Die Standardabweichung nimmt durch die Absenkung der Flammentemperatur ab und gleicht sich der eines monodispersen Aerosols an (siehe Kap. 2.2.2). Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei einer niedrigeren Flammentemperatur weniger Ceroxid in die Gasphase übergeht. Im Verlauf kühlt die Flamme ab und es kommt zur Bildung von Partikeln aus der Gasphase nach dem Prinzip der *gas-to-particle conversion* (siehe Kapitel 2.2.1). Je weniger Material in die Gasphase übergeht, desto kleiner sind die Partikel und die Verteilungsfunktion ist monodispers ($\sigma_{\text{geo}} = 1,2$). Je mehr Material in die Gasphase übergeht, desto mehr Partikel werden gebildet, mit steigender Partikelanzahl nimmt die Koagulationsrate sowie die Größe der Partikel zu.

Die Graphik in Abbildung 4-8 zeigt die gleichen Messergebnisse wie aus Abbildung 4-7, jedoch als Partikelmassenverteilung aufgetragen. Zur besseren Veranschaulichung des neu gebildeten Peaks wurde die Darstellung auf einen Partikeldurchmesser von 5 – 100 nm beschränkt.

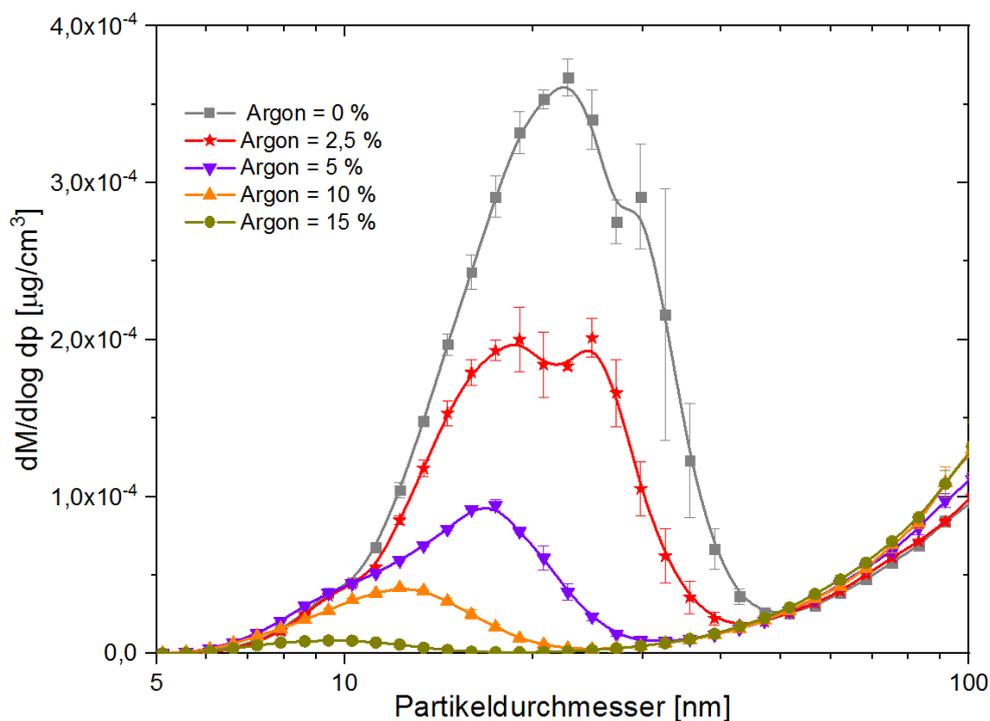


Abbildung 4-8 Darstellung der Messergebnisse aus Abbildung 4-7 als Partikelmassenverteilung $dM/d\log d_p$ im Bereich des Partikeldurchmessers von 5 – 100 nm.

In Tabelle 4-3 ist die Partikelgröße, die Masse der Partikel im Peak, die Masse des gesamten Aerosols und der Anteil der Masse im Peak zur Gesamtmasse für die Messungen bei unterschiedlichen Argon-Beimischungen aufgelistet.

Tabelle 4-3 Vergleich der Masse im neu gebildeten Peak zur Gesamtmasse an Ceroxid im Aerosol.

Verdünnung	Partikelgröße	Masse im Peak	Masse insgesamt	Massenanteil Peak an der Masse insg.
%	nm	mg/cm³	mg/cm³	%
0	5 – 47	0,1409	0,31	45,0%
2,5	5 – 39	0,0801	0,32	25,2%
5	5 – 29	0,0317	0,22	14,4%
10	5 – 17	0,0024	0,98	0,2%
15	5 – 14	0,0005	0,35	0,1%

Mit steigender Flammentemperatur nimmt die Anzahlkonzentration des neugebildeten Peaks und der Partikeldurchmesser zu. Bei einer Flammentemperatur von 1.750°C liegt der Massenanteil des neuen Peaks an der Gesamtmasse bei 45%. Bei einer Argon-Beimischung von 15% sinkt der Massenanteil an neu gebildeten Ceroxid-Partikeln auf 0,1%,

Die Darstellung der Aerosolmessungen als Massengrößenverteilung verdeutlicht den Einfluss der Flammentemperatur auf die Bildung der neuen Partikelfraktion. Je höher die Flammentemperatur ist, desto mehr Ceroxid geht in die Gasphase über, das daraufhin wieder zu Ceroxid Partikeln kondensiert.

Zur Validierung der SMPS Messungen wurden TEM Bilder der Aerosolpartikel aus den Flammenversuchen angefertigt. In der TEM-Aufnahme aus Abbildung 4-9 sind die Ceroxid Partikel mit gezündeter Flamme zu sehen. Im Vergleich zu Abbildung 4-5, die das Ausgangsmaterial zeigt, ist eine Vielzahl an kleinen Partikeln mit Durchmessern von kleiner 20 nm zu erkennen. Die genauere Untersuchung der neu gebildeten Ceroxid-Partikel ist in Kapitel 4.1.6 dargestellt.

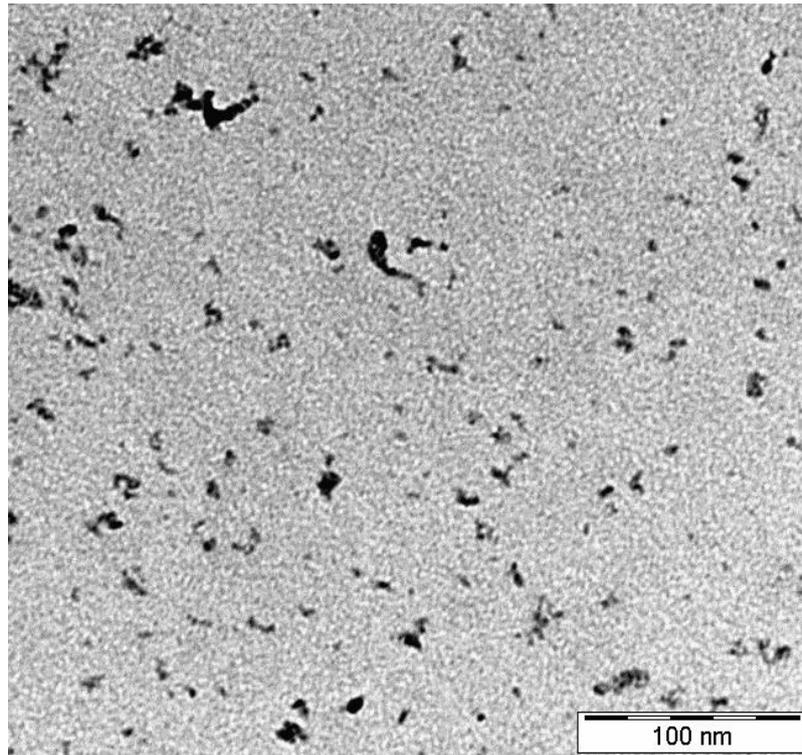


Abbildung 4-9 TEM-Aufnahme der CeO_2 -Partikel mit Flamme.

Fazit

Wird ein nanoskaliges Ceroxid in eine Flamme eingedüst, kommt es zur Bildung einer neuen Partikelfraktion im unteren Nanobereich. Die charakteristischen Aerosolparameter, wie Durchmesser, Partikelanzahlkonzentration und die Standardabweichung der Verteilung, also die Verteilungsbreite σ , können durch die Veränderung der Flammentemperatur beeinflusst werden. Es wird davon ausgegangen, dass das in die Flamme eingedüστε Ceroxid teilweise in die Gasphase übergeht und in den kälteren Zonen der Flamme kondensiert. Diese neu gebildeten Partikel sind als Partikelmode mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 20 nm im Abgas der Flamme durch SMPS Messungen messbar und wurden durch TEM Aufnahmen verifiziert. Die Masse der neuen Partikelfraktion nimmt mit steigender Flammentemperatur zu, d. h. dass mehr Ceroxid in die Gasphase übergeht und wieder kondensiert.

4.1.5 Massenbilanz der Laborapparatur

Bei allen Versuchen wurde die Nanopartikel-Suspension mit einer Konzentration von 1 g/l mit einem Volumenstrom von 0,25 – 0,3 ml/min verdüst. Zur Überprüfung der Massenbilanz der Laborapparatur wurden mehrere Proben mit einem Volumenstrom von 10 l_N/min entnommen

und auf einen Filter abgeschieden. Die Filter wurden dann mittels ICP MS auf Cer hin analysiert. Es wurde zunächst mit gezündeter Flamme, dann ohne Flamme beprobt und die Konzentrationen an Ceroxid im Rauchgas verglichen. Dabei wurden Proben mit einer Entnahmedauer von 5 min auf 10 min und 15 min entnommen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Filteranalyse dargestellt.

Tabelle 4-4 Vergleich der Ceroxid-Konzentration in der Laborapparatur.

Probenahmedauer	Ceroxid-Konzentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	mit Flamme	ohne Flamme
5 min	0,26	0,22
10 min	0,28	0,23
15 min	0,28	0,22
Mittelwert	0,27	0,23
Standardabweichung	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

Die Versuchsreihe zeigt, dass die Ceroxid-Konzentration im Abgas der Flamme durchschnittlich bei $0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und ohne Flamme bei $0,23 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegt. Innerhalb einer Versuchseinstellung konnte somit eine relativ konstante Konzentration mit einer Standardabweichung von $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen werden.

Zwischen den beiden Versuchseinstellungen mit und ohne Flamme liegt eine Differenz von $0,04 \text{ mg}/\text{m}^3$. Die Differenz der Konzentration bei der Einstellung mit gezündeter Flamme im Vergleich zum Versuch ohne Zündung ist damit zu begründen, dass die Strömungsverhältnisse im Kanal nicht gleich sind. Hieraus ergibt sich ein Messfehler zwischen den Messungen mit und ohne Flamme, der jedoch nicht weiter korrigiert wurde.

Durch diesen Nachweis sollte dargelegt werden, dass die Masse an Ceroxid im Volumenstrom der Laborapparatur bei gezündeter Flamme und ohne Flamme gleich ist.

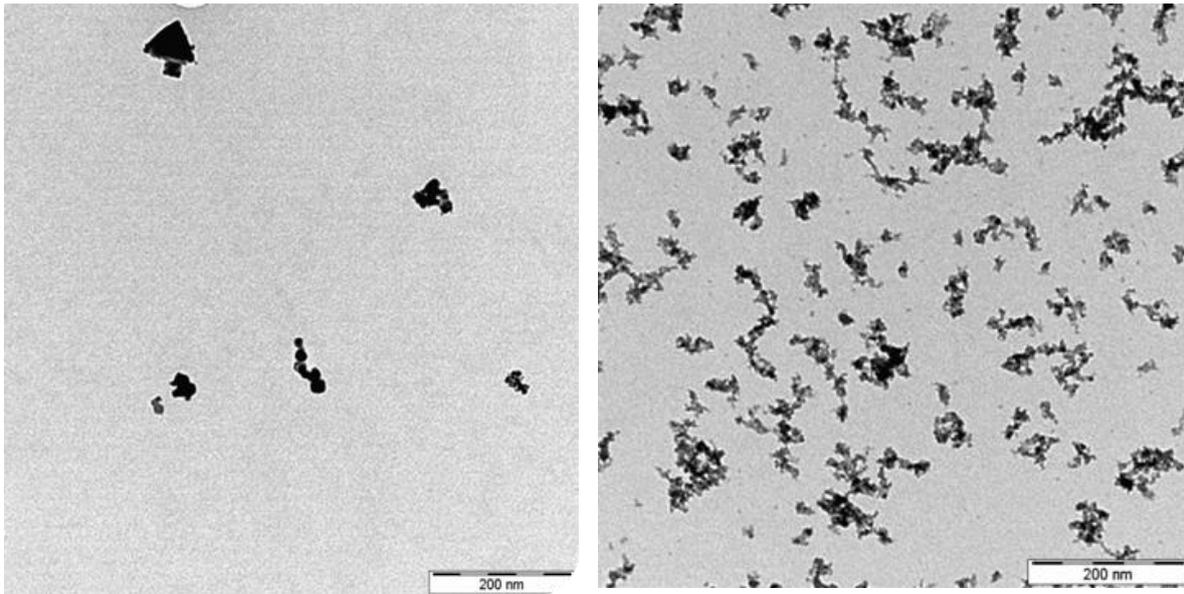
4.1.6 Niederdruckimpaktor-Messung mit TEM Bildern

Um die Änderung der Struktur der Partikel in der Flamme näher zu verdeutlichen, wurde eine Probe aus dem Aerosol mit dem elektrischen Niederdruckimpaktor von der Fa. Dekati (ELPI+) entnommen und auf jede Impaktorstufe ein TEM-Grid gelegt. Dies ermöglicht es die Partikelstruktur einer Größenklasse separat zu betrachten. Eine Probenahme auf diese Weise hat den Vorteil, dass das TEM-Grid mit einer hohen Anzahl an Partikeln belegt wurde. Im

Elektronenmikroskop können die Partikel so gezielt fokussiert werden, was die Qualität der Aufnahmen deutlich erhöht.

Es wurde jeweils eine Probe mit und ohne Flamme, ohne Argon-Beimischung, bei ansonsten gleichen Probenahmebedingungen entnommen. Der Probenvolumenstrom am Niederdruckimpaktor betrug 9,9 l/min bei einer Probenahmedauer von jeweils 30 min. Die verschiedenen Größenklassen mit und ohne Flamme können direkt miteinander verglichen werden. Im Folgenden werden beispielhaft die TEM-Aufnahmen der Impaktorstufen 2, 5 und 7 miteinander dargestellt. Die Stufe 2, mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $D_{50} = 16$ nm, zeigt den Größenbereich in dem der neue Partikelmode in der Flamme generiert wurde. Auf der Stufe 5 werden Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $D_{50} = 94$ nm gesammelt, in diesem Größenbereich lag der Modalwert des Ausgangsaerosols ohne gezündete Flamme. Auf der siebten Stufe impaktierten Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $D_{50} = 250$ nm. Diese Stufe wurde zum Vergleich herangezogen, um den oberen Bereich der betrachteten Größenverteilung zu vergleichen.

Die Abbildung 4-10 a) zeigt die Ceroxid-Partikel ohne Flamme auf der zweiten Impaktorstufe ($D_{50} = 16$ nm). Es sind kurzkettige Aggregate zu sehen, die sich aus Primärpartikeln mit einer Größe von kleiner 10 nm zusammensetzen. Die Aufnahme aus der Flamme (Abbildung 4-10 b)) zeigt Ceroxid-Agglomerate die sich ebenfalls aus Primärpartikeln, mit einer Größe von kleiner 10 nm zusammensetzen. Es wird deutlich, dass die Anzahl der Partikel um ein Vielfaches höher ist, als bei der Aufnahme ohne Flamme, sodass die SMPS-Messungen (Kapitel 4.1.4) bestätigt wurden. Es sind locker aufgebaute Agglomerate mit fraktalen Strukturen mit einem mittleren Durchmesser von 16 nm zu erkennen. Teilweise scheinen die Agglomerate eine Größe von bis zu 100 nm zu haben. Aufgrund der hohen Konzentration impaktieren die Partikel nahe beieinander bzw. aufeinander, sodass sich die einzelnen Partikel nicht klar abgrenzen lassen.



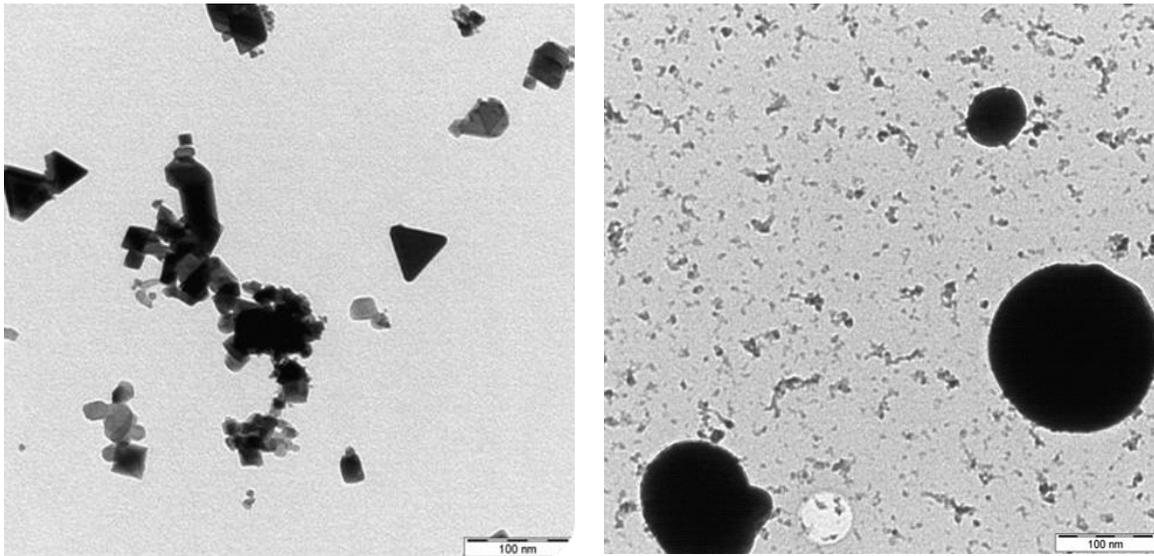
a) Ohne Flamme.

b) Mit Flamme.

Abbildung 4-10 TEM-Aufnahmen der zweiten Impaktorstufe des ELPI+ mit der Partikelgrößenklasse $D_{50} = 0,016 \mu\text{m}$. Die Abbildung a) zeigt eine Aufnahme aus dem Aerosol ohne gezündete Flamme, in b) sind Partikel aus dem Aerosol mit gezündeter Flamme zu sehen.

Die TEM-Aufnahmen ohne Flamme zeigen Agglomerate, die das Ausgangsmaterial beschreiben. Die Primärpartikel sind laut Herstellerangabe 30 nm groß, weisen jedoch eine relativ breite Größenverteilung auf, siehe hierzu auch Abbildung 4-5. Ihre Struktur ist meist kantig und die rhombische Struktur der Ceroxid-Partikel ist zu erkennen. Die Aggregate setzen sich aus einzelnen Partikeln zusammen, die visuell voneinander unterschieden werden können.

In Abbildung 4-11 sind TEM-Aufnahmen der fünften Impaktorstufe ($D_i = 0,0094 \mu\text{m}$) im Vergleich dargestellt. Die Ceroxid-Partikel, die ohne Flamme verdüst wurden (Abbildung 4-11 a)), zeigen eine ähnliche Struktur, wie die der zweiten Stufe ohne Flamme aus Abbildung 4-10 a), nur dass die Agglomerate entsprechend der höheren Impaktorstufe eine Größe von ca. 90 nm haben. Die Partikel aus Abbildung 4-11 b), die in der Flamme verdüst wurden, weisen eine sehr veränderte Struktur auf. Die zuvor locker strukturierten Agglomerate sind versintert und haben jetzt die Form einer Kugel.



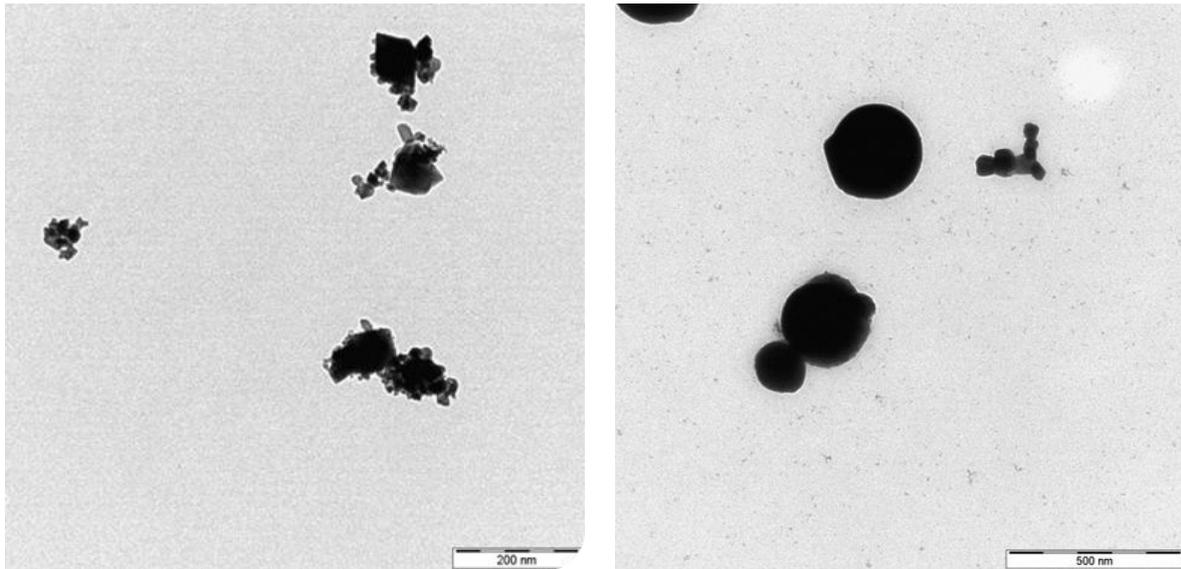
a) Ohne Flamme.

b) Mit Flamme.

Abbildung 4-11 TEM-Aufnahmen der fünften Impaktorstufe des ELPI+ mit der Partikelgrößenklasse $D_{50} = 0,094 \mu\text{m}$. Die Abbildung a) zeigt Aufnahmen ohne Flamme, in b) sind TEM Bilder mit gezündeter Flamme zu sehen.

Die für diese Arbeit anfänglich aufgestellte Hypothese der Deagglomeration in der Flamme kann hier widerlegt werden. Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass die Agglomerate nicht weiter aufbrechen, sondern dass es zur Sinterung kommt.

Im Hintergrund ist noch eine Vielzahl von kleineren Strukturen zu sehen, die jedoch aufgrund des unterschiedlichen Kontrastes mit dem TEM nicht fokussiert werden können. Der Vergleich der Partikel auf der siebten Stufe in Abbildung 4-12, auf der Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von $0,25 \mu\text{m}$ abgeschieden werden, zeigt das gleiche Phänomen wie die Aufnahmen der fünften Stufe. Ohne Flamme sind die Agglomerate mit einem Durchmesser von ca. 250 nm Durchmesser zu sehen, die sich aus Primärpartikeln von ca. 30 nm und kleiner zusammensetzen (Abbildung 4-12 a). Die Struktur der Agglomerate ist relativ kompakt, was mit der Trägheitsabscheidung im Impaktor zu begründen ist. Bei gezündeter Flamme (Abbildung 4-12 b) sind hingegen kompakte, versinterte Ceroxid-Kugeln zu sehen, gleichsam der in Abbildung 4-11 b. Vereinzelt sind zudem Agglomerate mit einer fraktalen Struktur zu erkennen, bei denen jedoch deutlich das Sintern durch die Ausbildung von breiten Sinterhälsen und abgerundeten Kanten zu sehen ist.



a) Ohne Flamme

b) Mit Flamme

Abbildung 4-12 TEM-Aufnahmen der siebten Impaktorstufe des ELPI+ mit der Partikelgrößenklasse $D_{50} = 0,25 \mu\text{m}$. Die Abbildungen links zeigen Aufnahmen ohne Flamme, rechts sind TEM-Bilder mit gezündeter Flamme zu sehen. Die verschiedenen Maßstäbe der Abbildungen sind zu beachten.

Fazit

Mit dem elektrischen Niederdruckimpaktor wurden größenfraktionierte TEM-Aufnahmen von Ceroxid-Partikeln erstellt und die beiden Versuchseinstellungen mit Flamme und ohne Flamme verglichen. Es können zwei Vorgänge beobachtet werden. Die TEM-Bilder der zweiten Stufe mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 16 nm zeigen eine deutliche Zunahme der Partikelanzahlkonzentration in diesem Größenbereich und bestätigen somit die Bildung der neuen Partikelfraktion in der Flamme.

Auf den Impaktorstufen mit einem mittleren Durchmesser von 94 nm und 250 nm sind größere Agglomerate in der Flamme zu Kugeln versintert. In der Flamme finden somit zwei Vorgänge parallel statt.

4.1.7 Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen

Zur genaueren Untersuchung der Partikelstruktur wurden die Ceroxidpartikel, welche zuvor in der Flamme verdüst wurden, mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HR-TEM) untersucht. Mit dem HR-TEM lässt sich die Partikelprobe so weit auflösen, dass die Gitterstruktur der Ceroxid-Partikel ersichtlich wird. Ceroxid hat einen Gitterabstand von 0,32 nm (Baalousha et al. 2010; Yuan et al. 2009). Das Ziel dieser Untersuchung war es zu überprüfen, ob die Partikel des neu gebildeten Peaks die gleiche Gitterstruktur ausweisen wie das Ausgangsmaterial. Auf diese Weise konnte belegt werden, dass es sich bei den neu gebildeten Partikeln ebenfalls um Ceroxid und z. B. nicht um Ruß handelt. In Abbildung 4-13 sind Ceroxid Partikel dargestellt, die in der Flamme neu gebildet wurden.

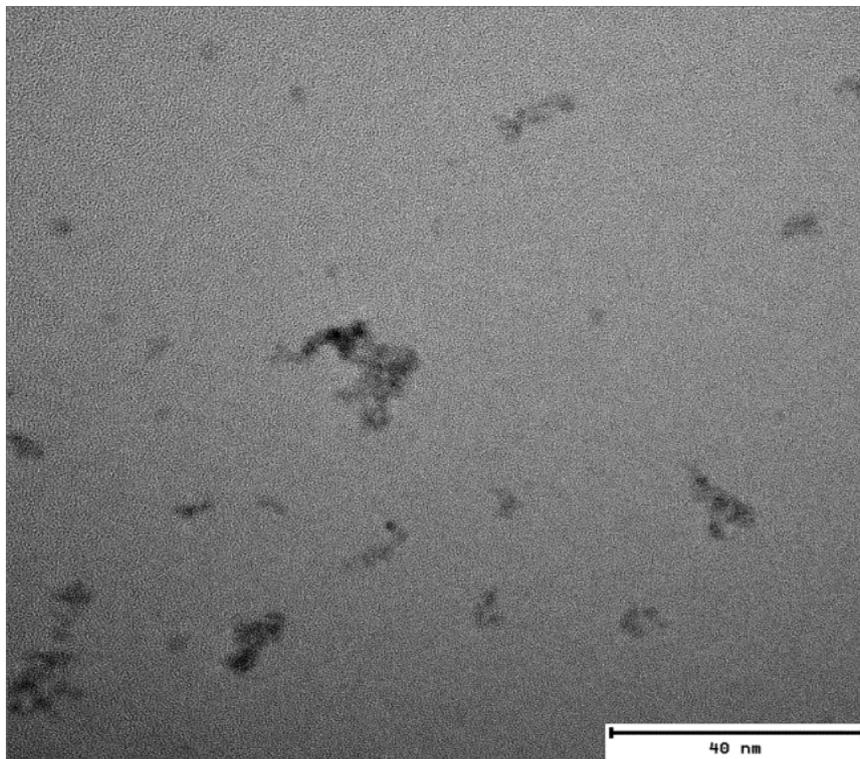


Abbildung 4-13 Hochauflösende TEM-Aufnahme von Ceroxid Partikeln, die in der Flamme neu gebildet wurden.

Zur Auswertung der HR-TEM Aufnahmen wurde mit dem Bildbearbeitungsprogramm Image J ein Bereich des Partikels, in dem die Gitterstruktur deutlich zu erkennen ist, vergrößert. Dann wurde mit dem Bearbeitungsprogramm eine Gerade orthogonal auf die Gitterlinie platziert und maßstabgetreu die Länge der Geraden bestimmt. Schließlich wurde händisch die Anzahl der Gitterlinien bestimmt, die senkrecht zur Gerade verlaufen. In Abbildung 4-14 ist die eingezeichnete Hilfslinie zu sehen, welche über vierzehn Gitterkonstanten verläuft, die Länge der Hilfslinie beträgt 4,2 nm. Somit beträgt der Gitterabstand 0,3 nm. Die Auswertung wurde an acht verschiedenen HR-TEM Aufnahmen durchgeführt, bei denen jeweils an acht Stellen

der Gitterabstand ausgezählt wurde. Der Mittelwert über alle Auswertungen beträgt 0,3 nm mit einer Standardabweichung von 0,02.

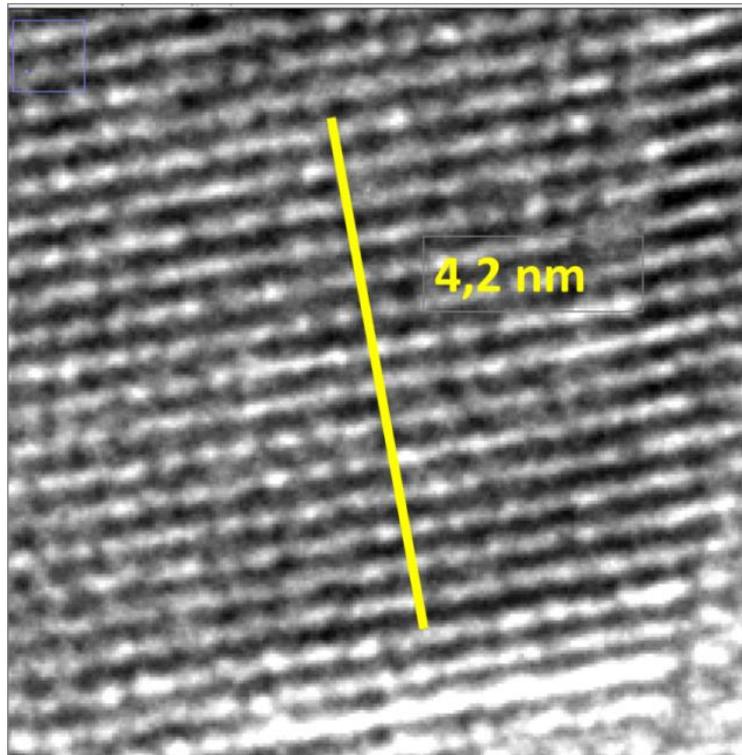


Abbildung 4-14 Abmessung der Gitterkonstanten von Ceroxid mit Bildauswertung Image J.

Fazit

Die hochauflösenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen (HR-TEM) zeigen, dass es sich bei der neu gebildeten Partikelfraktion um Ceroxid handelt.

Der Vergleich der Partikel in der gleichen Größenklasse macht deutlich, wie sich die Struktur der in die Flamme eingebrachten Ceroxid Partikel verändert. Größere Ceroxid-Aggregate, die zuvor aus vielen einzelnen primären rhombisch-kristallinen Partikeln zusammengesetzt sind, sintern in der Flamme zu sphärischen Kugeln.

Die im Aerosol gemessene neu gebildete Partikelfraktion, mit einem Partikeldurchmesser von kleiner 20 nm, lässt sich durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen klar darstellen. Es sind locker strukturierte, langkettige Agglomerate zu erkennen, die sich aus primären Partikeln zwischen 10 - 20 nm zusammensetzen. Zusammen mit den Aerosolmessungen zeigen die Ergebnisse der größenfraktionierten elektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass Ceroxid in der Flamme in die Gasphase übergeht und dass eine neue Partikelfraktion gebildet wird.

4.1.8 Sinterversuche

Abbildung 4-15 zeigt die Partikelgrößenverteilung von Ceroxid bei verschiedenen Temperaturen. Der Modaldurchmesser d_{modal} nimmt mit steigender Temperatur ab (siehe hierzu auch Abbildung 4-16

a). Die verschiedenen Anzahlkonzentrationen C_N hängen nicht von der Temperatur ab, sondern schwanken während der Messungen im Bereich von $6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ bis $12,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Sie lagen dennoch alle im selben Größenbereich, was gleichermaßen für beide Öfen gilt. Bei 1.500°C ist der Graph von $6 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$ ausgeblendet, da in diesem Größenbereich Fremdpartikel die Messung beeinflussen. Die Fremdpartikel entstehen durch den Betrieb des Ofens bei Temperaturen über 1.600°C (siehe hierzu Kapitel 3.3.5).

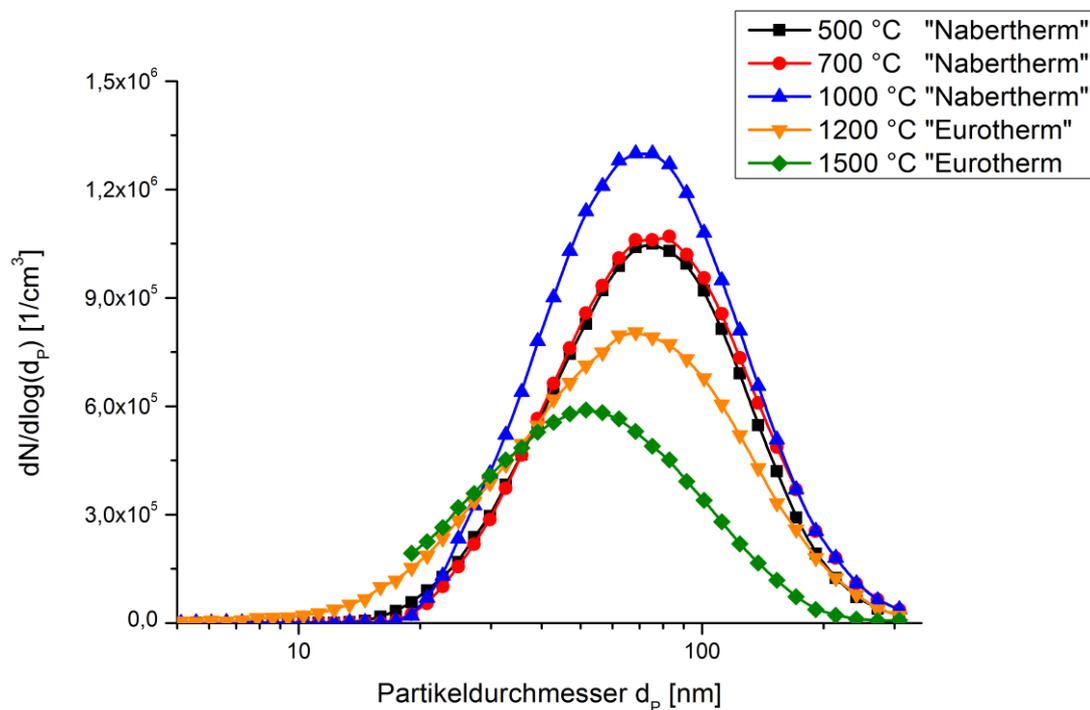


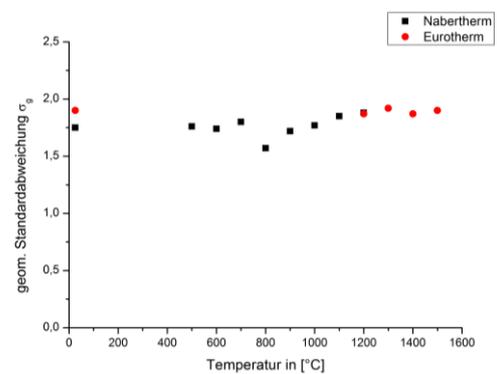
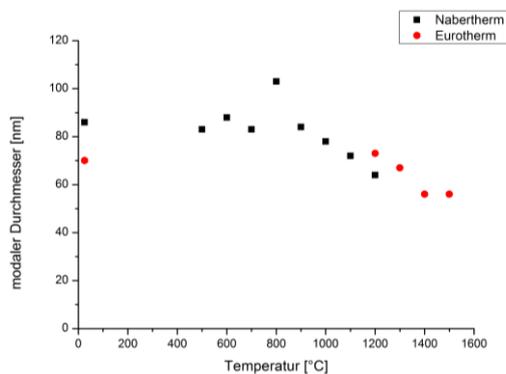
Abbildung 4-15 SMPS-Messungen des CeO_2 (30 nm) bei Temperaturen von $500\text{-}1.500^\circ\text{C}$.

In Tabelle 4-5 sind alle durchgeführten Messreihen mit Ceroxid aufgeführt. Dabei wurde ersichtlich, dass die Massenkonzentrationen C_M (bis 1.200°C) und die Anzahlkonzentrationen C_N jeweils annähernd konstant bleiben. Ab 1.300°C fällt C_M ab, was auf Verluste durch Thermophorese zurückzuführen ist. Mit abnehmender Partikelgröße steigt die Tendenz, dass sich die Partikel an Oberflächen ablagern (Hinds 1999). Eliot et al. (2020) haben einen Rohrofen mit nanoskaligen Aerosolen bei Temperaturen bis zu 1.000°C durchströmt und einen Verlust an Partikeln von über 40% verzeichnet. Fraktale Partikelstrukturen führen zu einer höheren Abscheidung (Eliot 2020).

Die Modal-Anzahlkonzentration $C_{\text{modal};N}$ in Tabelle 4-5 beschreibt die Konzentration der Partikelanzahl in der Verteilungsfunktion dargestellt als $dN/d\log d_p$, während die totale Anzahlkonzentration $C_{\text{total};N}$ die Partikelanzahl pro Kubikzentimeter im gesamten Aerosol beschreibt. In Abbildung 4-16 sind in a) die Veränderung des Partikeldurchmessers d_p während des Sinterns des Ceroxids und in b) der Verlauf der geometrischen Standardabweichung σ_g , zur Veranschaulichung aufgetragen (Ergebnisse aus Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5 Änderung von Modal-Anzahlkonzentration $C_{\text{modal};N}$, Partikeldurchmesser d_p , geom. Standardabweichung σ_g , Total-Anzahlkonzentration $C_{\text{total};N}$ und Massenkonzentration C_M des Ceroxids in Abhängigkeit der Temperatur.

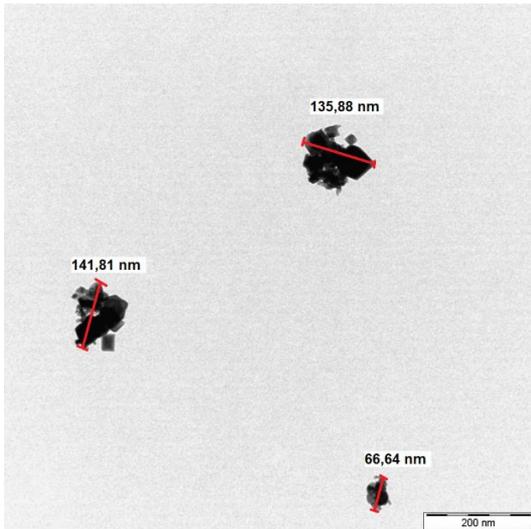
T °C	$C_{\text{modal};N}$ $dN/d\log d_p$ 10^5 cm^{-3}	d_p nm	σ_g -	$C_{\text{total};N}$ cm^{-1} 10^5 cm^{-3}	C_m mg/m^3
Nabertherm (Rohrofen)					
500	15,0	83	1,76	6,13	3,60
600	14,0	88	1,74	5,53	4,05
700	15,8	83	1,80	6,34	4,44
800	9,2	103	1,57	3,57	3,83
900	15,5	84	1,72	6,30	4,45
1.000	19,0	78	1,77	7,77	4,72
1.100	19,0	72	1,85	7,80	4,24
1.200	17,5	64	1,88	7,21	3,50
Eurotherm (Hochtemperaturrohrofen)					
1.200	12,7	73	1,87	5,56	3,07
1.300	14,5	67	1,95	6,18	2,69
1.400	10,2	56	1,87	4,49	1,29
1.500	9,5	56	1,90	3,82	1,10



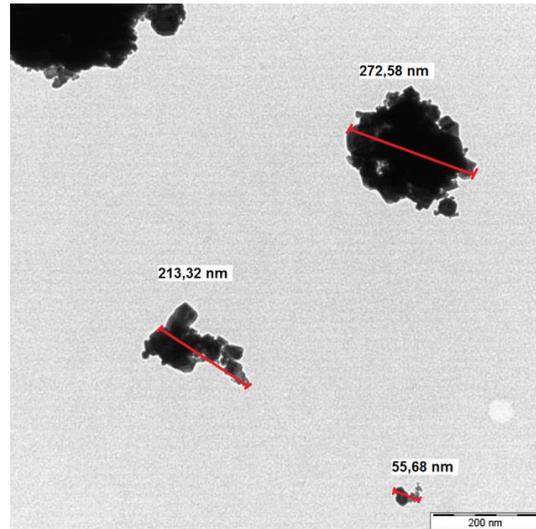
a) Änderung des Partikeldurchmessers d_p .

b) Änderung der geom. Standardabweichung.

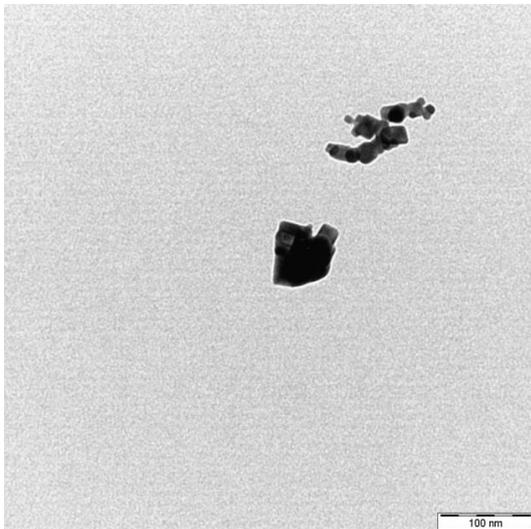
Abbildung 4-16 Änderungen des Partikeldurchmessers d_p und der geometrischen Standardabweichung σ_g vom CeO_2 (30 nm) während des Sintervorgangs.



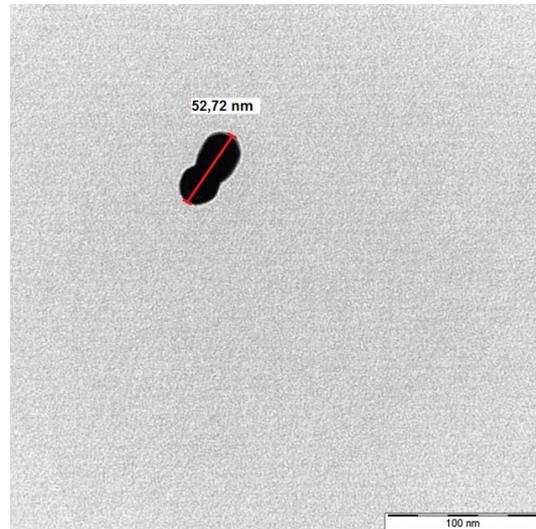
a) CerO₂ bei 500°C.



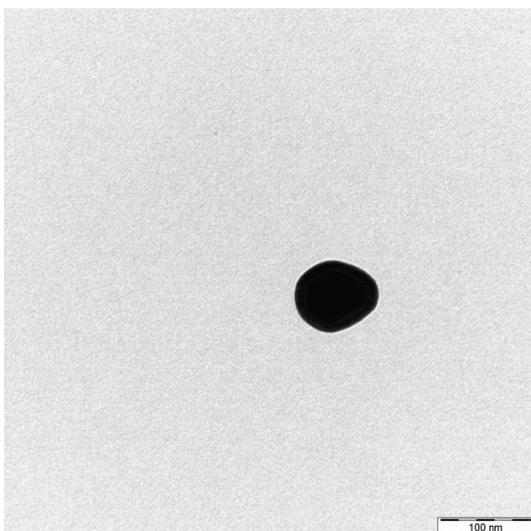
b) CeO₂ bei 700°C.



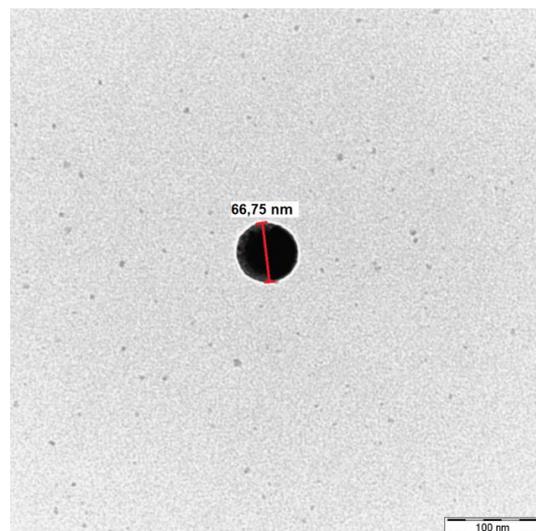
c) CerO₂ bei 1.000°C.



d) CeO₂ bei 1.300°C.



e) CerO₂ bei 1.500°C.



f) CeO₂ bei 1.700°C.

Abbildung 4-17 TEM-Aufnahmen von den Versuchsreihen mit CeO₂ (30 nm) bei 500-1.700°C.

Dabei wurde deutlich, dass der Partikeldurchmesser d_p von 83 nm bis 56 nm abnimmt. Die Abnahme beginnt bei 1.000°C, was dem Sinterbeginn entspricht. Der Partikeldurchmesser d_p der Agglomerate stagniert bei 1.400°C, was auf eine vollständige Koaleszenz hinweist. Das heißt, dass die Partikel zu Kugeln versintert sind.

Die geometrische Standardabweichung σ_{geo} bleibt von 25 – 1.500°C annähernd bei Werten zwischen 1,57 und 1,95. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4-17 zeigen die Veränderung der Agglomeratstruktur der Ceroxid-Partikel bei steigender Ofentemperatur. Bei 1.000°C bilden sich Sinterbrücken zwischen den einzelnen Primärpartikeln aus, was durch die Abnahme des Partikeldurchmessers in der SMPS-Messreihe in Abbildung 4-17 a) hervorgeht. Ab 1.300°C sind die einzelnen Primärpartikel zu sphärischen Kugeln verschmolzen, in Abbildung 4-17 d) ist ein Partikel zu sehen, das nur noch aus zwei aggregierten Partikeln besteht. Bei 1.700°C in Abbildung 4-17 f) sind die Ceroxid-Partikel dann zu einer idealen Kugel verschmolzen. Im Hintergrund ist eine Vielzahl an kleinen Fremdpartikeln, welche durch den Betrieb des Ofens im Hochtemperaturbereich entstehen, zu erkennen (siehe hierzu Kapitel 3.3.5). Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass unter den gemessenen Fremdpartikeln nicht auch Ceroxid-Partikel zu finden sind.

In den jeweiligen TEM-Bildern sind die Durchmesser der Agglomerate eingezeichnet, die mit zunehmender Kugelform mit den SMPS-Messungen aus Abbildung 4-16 a) übereinstimmen. Die Abweichung des Partikeldurchmessers von der Messgröße bei niedrigeren Temperaturen ergibt sich daraus, dass das SMPS den Mobilitätsdurchmesser der Agglomerate bestimmt. Der Mobilitätsdurchmesser beschreibt den Durchmesser eines nicht sphärischen Agglomerats, mit dem einer sphärischen Kugel, deren Mobilität im elektrischen Feld gleich dem eines Agglomerats ist.

Fazit

Die Versuche im Sinterofen zeigen deutlich, dass der Partikeldurchmesser im Ceroxid-Aerosol ab 1.000°C abnimmt, was auf das Sintern zurückzuführen ist. Bei der Betrachtung der TEM-Aufnahmen ist dies durch die Bildung von Sinterbrücken zwischen den Primärpartikeln ersichtlich. Ab einer Temperatur von 1.300°C sind keine primären Partikel mehr zu erkennen, sie sind zu einer glatten Oberfläche versintert. Bei einer Temperatur von 1.700°C sind die Ceroxid-Agglomerate zu sphärischen Kugeln versintert.

Die Bildung einer neuen Partikelfraktion konnte im Rohofen bei Temperaturen bis 1.700°C nicht nachgewiesen werden. Der Grund dafür besteht in der Bildung von Fremdpartikeln im Ofenrohr bei Temperaturen ab 1.600°C, die nicht von den Ceroxid-Partikeln unterschieden

werden konnten. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass bei den Fremdpartikeln auch Ceroxid zu finden ist. Für die Versuche in der Laborflamme bedeutet dies, dass neben der Temperatur auch Reaktionsmechanismen in der Flamme für den Übergang des Ceroxids in die Gasphase verantwortlich sind.

4.1.9 Diskussion zur thermischen Stabilität von Ceroxid-Nanopartikeln in Flammen

Die Flammenversuche mit Ceroxid zeigen, dass durch das Eindüsen in die Flamme eine neue Partikelfraktion gebildet wurde. Dieser Effekt konnte durch verschiedene Einstellungen des Volumenstromes und durch die Beimischung von Argon beeinflusst werden. Es ist zu beobachten, dass sich durch die Beimischung von Argon und einer abgesenkten Flammentemperatur kleinere Partikel bilden als bei höheren Flammentemperaturen. Als Ursache für die Bildung des neuen Partikelmodes wird angenommen, dass das Ceroxid in der Flamme teilweise in die Gasphase übergeht. Dies wurde durch die Analyse der SMPS-Messungen und durch TEM-Aufnahmen belegt.

Neben der Bildung des neuen Partikelmodes in der Flamme ist außerdem zu beobachten, dass die Ceroxidpartikel zu sphärischen Kugeln sintern. Die ersten Sinterbrücken wurden bei einer Temperatur von 1.000°C beobachtet. Ob die Veränderung der Agglomeratstruktur und die Bildung des neuen Peaks nur auf die Temperatur in der Flamme zurückzuführen ist, oder ob die Flammenchemie dabei eine Rolle spielt, ist durch die Flammenversuche allein nicht zu bestimmen. Zur Erörterung dieses Phänomens wurden Sinterversuche an einem Hochtemperaturofen durchgeführt. Dadurch konnte der Temperatureinfluss auf die Ceroxid-Agglomerate unabhängig von der Flamme untersucht werden.

Die Starttemperatur des Sinterns von CeO_2 wurde mit den experimentellen Untersuchungen nach (Zhou und Rahaman 1997) verglichen. Durch diese wurde festgestellt, dass die Dichte der Ceroxid-Agglomerate ab 900°C ansteigt, was dem Sinterbeginn gleichzusetzen ist. Zhou & Rahaman (1997) haben das Sinterverhalten von Ceroxid mit verschiedenen Partikelgrößen (12 nm, 100-200 nm, 500 nm) durch die Bestimmung der relativen Dichte mit einem Dilatometer untersucht. Die Proben wurden bei konstanter Heizrate in Luft und in einer Sauerstoffatmosphäre bis ca. 1.400°C erhitzt. Die ersten Sintereffekte treten unabhängig von der Partikelgröße bei Temperaturen zwischen 800 – 900° auf. Danach zeigt sich mit abnehmender Partikelgröße die Zunahme der relativen Dichte mit der Temperatur. Die Probe mit 12 nm feinen Ceroxid Partikeln erreicht bei 1.200°C eine relative Dichte von 0,95, bei

weiter steigender Temperatur bis 1.350°C nimmt die relative Dichte ab und es tritt ein Gewichtsverlust von 6% auf. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen aufgebrochene Strukturen auf der Partikeloberfläche ab einer Temperatur von 1.200°C, was als Mikrocracking bezeichnet wird. Bei den beiden anderen Proben mit größerer Partikelgröße werden weder eine Abnahme der Dichte noch aufgebrochene Oberflächenstrukturen beobachtet, der Gewichtsverlust liegt bei ca. 3-4%. Die Untersuchungen zum Sinterverhalten von Ceroxid zeigen, dass eine kleine Partikelgröße das Sintern begünstigt. Der beobachtete Gewichtsverlust und das Auftreten von Mikrocracking wird darauf zurückgeführt, dass es zur Reduktion des Cer(IV)-oxids zu Cer(III)-oxid kommt und Sauerstoff aus der Struktur freigesetzt wird (Zhou und Rahaman 1997). Die Atmosphäre, in der die Sinterversuche durchgeführt werden, beeinflusst das Sinterverhalten von Ceroxid.

In den in dieser Arbeit vorliegenden Versuchen im Rohrofen wurde die Ausbildung von Sinterbrücken bei einer Temperatur ab 1.000°C beobachtet. Ob es im Rohrofen auch zum Mikrocracking kam, ist anhand der Versuchsergebnisse nicht zu bestimmen, da das Auftreten der Fremdpartikel die Ergebnisse verfälscht hat. Das Phänomen des Mikrocracking könnte jedoch eine Rolle bei der Partikelbildung in der Flamme spielen.

Ozawa (2004) hat das Sinterverhalten von nanopartikulärem Ceroxid in einem Dilatometer unter Luft bis zu einer Temperatur von 1.700°C untersucht. Im Temperaturbereich zwischen 1.300°C und 1.500°C wurde ein starker Anstieg der Sinterrate festgestellt. Beim Ceroxid kommen keine temperaturabhängigen Strukturmodifikationen vor, somit ist die Änderung der Sinterrate auf beschleunigte Mechanismen im Sinterverhalten zurück zu führen (Ozawa 2004). Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen ebenfalls, dass ab 1.300°C das Sintern verstärkt wird und bei den Partikeln eine glatte Oberfläche zu sehen ist, auch der Partikeldurchmesser des Aerosols nimmt ab (siehe Abbildung 4-16 a).

In der Literatur sind nur wenige Stellen zu finden, die eine Verdampfung von Ceroxid beobachtet haben. Panlener et. al. (1975) haben bei thermogravimetrischen Untersuchungen mit Ceroxid in O₂-Ar und CO-CO₂-Atmosphäre durchgeführt. Sie berichten, dass es im Temperaturbereich von 1.400 – 1.500°C zu nicht erklärbarer Verdampfung und Kondensation von Probenmaterial gekommen ist (Panlener et al. 1975). Das beobachtete Phänomen wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Zur Erhöhung der thermischen Stabilität werden Ceroxid Partikel mit anderen Oxidmetallen dotiert, z. B. mit Zirconiumoxid, das nicht unter der Abgabe von Sauerstoff reduziert. Dadurch

wird die Sintertemperatur erhöht und die Oberfläche der Ceroxidpartikel bleibt selbst bei hohen Temperaturen erhalten (Di Monte und Kaspar 2005).

Esch et al. (2005) haben das Reduktionsverhalten von Ceroxid an der Oberfläche durch Rastertunnelmikroskopie und quantenmechanische Berechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht. DFT beruht auf der ortsabhängigen Elektronendichte und ist ein Verfahren zur Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustandes. Die Studie zeigt, dass bei einer Temperatur von 900°C die Anzahl der Sauerstoffleerstellen an der Partikeloberfläche mit der Zeit zunimmt. Sauerstoffatome werden aus der Gitterstruktur freigesetzt und hinterlassen Fehlstellen in unterschiedlicher Formation, als einzelne Fehlstellen an der Oberfläche oder in der Sub-Oberfläche, aber auch als lineares Cluster, bei denen sich Fehlstellen aneinander reihen (Esch et al. 2005). Die geometrische Anordnung dieser Sauerstoffleerstellen bewirkt, dass Ce^{3+} -Ionen in der Gasphase freigesetzt werden können (Esch et al. 2005). Diese freigesetzten Ionen sind in der Lage die katalytische Wirkung zu erhöhen, da die katalytische Oberfläche durch dieses Phänomen vergrößert wird (Campbell und Peden 2005).

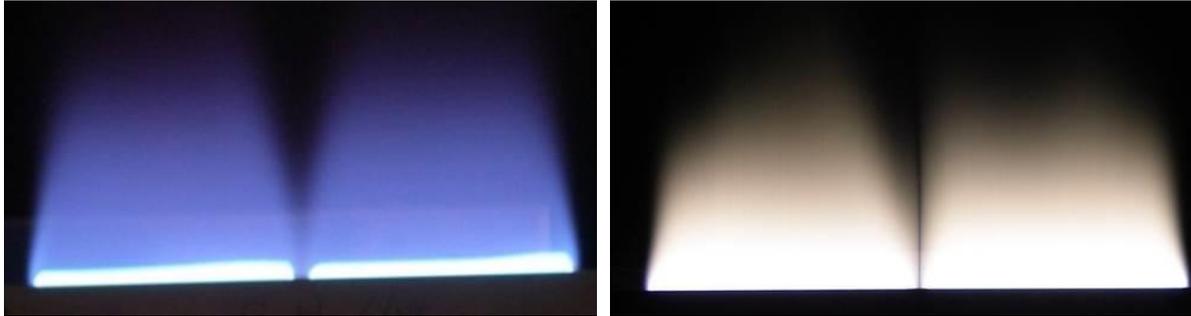
Paier et al. (2013) haben ein Phasendiagramm erstellt und vergleichen das Reduktionsverhalten von Ceroxid mit dem von Titandioxid, Aluminiumoxid und Magnesiumoxid. Das Ergebnis zeigt, dass Ceroxid leichter zu reduzieren ist als Titandioxid und beide Oxide im Temperaturbereich bis 1.230°C Sauerstoffleerstellen bilden. (Paier et al. 2013)

Botu et al. (2014) zeigen Phasendiagramme von Ceroxid als Bulkmaterial in unterschiedlichen Atmosphären, wie NO/NO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, CO/CO_2 und reinem Sauerstoff. In einer reduzierenden Atmosphäre kommt es schon bei Temperaturen von um die 1.000°C zur partiellen Reduktion von Ceroxid unter der Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen. Die Fehlstellen bilden sich dabei vor allem in der Schicht unter der Oberfläche. Die Berechnungen von Botu et al. (2014) zeigen, dass in einer $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ - und CO_2/CO -Atmosphäre mit einem Partialdruckverhältnis jeweils von eins Ceroxid im Temperaturbereich von 1.200 – 1.700°C reduziert wird. (Botu et al. 2014)

Nach Trovarelli (1996) ist CO ein stärkerer Reduktionspartner als Wasserstoff. Die Reaktion ist stark abhängig von der Morphologie des Ceroxids und läuft schneller ab, je mehr Fehler in der Kristallgitterstruktur des Ceroxids vorliegen (Trovarelli 1996).

Die Versuchsergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die in die Flamme dosierten Ceroxid-Nanopartikel ganz oder teilweise in die Gasphase übergehen und wieder zu Nanopartikeln kondensieren. In der Literatur sind viele Untersuchungen zu finden, die das

Reduktionsverhalten von Ceroxid und die Bildung von Sauerstoffleerstellen beschreiben. Die Untersuchungen beziehen sich größtenteils jedoch auf Ceroxid als Bulkmaterial. Experimente mit Nanomaterial zeigen, dass sich die Reduktion unter der Bildung von Fehlstellen innerhalb der Gitterstruktur mit abnehmender Partikelgröße verstärkt. Zur Erklärung der Ergebnisse wird angenommen, dass die Bedingungen in der Flamme und die nanopartikuläre Partikelgröße dazu beitragen, dass die Ceroxid-Partikel in der Flamme reduziert werden. Dafür spricht zusätzlich die Flammenfärbung während der Partikeldosierung.



a) Propangasflamme ohne Partikeldosierung.

b) Propangasflamme mit Dosierung von Ceroxid-Nanopartikeln.

Abbildung 4-18: Vergleich der Flamme ohne und mit Dosierung der Ceroxid-Suspension. Die Flamme zeigt eine deutliche Flammenfärbung, die durch elementares Cer hervorgerufen wird.

Die folgende Partikelbildung in der Flamme läuft daraufhin nach dem gleichen Mechanismus ab wie bei der Herstellung von Nano-Ceroxid aus einem Precursor, z. B. Cernitrat (Gutsch et al. 2005; Kammler et al. 2001; Roth 2007).

Es ist bekannt, dass die Schmelz- sowie die Verdampfungstemperatur von nanopartikulären Substanzen mit der Abnahme der Partikelgröße sinkt (Buffat & Borel 1976). Auch die Sintertemperatur von Ceroxid nimmt mit abnehmender Partikelgröße ab (Kleinlogel 2000). Die Partikelgröße allein hat jedoch keinen Einfluss auf die Verdampfung im Temperaturbereich der Flammenversuche, da durch die Hochtemperatur Thermogravimetrie (bis 1.600°C) keine signifikante Gewichtsveränderung im Temperaturbereich der Propangasflamme beobachtet werden konnte. Auch durch Versuche im Rohrofen im gleichen Temperaturbereich wie bei der Flamme konnten keine Ceroxid-Partikel detektiert werden, welche auf das Verdampfen des Ausgangsmaterials zurückzuführen sind. Sowohl die Hochtemperatur-Thermogravimetrie als auch die Laborversuche im Rohrofen wurden mit Luft durchgeführt, da hier nur der Einfluss der Temperatur untersucht werden sollte.

Skills et al. (2000) haben das Aerosol aus Dieselmotoren charakterisiert, indem Kraftstoff mit unterschiedlichen Konzentrationen an Ceroxid-Additiven verbrannt wurde und haben dabei das

gleiche Phänomen der Bildung einer kleinen Partikelfraktion beobachtet. Durch die Zugabe von Cer wurde die Konzentration an Rußpartikeln mit einem Partikeldurchmesser von $D_P > 50$ nm signifikant reduziert, aber es konnte auch die Bildung einer neuen Partikelfraktion mit Partikeldurchmesser $d_P = 20$ nm gemessen werden. Des Weiteren wurden ICP-MS Analysen von Filterproben analysiert, auf denen nur die Partikelfraktion kleiner 20 nm gesammelt wurde. Das Ergebnis zeigt, dass es sich bei den neu gebildeten Partikeln um Ceroxid handelt (Skillas et al. 2000).

In der Literatur sind keine Untersuchungen aufzufinden, bei denen das Verdampfen von Ceroxid explizit beobachtet wurde. Es sind keine Experimente zu finden bei denen das Verhalten von Ceroxid-Nanopartikeln in Flammen in ähnlicher Weise, wie in dieser Arbeit, untersucht worden ist.

Fazit:

Das verwendete Ceroxid besteht aus locker zusammengesetzten Aggregaten mit einer Größe von ca. 33 nm, die sich wiederum aus versinterten, kristallinen Ceroxid-Partikeln zusammensetzen. TEM-Bilder zeigen, dass die primären Partikel eine rhombische Struktur haben und oft spitze Ecken aufweisen. Je kleiner die Partikel sind, desto mehr Sauerstoffstellen befinden sich an der Partikeloberfläche. An diesen Sauerstoffstellen kommt es schließlich zur Reduktion von Cer(IV)-oxid zu Cer(III)-oxid, begünstigt durch die Bedingungen in der Flamme.

Cer(III)-oxid hat eine niedrigere Schmelztemperatur als Cer(IV)-oxid. Sintervorgänge konnten in der Flamme und auch im Rohofen ab 1.000°C beobachtet werden.

Als Erklärung für das Entstehen eines neuen Partikelmodos in der Flamme wird folgender Mechanismus angenommen. Die Anzahl der Sauerstoffstellen an der Oberfläche der Primärpartikel ist relativ hoch. An den Sauerstoffstellen kommt es zur weiteren Reduktion, was die Zunahme der Sauerstoffstellen im Primärpartikel bewirkt. Es kommt zur Aneinanderreihung von Fehlstellen, was sich auch unter der Partikeloberfläche fortsetzt. Cer(III)-oxid verdampft und wird in die Gasphase freigesetzt. Im Abgas der Flamme oxidiert das Cer(III)-oxid wieder zu Cer(IV)-oxid und bildet so die neue Partikelfraktion nach dem Prinzip der *gas-to-particle conversion*.

Die Laborergebnisse zeigen, dass die Agglomeratstruktur von Ceroxid in einer Flamme nicht stabil ist. Fraktale Strukturen sintern bis hin zur Bildung von Kugeln, während gleichzeitig die Bildung einer neuen Partikelfraktion beobachtet werden kann.

4.2 Pilotverbrennungsanlage

4.2.1 Ergebnisse der Rauchgasmessungen

Die Pilotverbrennungsanlage wurde während der Anfahrphase mit Erdgas auf Betriebstemperatur aufgeheizt. Da von der Erdgasbefuerung keine Cer-Emission zu erwarten ist, wurde die erste Untersuchung direkt nach dem Anfahren durchgeführt (V1), noch bevor der Kohlestaubbrenner in Betrieb genommen wurde. Am zweiten Versuchstag (V2) wurde die Dosierung von Ceroxid während der Gasfeuerung wiederholt. Am dritten Versuchstag (V3) wurde mit Steinkohlestaub befeuert und der vierte Versuch (V4) fand während der Co-Verbrennung von Steinkohle mit Switchgras statt. Bei den Versuchen V1 bis V3 lag die Dosierate der Ceroxid-Suspension konstant bei ca. 10 l/h. Am letzten Versuchstag (V4) wurden zuerst 20 l/h dosiert und später auf die Hälfte reduziert.

Tabelle 4-6 sind die Ergebnisse aus den ICP-MS Analysen der Filterproben nach VDI 2066 an den verschiedenen Messstellen zu entnehmen. Die Nachweisgrenze der ICP-MS Analysen lag für die Filterproben bei $0,005 \mu\text{g}/\text{mN}^3$, bei einem Probenvolumen von $0,2 \text{ mN}^3$. Analysenergebnisse, die unter diesem Wert lagen, werden als nicht nachweisbar (n. n.) deklariert.

An jedem Versuchstag wurde vor dem Start der Dosierung der Anlagenblindwert an der jeweiligen Messstelle bestimmt und ca. 30 min nach Beginn der Tracer-Dosierung die nächsten Proben genommen. Die Angaben in Tabelle 4-6 sind Mittelwerte aus zwei Filterproben mit jeweils 30 min Probenentnahmedauer. Die Standardabweichung ist bei den Proben mit Dosierung wesentlich höher als bei der Blindwertbestimmung.

Tabelle 4-6: Ergebnisse der ICP-MS Analysen der Filter an den einzelnen Messstellen. Die angegebenen Werte geben die Cer-Konzentration pro Normkubikmeter im trockenen Rauchgas wieder. σ bezeichnet die Standardabweichung vom Mittelwert.

Ver- such	Feuer- ung	Dosier- -ung	NBK			hinter Kessel		Kamin	
			theor.	M1		M3		M4	
			Cer-Konz $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N,tr}}$	Cer Konz. $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N,tr}}$	σ $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N,t}}$ r	Cer Konz. $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N,tr}}$	σ $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N,tr}}$	Cer Konz. $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N,tr}}$	σ $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N,tr}}$
V1		keine		(verworfe n)		n. n.	0	(verworfe n)	-
	Gas	10 l/h	2.500	59,31	59,3	n. n.	0	n. n.	-
V2		keine		n. n.	n. n.	0,052	0,01	0,015	0,01
	Gas	10 l/h	2.400	11,9	1,4	88,8	58	0,061	0,03
V3		keine	70	36,7	0,8	40,9	1,1	0,09	0
	Steinkohle	10 l/h	2.500	212,7	101	144,2	4,8	0,071	0
V4		keine	70	28,6	3,5	28,2	2,3	-	-
	Steinkohle + Switchgras	20 l/h	4.100	84,2	17,4	42,7	1,5	-	-
		10 l/h	2.500	37,5	8,2	61,9	26	-	-

4.2.2 Cer-Konzentration in der Verbrennungsanlage

Hintergrund-Messungen:

Die Messungen während der Gasfeuerung ohne Tracer-Dosierung zeigen, dass die Cer-Hintergrundbelastung unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Am dritten Versuchstag (V3) wurde die Anlage mit Steinkohle über die Staubfeuerung beheizt, die einen Cer-Gehalt von ca. 3 ppm hatte. Bei einer Brennstoffdosierung von ca. 70 kg/h und einem Rauchgasvolumenstrom von 3.000 Nm³/h ergibt sich so eine theoretische Cer-Konzentration von ca. 70 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ im Rauchgas. An den Messstellen M1 und M3 wurde an diesem Tag eine Konzentration von ca. 40 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ Cer gemessen, also mehr als 50% der theoretischen Cer-Konzentration.

Am vierten Versuchstag (V4) wurden der Kohlestaubfeuerung 10 kg/h Switchgras beigemischt, der Massenstrom von 70 kg/h an Steinkohle blieb jedoch gleich.

Die Messungen in der Nachbrennkammer (M1) und hinter dem Kessel (M3) der Cer-Hintergrundbelastung zeigen eine Wiederfindung von rund 40%, bezogen auf den in der Steinkohle enthaltenen Cer-Gehalt.

Cerioxid-Dosierung:

Die Wiederfindung der eindosierten Cer-Menge im Rauchgas lag am Kesselaustritt bei unter 10%. Die CeO₂-Suspension wurde über eine Lanze am Drehrohrofenkopf eingedüst, vermischt sich dort mit dem Brenngas der Stützfeuerung, wird am Ende des Drehrohrs umgelenkt, gelangt in die Nachbrennkammer und geht durch den Kessel. Vermutlich wurde der Großteil der Partikel an der Drehrohrausmauerung und zusammen mit der Flugasche an den Kesselwänden abgeschieden. Dennoch hebt sich das eindosierte Cer deutlich von der Hintergrundbelastung während der Kohlefeuerung ab. Dadurch zeigt sich, dass die Verwendung des Ceroxids eine geeignete Methode ist, einen Tracer in geringen Konzentrationen im Rauchgas nachzuweisen.

Die Reingasmessungen am Kamin zeigen, dass die Cer-Konzentration in der Rauchgasreinigung auf weniger als 0,1 µg/Nm³ im Rauchgas reduziert wurde. Daraus ergibt sich eine Abscheideleistung von 99,95%, bezogen auf die Cer-Konzentration die an M 3 – hinter dem Kessel – gemessen wurde. Während der Gasfeuerung war am Kamin kein Ceroxid nachweisbar.

4.2.3 Erdgasfeuerung - V2

Am zweiten Versuchstag wurde die Anlage nur über den Brenner am Drehrohrofenkopf mit Erdgas befeuert, dadurch lag der Anlagen-Blindwert für Cer an der Messstelle M3 (hinter dem Kessel) unterhalb der Nachweisgrenze von 0,05 µg Cer/Nm³. Mit CeO₂-Dosierung wurde eine Cer-Konzentration von ca. 89 µg Cer/Nm³ gemessen.

Anzahlgrößenverteilung

Abbildung 4-19 zeigt die Anzahlgrößenverteilung im Rauchgas an M3 während der Tracer-Dosierung von 10 l/h, dabei werden eine SMPS-Messung und eine ELPI+ Messung gegenübergestellt. Die Ergebnisse beruhen auf verschiedenen Messverfahren, welche beide online Messergebnisse liefern. Das SMPS misst den Mobilitätsdurchmesser, während das ELPI+ den aerodynamischen Partikeldurchmesser bestimmt.

Die Messungen von ELPI+ und SMPS zeigen prinzipiell ein übereinstimmendes Ergebnis sowohl in der Partikelanzahlkonzentration C_N als auch in der Anzahlgrößenverteilung. Studien in denen diese beiden Messtechniken miteinander verglichen wurden zeigen ähnliche Übereinstimmungen (Price et al. 2014; M. Matti Maricq 2000; Leskinen et al. 2012).

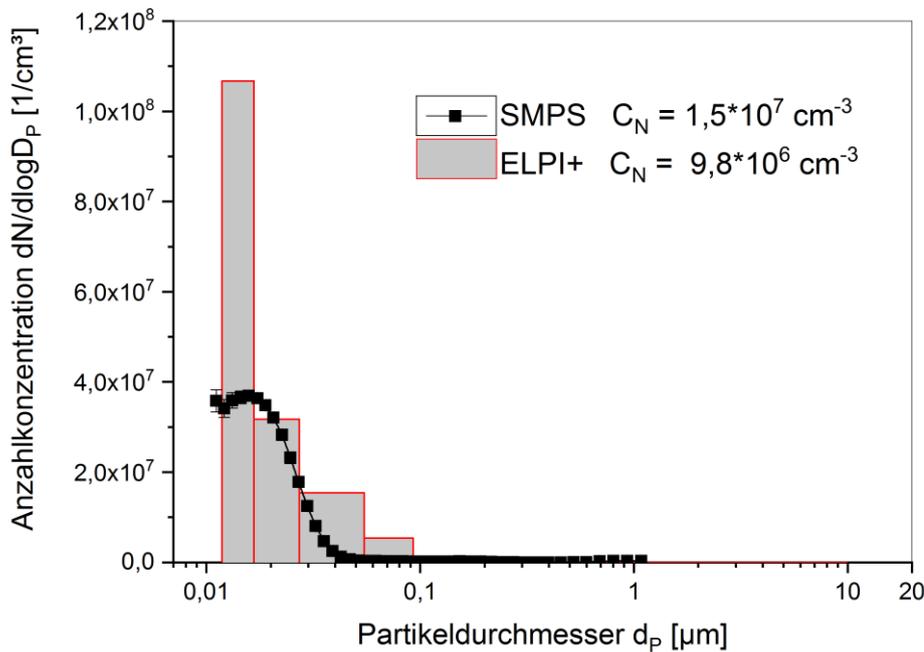


Abbildung 4-19 Anzahlgrößenverteilung (SMPS und ELPI+) im Rauchgas an Messstelle 3 - hinter dem Kessel, Versuch 2, während der Befeuerung mit Erdgas und der Tracer-Dosierung von 10 l/h.

Im Rauchgas lag eine Partikelanzahlkonzentration C_N , gemessen mit dem ELPI+, von $9,8 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ vor, der Modalwert der Verteilung lag bei einem Partikeldurchmesser zwischen $0,01 - 0,025 \text{ µm}$. Auffallend an der ELPI+ Messung ist die hohe Anzahlkonzentration auf der ersten Impaktorstufe, die darauf zurückzuführen ist, dass nicht alle Partikel auf den jeweiligen Stufen impaktieren, sondern auf die nächste Stufe springen (*bouncing*) (Price et al. 2014).

Durch die online Partikelmesstechnik an Messstelle M3 lässt sich kein Unterschied in der Anzahlkonzentration vor und nach dem Start der Tracer-Dosierung messen. Die Tracer-Dosierung ist nur durch chemische Analysen nachweisbar.

Massengrößenverteilung

Das folgende Diagramm (Abbildung 4-20) zeigt das Ergebnis der ELPI+ Messung an M 3 – hinter dem Kessel – am V2 bei Gasbetrieb. Zu sehen ist die Massengrößenverteilung $d_m/d\log D_p$ des Flugstaubs (graue Balken) und die elementspezifische Verteilung des Cers (schraffierte Balken), die sich aus der ICP-MS Analyse der einzelnen Impaktorstufen ergibt. Das ELPI+ misst eine Flugstaubkonzentration von insgesamt 44 mg/Nm^3 (Materialdichte $\approx 2 \text{ g/cm}^3$). Da die Verbrennung von Erdgas nahezu partikelfrei abläuft, muss es sich hierbei um aufgewirbelten Kesselstaub handeln.

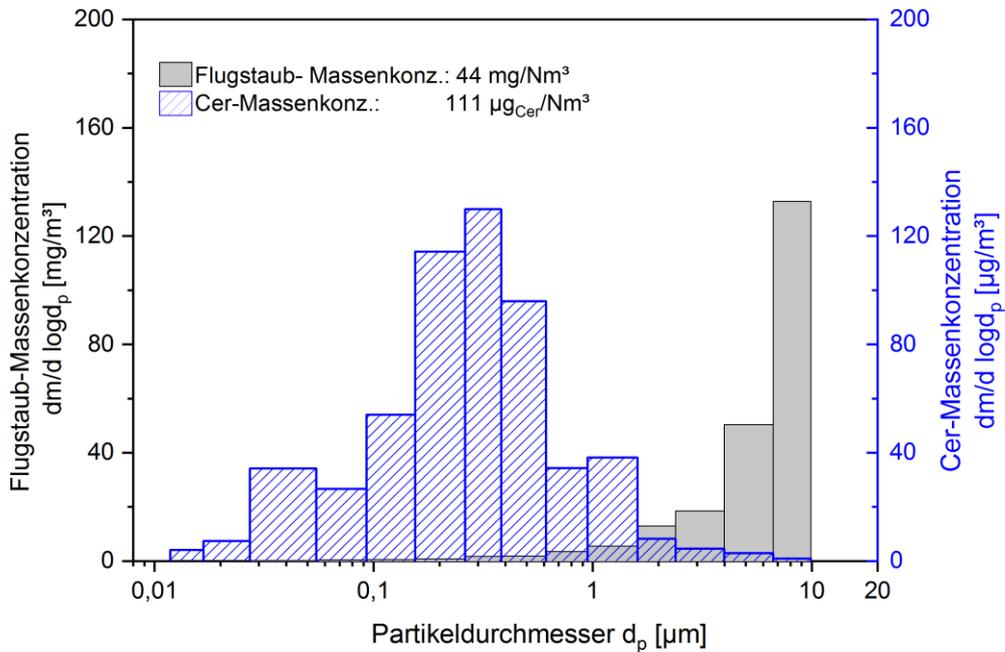


Abbildung 4-20 ELPI+ Messung der Partikelmassenverteilung aus Versuch 2, an Messstelle M3 - hinter dem Kessel, während der Dosierung von Ceroxid. Die Anlage wurde zu der Zeit nur mit Erdgas befeuert.

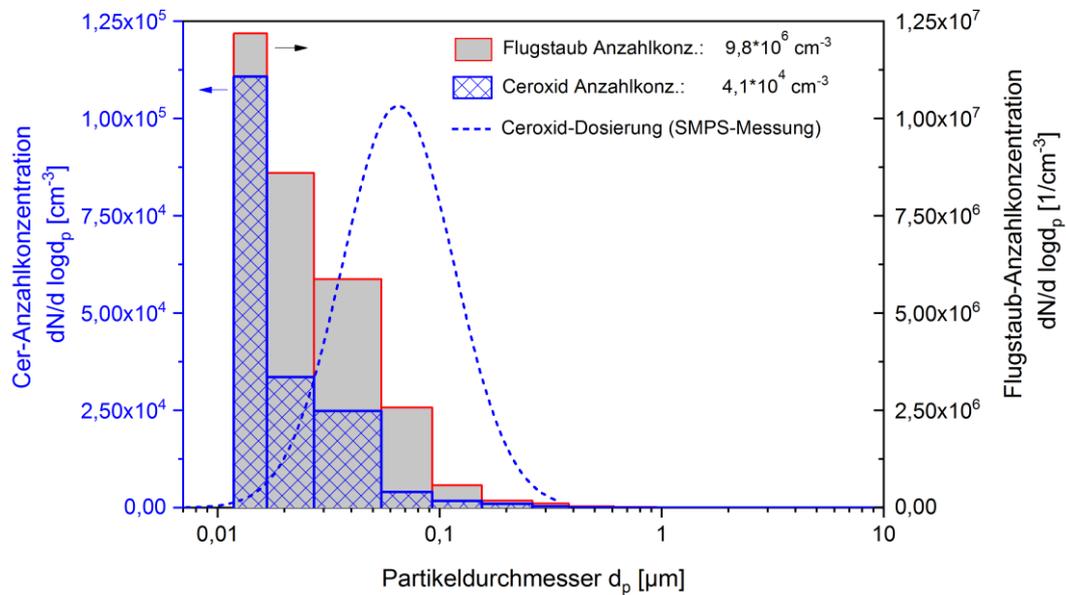


Abbildung 4-21 ELPI+ Messung der Flugstaubkonzentration (graue Balken) und Umrechnung der Partikelmassenverteilung des analysierten Cers (blau-schraffierte Balken) in eine Anzahlgrößenverteilung an Messstelle 3- hinter dem Kessel – Versuch 2. Die blau gestrichelte Linie zeigt die ursprüngliche Anzahlgrößenverteilung der eindosierten Ceroxid-Partikel aus den Laborversuchen ohne Flamme.

Das Cer hatte eine Konzentration von $0,1 \text{ mg Cer/Nm}^3$ im Rauchgas, was innerhalb der Standardabweichung der Bestimmung der Cer-Konzentration im Rauchgas lag (siehe Tabelle 4-6). Die Partikelmassenverteilung des eidosierten Ceroxids (Abbildung 4-20) hatte einen Modalwert von 300 nm nach einer Verweilzeit von ca. $20 - 25 \text{ Sekunden}$ von der Eidosierung bis zur Probenahme an M3. Der Modalwert des Flugstaubs lag bei einem Partikeldurchmesser von $10 \text{ }\mu\text{m}$ oder größer.

Die Größenverteilung des Ceroxid-Aerosols (Abbildung 4-20) liegt bei deutlich kleineren Durchmessern als die Größenverteilung des Flugstaubs. Dies zeigt, dass die eidosierten Partikel nicht mit dem Flugstaub koaguliert haben. Die Konzentration an Flugstaub war hierzu zu niedrig.

Anzahlgrößenverteilung

Abbildung 4-21 zeigt die Anzahlgrößenverteilung des Flugstaubs (graue Balken), die mittels ELPI+ gemessen wurde und die Umrechnung der Massengrößenverteilung des Cers in eine Anzahlgrößenverteilung (blau schraffierte Balken). Die Verschiebung der Verteilung im Vergleich zu Abbildung 4-20 ergibt sich durch die Umrechnung der Masse in ein Volumen unter Berücksichtigung der Dichte von $7,2 \text{ g/cm}^3$ für Ceroxid und der Form einer Kugel. Die gestrichelte Linie zeigt die Größenverteilung des zudosierten Ceroxids aus der SMPS-Messung des Ceroxid Aerosols bei den Laborversuchen ohne Flamme (siehe Kapitel 3.2.1).

Hinter Kessel zeigt der Flugstaub eine unimodale Anzahlgrößenverteilung mit einem Modalwert von $0,017 \text{ }\mu\text{m}$, bei einer Gesamtanzahlkonzentration von $9,8 * 10^6 10^{-3}$ Partikel im Größenbereich zwischen $0,005 - 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ entstehen typischerweise durch Gaspartikelkonversion, also durch Nukleation und Kondensation von Verbrennungsprodukten aufgrund der Abkühlung des Rauchgases im Kessel (Hinds 1999; Cernuschi et al. 2009).

Die Anzahlgrößenverteilung des Ceroxids ist ähnlich wie die der Flugasche und hatte einen Modalwert von $0,017 \text{ }\mu\text{m}$, die Konzentration der Ceroxid-Partikel ist jedoch um den Faktor 100 niedriger. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wurde in den Laborversuchen ohne Flamme für das eidosierte Tracermaterial eine Agglomeratgröße von ca. 65 nm gemessen, durch das Eindüsen in eine Flamme konnten Partikel mit einer Größe von unter $0,015 \text{ }\mu\text{m}$ gemessen werden. Die Ergebnisse an der Pilotverbrennungsanlage zeigen ein ähnliches Bild.

Bei der Darstellung von Aerosolen als Anzahlgrößenverteilungen nach $dN / \log d_p$ ist die Skalierung der Ordinate zu beachten. Aus Abbildung 4-21 kann bei einem Partikeldurchmesser von $8 \mu\text{m}$ eine Anzahlkonzentration von 0 abgelesen werden. Aus der Darstellung der Massengrößenverteilung in Abbildung 4-20 geht jedoch hervor, dass bei einem Partikeldurchmesser von $8 \mu\text{m}$ die höchste Masse auf der Impaktorstufe gemessen wurde.

Am dritten Versuchstag wurde die Anlage mit dem Kohlestaub *Superfine* befeuert. Die Messungen mittels ELPI+ waren fehlerhaft, daher wird hier nicht weiter darauf eingegangen.

4.2.4 Staubfeuerung – Versuch 4

Am vierten Versuchstag (V4) wurde die Anlage mit einer Mischung aus Steinkohlestaub und Switchgras befeuert. An der Decke der Nachbrennkammer dient Messstelle 2 (M2) zur Aufzeichnung der Flammenfront mit einer optischen Kamera im visuellen Bereich (VIS-Kamera). In Abbildung 4-22 ist eine Aufnahme der Flamme während der Staubfeuerung zu sehen. Die blaue Linie markiert die Außenwand der Nachbrennkammer, welche am oberen Ende abgeschnitten ist und so das Ende des Drehrohrs andeutet, welches in die Nachbrennkammer hineinragt. Die grüne Linie kreist die Fläche der Flamme ein, welche für mehr als 0,5 Sekunden stabil ist und die rote Linie die momentane Flammenfläche. Die Flammenfläche nimmt ca. 20 – 30% des Querschnitts der Nachbrennkammer ein. Die Flammentemperatur wurde durch ein Thermoelement bestimmt und lag zwischen $1.100 - 1.200^\circ\text{C}$. Der Staubbrenner befindet sich im unteren Drittel der Nachbrennkammer. Die Staubkonzentration, bestimmt nach VDI 2066, lag an M2 bei 230 mg/Nm^3 .

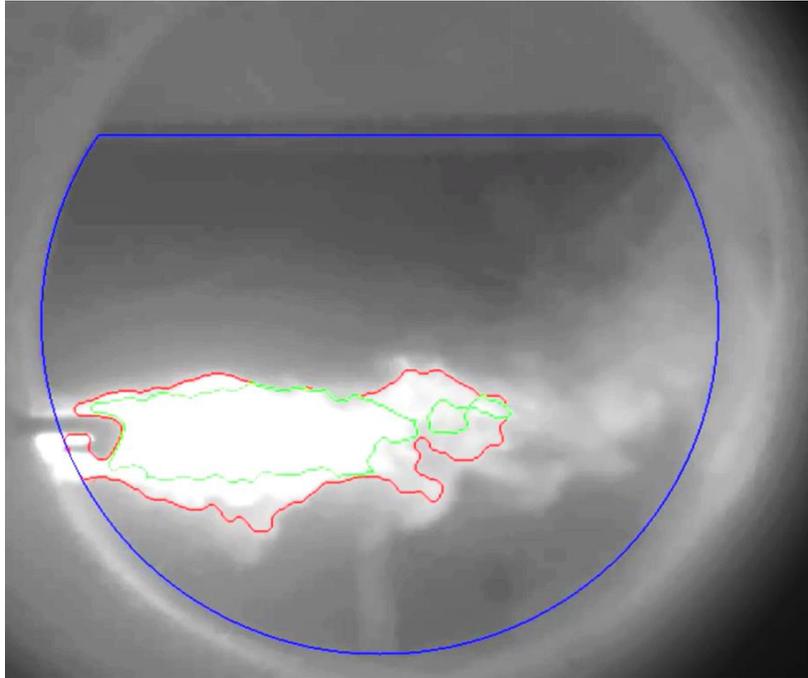


Abbildung 4-22 VIS-Kameraaufnahme der Staubfeuerung, aufgenommen von der Decke der Nachbrennkammer in Richtung Drehrohr. Die rote Linie kennzeichnet die momentane und die grüne Linie die stabile Flammenfläche.

Anzahlgrößenverteilung ohne Ceroxid Dosierung

Die Partikelanzahlkonzentration während der Staubfeuerung (Steinkohle + Switchgras) lag hinter dem Kessel bei $2 * 10^7 \text{ cm}^{-3}$, mit einem Modalwert von 100 nm. Nordsieck et al. (2010) sowie Zeuthen et al. (2007) haben an Abfallverbrennungsanlagen vergleichbare Ergebnisse erzielt (Nordsieck et al. 2010; Zeuthen et al. 2007). Wie bei den Dosierversuchen mit Erdgasfeuerung (Kapitel 4.2.3), ist auch während der Staubfeuerung die Dosierung des Tracers an dieser Messstelle nicht durch die Online-Messtechnik ELPI+ nachweisbar. Hierzu muss die chemische Analyse der Filter auf den Impaktorstufen herangezogen werden. Abbildung 4-23 zeigt die Anzahlkonzentration im Rauchgas an M3 des V4 während der Staubfeuerung mit Steinkohle und Switchgras, gemessen mit dem ELPI+.

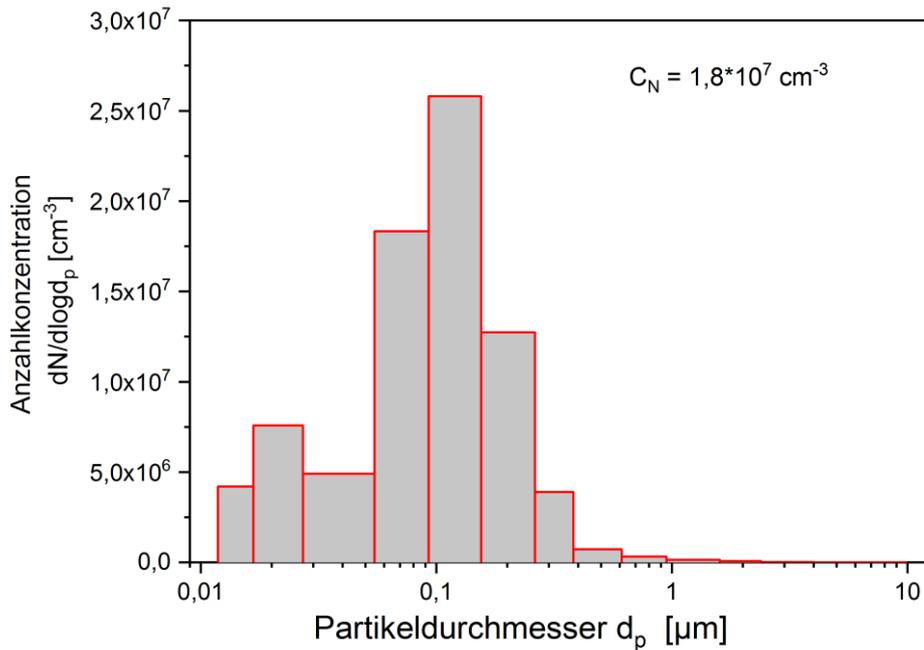


Abbildung 4-23 Anzahlkonzentration im Rauchgas an Messstelle 3 – Versuch 4, während der Staubfeuerung mit Steinkohle + Switchgras, gemessen mit dem ELPI+. Die gesamte Anzahlkonzentration beträgt $1,8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

Massengrößenverteilung ohne Ceroxid Dosierung

Aus der Umrechnung der mit dem ELPI+ gemessenen Anzahlkonzentration über die Dichte ergibt sich an M3 eine Flugstaubkonzentration von 410 mg/Nm^3 . Die ICP-MS Analyse der gesamten Partikelmasse weist eine Hintergrundbelastung von $28,6 \text{ } \mu\text{g Cer/Nm}^3$ auf (siehe Tabelle 4-6).

In Abbildung 4-24 ist die Partikelmassenverteilung $dm/d\log d_p$ (graue Balken) hinter dem Kessel zu sehen, die mit dem ELPI+ gemessen wurde, der Modalwert der dargestellten Verteilung lag bei $>10 \text{ } \mu\text{m}$. Die blau schraffierten Balken zeigen die Partikelmassenverteilung des in der Steinkohle enthaltenen Cers je Impaktorstufe als $dm/d\log DP$, mit einem Modalwert bei $2 \text{ } \mu\text{m}$. Die Summe aller Impaktorstufen ergibt eine Cer-Konzentration von $24 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Cer}}/\text{Nm}^3$ und zeigt somit eine relativ gute Übereinstimmung mit der Cer-Konzentration aus der ICP-MS Analyse der Filterprobe mit $28,6 \text{ } \mu\text{g Cer/Nm}^3$ aus Tabelle 4-6.

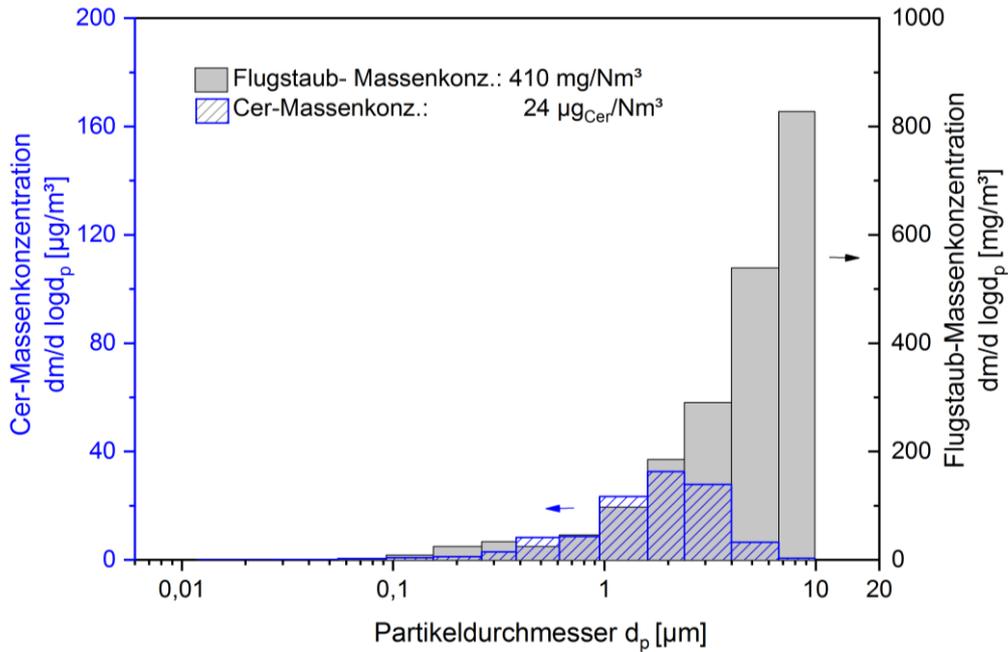


Abbildung 4-24 ELPI+ Messung der Partikelmassenverteilung Versuch 4, an Messstelle M3 - hinter dem Kessel, ohne Cer-Dosierung. Die Anlage wurde zu der Zeit mit einer Mischung aus Steinkohlestaub und Switchgras über den Staub Brenner befeuert.

Massengrößenverteilung mit Ceroxid Dosierung

In Abbildung 4-25 ist die ELPI+ Messung an M3 während der Cerdioxid-Dosierung von 20 l/h Suspension dargestellt, mit einer gleichen Massengrößenverteilung der Flugasche wie in Abbildung 4-24. Aus der ELPI+ Messung geht eine Flugaschekonzentration von 380 mg/m³ hervor. Die schraffierten Balken zeigen das Ergebnis der Cer-Analyse der einzelnen Impaktorstufen, in Summe lagen 90 µg Cer/m³ vor. Auch hier zeigt sich wieder eine relativ gute Übereinstimmung der Cer-Analyse der gesamten Partikelmassenkonzentration aus Tabelle 4-6 mit einer Konzentration von 84 µg Cer/m³ an M1 – Nachbrennkammer und 43 µg Cer/m³ an M3 (hinter dem Kessel). Der Modalwert der Cer-Massengrößenverteilung lag bei 3 µm und korreliert mit dem der Flugasche. Der Vergleich der Messungen aus Gasfeuerung und Staubfeuerung zeigt die Verschiebung der Cer-Verteilung in Richtung des Modalwertes des Flugstaubs. Diese Verschiebung zeigt, dass die eindosierten Ceroxid-Nanopartikel mit den Partikeln mit einem Durchmesser von 3 µm aus dem Flugstaub koagulieren. Die Koagulation ist eine Funktion der Partikelanzahl und stark von der Partikelgröße abhängig, d. h. die Koagulation läuft umso schneller ab, je höher die Anzahlkonzentration ist und je kleiner die Partikel sind. Außerdem läuft die Koagulation mit steigender Verteilungsbreite schneller ab. Große Partikel haben eine große Oberfläche, aber eine geringe Diffusion, während kleinere Partikel schneller diffundieren, aber eine kleine Adsorptionsfläche aufweisen. Die Koagulation

zwischen einem 0,01 μm großen und einem 1 μm Partikel ist z. B. 500-mal schneller als die zweier 1 μm Partikeln und 180-mal schneller als zwischen zwei 0,01 μm großen Partikeln (Hinds 1999).

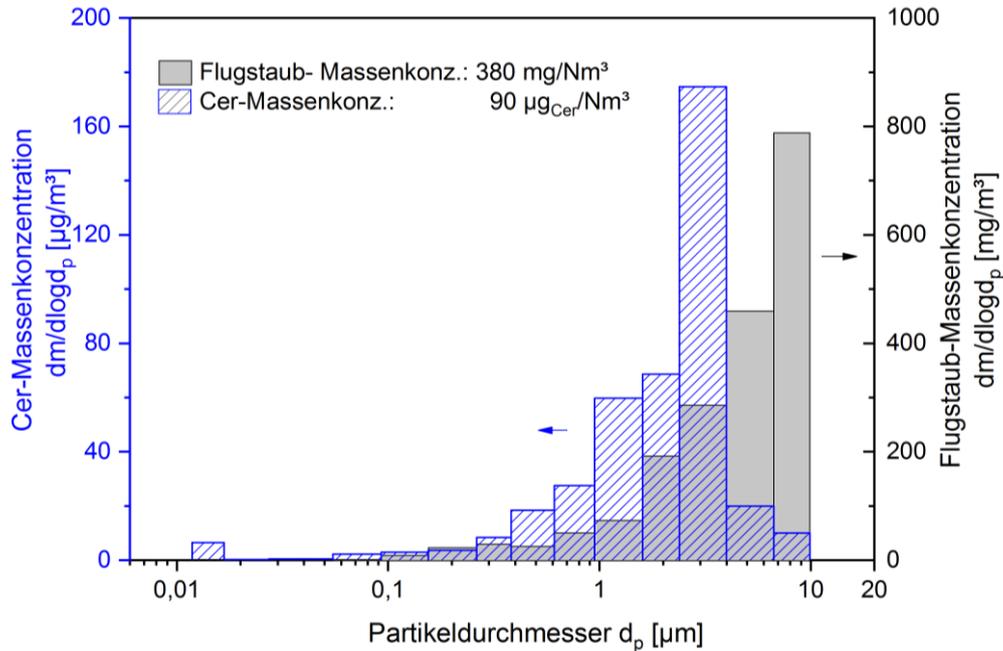


Abbildung 4-25 ELPI+ Messung der Partikelmassenverteilung – Versuch 4, an Messstelle M3 - hinter dem Kessel, mit einer Cer-Dosierung von 20 l/h. Die Anlage wurde zu der Zeit mit einer Mischung aus Steinkohlestaub und Switchgras über den Staubbrenner befeuert.

Anzahlgrößenverteilung mit Ceroxid Dosierung

Abbildung 4-26 zeigt die ELPI+ Messung des gesamten Flugstaubs (graue Balken) und die Umrechnung der Cer-Größenverteilung (blau-schraffierte Balken) als Anzahlkonzentration.

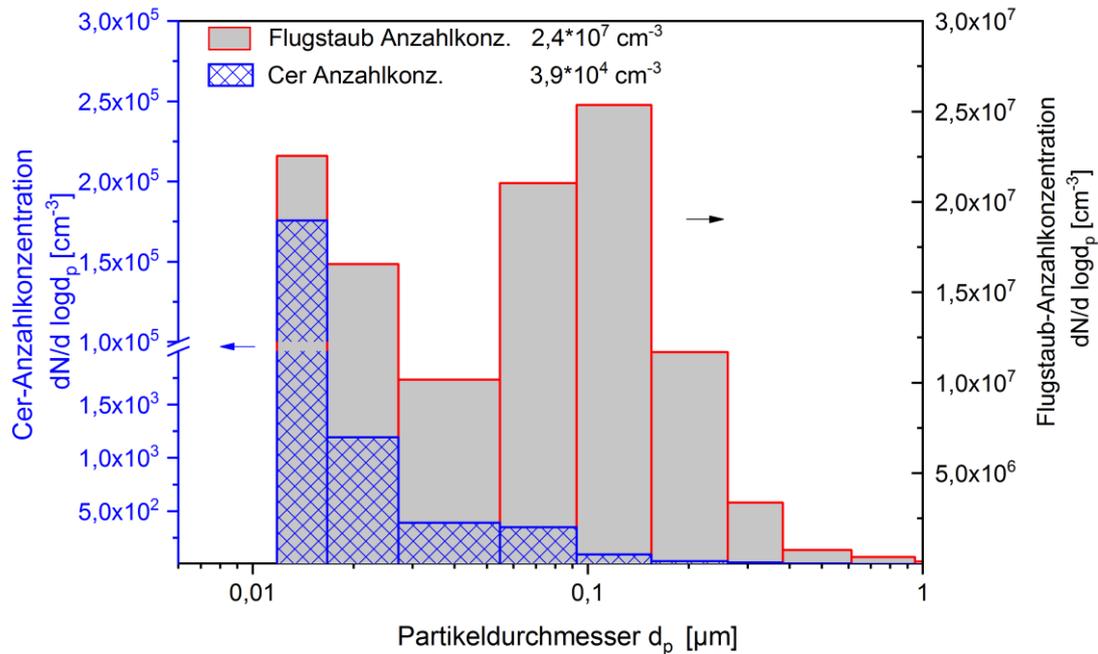


Abbildung 4-26 Umrechnung der ELPI+ Messung aus Abbildung 4-25 in eine Anzahlkonzentration. Flugstaub dargestellt in grauen Balken und Cer in blau-schraffierten Balken, an Messstelle M3 - hinter dem Kessel - Versuch 4 – Cer-Dosierung 20 l/h.

Die Achsenunterbrechung der linken y-Achse ist zu beachten. Die Anzahlkonzentration des Flugstaubs zeigt eine ähnliche Verteilung wie in Abbildung 4-23 während der Staubfeuerung ohne Cer-Dosierung. Die Anzahlkonzentration des Flugstaubs lag auch im gleichen Bereich bei $2,4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ und verändert sich durch den Start der Dosierung nicht wesentlich.

Die Gesamtanzahlkonzentration der Ceroxid-Partikel ist mit $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ genauso hoch, wie in V2 während der Dosierung mit Gasfeuerung (Abbildung 4-21). Werden beide Messungen miteinander verglichen zeigt sich eine deutliche Abnahme der Partikelkonzentration in den Stufen 2 – 4, etwa um Faktor 10. Diese Partikel haben mit den größeren Partikeln des Flugstaubs koagulierte und sind in den Stufen zwischen $1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ zu finden. In der Anzahlgrößenverteilung ist dies nicht ersichtlich, es ist jedoch durch die Verschiebung der Massengrößenverteilung in Abbildung 4-25 zu erkennen.

Die Ceroxid-Anzahlkonzentration auf der ersten Impaktorstufe (0,013 μm) weist den höchsten Wert auf und ist im Vergleich zum Versuch mit Gasfeuerung fast unverändert.

4.2.5 Diskussion der Ergebnisse an der Pilotanlage

Ceroxid hat einen Schmelzpunkt von über 2.000°C und gilt als temperaturbeständiges Material. Das ist, neben dem seltenen Vorkommen und guter Detektierbarkeit, ein Grund, weshalb es als Tracerstoff bei den Freisetzungsuntersuchungen an der Pilotverbrennungsanlage ausgewählt wurde. Die Laborversuche (siehe Kapitel 4.1) zeigen die Bildung von neuen Partikeln bei Durchmessern von kleiner 20 nm, mit Anzahlkonzentrationen von 10^7 cm^{-3} . Dazu gibt es verschiedene Hypothesen. Die hohe Anzahlkonzentration spricht für eine teilweise Verdampfung von Ceroxid und einer Rekondensation in kühleren Zonen der Flamme. In der Literatur wird die Verdampfungstemperatur von Metalloxiden in Abhängigkeit von der Partikelgröße beschrieben und ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Eigenschaften angegeben (Xiong et al. 2011). Für Ceroxid liegen bisher jedoch keine experimentellen Daten vor. Die Auswahl von Ceroxid als Tracerstoff für die Freisetzungsversuche wurde nach den Laborergebnissen beibehalten, da Cer bis in den ppt Bereich durch ICP-MS nachweisbar ist und im Hintergrund der Pilotanlage, im Verhältnis zu anderen verfügbaren Nanomaterialien nur in niedriger Konzentration vorhanden ist.

Zusammenfassend können aus den Ergebnissen an der Pilotanlage folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

In den Versuchen mit Steinkohlefeuerung kann das in der Kohle enthaltene Cer zu 40 – 50% in der Flugasche nachgewiesen werden. Die Wiederfindungsrate von Cer bei der Tracerdosierung liegt bei ca. 10%. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Verluste bei der Eindüsung der Ceroxid-Suspension, im Verlauf der Brennkammer und durch die Ablagerung an den Kesselwänden entstehen.

Die Messungen am Kamin zeigen eine Abscheidung des Cers in der Rauchgasreinigung von mindestens 99,9%. Der Wert bezieht sich auf die hinter dem Kessel gemessenen Cer-Konzentrationen (M3) im Bezug zur gemessenen Cer-Konzentration am Kamin. Die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration im Rauchgas (SMPS und ELPI+) zeigt, dass die Anzahlkonzentration an Nanopartikeln mit einem Partikeldurchmesser von kleiner 100 nm um ein Vielfaches höher ist als die der Partikel größer 100 nm. Dabei handelt es sich jedoch nicht um die eingedüsten Ceroxid Partikel, sondern um Alkali- und Erdalkaliverbindungen, die durch

Kondensation aus der Gasphase bei der Abkühlung des Rauchgases im Kessel entstehen (Sippula et al. 2008; Deuerling 2009).

Die ICP-MS Analyse der Filterproben aus der Bestimmung der Gesamt-Massenkonzentration, ergibt näherungsweise die gleichen Cer-Mengen wie die Summe der Cer-Mengen auf den einzelnen Impaktorstufen des Niederdruckimpaktors. Damit ist die Cer-Verteilung über die einzelnen Größenklassen validiert. Der Vergleich der Cer-Massenverteilungen bei Gasfeuerung und Kohlestaubfeuerung zeigt eine Verschiebung des Partikeldurchmessers von 0,3 μm hin zu 3 μm . Während der Gasfeuerung ist die Flugstaubkonzentration so gering, dass die eindosierte Cer-Partikel kaum mit dem Flugstaub agglomerieren. Im Gegensatz dazu agglomerieren die eindosierte Ceroxid-Partikel mit dem Flugstaub aus der Kohlefeuerung, bei der eine hohe Staubfracht im Rauchgas vorhanden ist. Die Ceroxid-Anzahlkonzentration auf der ersten Impaktorstufe (0,013 μm) ist im Vergleich zum Versuch mit Gasfeuerung jedoch fast unverändert. Das in die Flamme verdünte Ceroxid-Aerosol hat einen Modalwert von 40 nm, gemessen als Anzahlgrößenverteilung (siehe Abbildung 4-4). Im Rauchgas der Pilotanlage wird sowohl während der Gasfeuerung als auch bei Kohlefeuerung ein Partikeldurchmesser von weniger als 20 nm gemessen. Somit finden in der Feuerung der Pilotanlage die gleichen Prozesse statt, die zur Bildung einer neuen Partikelfraktion führen, wie in den Laborversuchen.

Ziel der Untersuchungen war die Beantwortung der Frage was mit synthetischen Nanopartikeln passiert, die während der thermischen Entsorgung von Nanomaterialien aus ihrer Matrix in das Rauchgas übergehen. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, dass der Massenanteil der Nanopartikel mit der Flugasche agglomeriert hat. An der Messstelle hinter dem Kessel (M3) wurden sie in der Größenfraktion von 3 μm in der Flugasche nachgewiesen.

Durch die Versuchsreihe an der Pilotanlage sollte zudem die methodische Vorgehensweise erprobt werden, um diese an einer industriellen Großanlage anzuwenden. Die Verwendung von Ceroxid als Tracerstoff stellte sich als ein geeignetes Verfahren heraus, um das Verhalten von Nanopartikel im Rauchgas zu untersuchen.

4.3 Rückstandsverbrennungsanlage Dormagen (RVAD)

4.3.1 Betriebsbedingungen während der Messkampagnen

Die **erste Kampagne** fand direkt nach einem Anlagenstillstand statt, bei dem Teile der Feuerfestausmauerung erneuert und die Kesselwände gereinigt wurden. Zur Vermeidung von Spannungsrissen wurde die Anlage anhand eines festgelegten Temperaturprofils aufgeheizt. Die ersten Tracerversuche an der RVAD wurden während einer Aufheizphase durchgeführt, in der die Temperatur über 12 Stunden auf ca. 600°C gehalten wurde. In diesem Zeitraum wurde in der Anlage kein Abfall entsorgt, sondern ausschließlich Heizöl verfeuert. Die Rauchgasmenge lag bei rund 60.000 Nm³/h_{feucht}. Tabelle 4-7 zeigt die Betriebsbedingungen in der RVAD während der verschiedenen Messkampagnen.

Tabelle 4-7 Betriebsbedingungen während der verschiedenen Messkampagnen.

Kampagne	Volumenstrom Rauchgas	Temperatur NBK	Temperatur Hinter Kessel	Theoret. CeO ₂ - Konz. im RG	Verbrennung
	Nm ³ /h _{feucht}	°C	°C	mg/m ³ _{N,lr}	-
1	60.000	600	217	0,825	Heizöl
2	92.000	1.146	336	1,09	flüssige Abfälle
3	83.500	1.150	304	1,34	fest/fl. Abfall
3	83.500	1.150	304	2,7	fest/fl. Abfall
4	73.500	1.110	350	1,73	fest/fl. Abfall

In der **zweiten Kampagne** wurde kein Bunkerabfall, sondern nur flüssige Abfälle über die Brenner am Drehrohfen-Kopf und den Brenner in der Nachbrennkammer, auf der gleichen Höhe der Eindüsung, verbrannt. Der Rauchgasvolumenstrom lag bei 92.000 Nm³/h_{feucht}. Die Dosierate an Ceroxid-Suspension wurde entsprechend angepasst und lag bei 1,09 mg/Nm³_{feucht}. Es wurden ca. 7 t Abfall pro Stunde entsorgt, wie Polyurethan, organische Lösemittel, Destillationsrückstände oder organische Jod- und Fluorabfälle.

Während der **dritten Messkampagne** wurden verschiedene feste und flüssige Abfälle entsorgt, z. B. Produktionsrückstände mit einem relativ hohen Ascheanteil von 5%. Der Rauchgasvolumenstrom lag bei durchschnittlich 83.500 Nm³/h_{feucht}. Während dieser Kampagne wurde die Dosierate des Tracers verdoppelt, was sich in den Messergebnissen an Messstelle M2 – hinter dem Kessel – widerspiegeln sollte.

In der **vierten Kampagne** wurden verschiedene Abfälle in fester oder flüssiger Form verbrannt, ausgenommen war die Entsorgung von Gebinden. Der Fokus dieser Kampagne lag auf der

Bilanzierung nicht-gasförmigen Stoffströme in Bezug auf den Verbleib des eindosierte Tracerstoffs Ceroxid.

4.3.2 Ergebnisse der Rauchgasmessungen

Messung der Partikelmassenkonzentration nach VDI 2066

In der **ersten Kampagne** war die Partikelmassenkonzentration im Rauchgas hinter dem Kessel, bei einem Probenvolumenstrom von 0,3 m³, nicht wägbare. Die verwendete Präzisionswaage (Fa. Kern, Typ ABT) hatte eine Ablesbarkeit von 0,01 mg. Auch an den anderen Messstellen war keine Staubbiladung auf den Filtern mittels Abwiegeverfahren detektierbar.

Die Staubbiladung in der **zweiten Kampagne** lag hinter dem Kessel bei ca. 1.500 mg/Nm³_{tr} und ist laut Betriebserfahrung ein mittlerer Wert. Durch die nasse Rauchgasreinigung wurde die Staubbiladung auf 0,78 mg/Nm³_{tr} hinter KEGR reduziert, was einer Abscheidung von 99,95% entspricht. Die theoretische zusätzliche Massenkonzentration, welche dem Rauchgas durch die Tracer-Dosierung zugeführt wurde, betrug ca. 1 mg/m³. Am Kamin war, bei einer Probenahmezeit von 30 min und einem Volumenstrom von 10 l/min, keine partikuläre Massenkonzentration mehr messbar. Tabelle 4-8 stellt die Partikelmassenkonzentration an den einzelnen Messstellen als gemittelte Werte, angegeben mit der mittleren Abweichung, dar.

Tabelle 4-8 Partikelmassenkonzentration an den einzelnen Messstellen als gemittelte Werte, angegeben mit der mittleren Abweichung.

Kampagne	Parameter	M1	M2	M3	M4
		Kessel	Hinter Kessel	Hinter KEGR	Kamin
		mg/m ³ _{N,tr}	mg/m ³ _{N,tr}	mg/m ³ _{N,tr}	mg/m ³ _{N,tr}
1		keine Messung	< 1	< 1	< 1
2	Mittelwert	keine Messung	1.567	0,78	n.n
	Mittlere Abweichung	-	+/- 271		
3	Mittelwert	keine Messung	1611	1,95	0,04*
	Mittlere Abweichung	-	+/- 667	+/- 0,75	+/- 0,031
4	Mittelwert	1142	2.027	keine Messung	0,06*
	Mittlere Abweichung	+/-306	+/- 379	-	

*Langzeitprobenahme

In der **dritten Messkampagne** wurde an M2 – hinter dem Kessel – eine Staubkonzentration von $1.600 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr}}$ mit einer Standardabweichung von $\pm 667 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr}}$ gemessen. Hinter der KEGR wurden noch $1,95 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr}}$ ($\pm 0,75 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr}}$) detektiert. Am Kamin wurde eine Langzeitprobenahme über einen Zeitraum von 30 min durchgeführt. Die Partikelmassenkonzentration betrug am Kamin $0,04 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr}}$ und lag weit unter dem in § 8 der 17. BImSchV geforderten Emissionsgrenzwert für Staub von 5 mg/m^3 als Tagesmittelwert.

In der **vierten Kampagne** lag die Partikelmassenkonzentration hinter dem Kessel im Rohgas bei über $2.000 \text{ mg/Nm}^3_{\text{tr}}$. In dieser Kampagne wurde ebenfalls die Messstelle M1 im vierten Kesselzug beprobt. Es konnte beobachtet werden, dass sich die Partikelmassenkonzentration vom vierten Kesselzug bis zum Ende des Kessels fast verdoppelt hat. Im vierten Kesselzug hatte das Rauchgas eine Temperatur von ca. 550°C , das bis zum Kesselaustritt auf ca. $300 - 350^\circ\text{C}$ abgekühlt wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Partikelmessungen mit dem ELPI+ und einer Verdünnungssonde im Abhitzekegel der MVA in Schweinfurt gemessen. (Nordsieck et al. 2010). Die Messstelle 3 – hinter KEGR – wurde in dieser Messkampagne nicht beprobt. Am Kamin wurde eine Partikelmassenkonzentration von $0,06 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr}}$ gemessen.

Die Rauchgasreinigung der RVAD wird so betrieben, dass der gesetzliche vorgeschriebene Emissionsgrenzwert nach § 8 der 17. BImSchV für Staub von $5 \text{ mg/Nm}^3_{\text{tr}}$ als Tagesmittelwert im regulären Betrieb deutlich unterschritten wird. Im Schnitt liegt die reale Emissionskonzentration für Staub aller Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoffkraftwerke in Deutschland unterhalb von 10% des Grenzwertes für Staub (Löschau 2009).

Nach dem Feuerungsteil ist die Flugaschebildung nicht abgeschlossen, sondern mit der Abkühlung des Rauchgases im Kessel wird die Bildung von Partikeln in der Gasphase induziert. In der Verbrennungszone entstehen gasförmige Partikelvorläufer, die im Verlauf des Kessels kondensieren und neue Partikel bilden. Dabei handelt es sich vor allem um Schwermetall- und Alkaliverbindungen.

Des Weiteren ist zu ergänzen, dass an beiden Messstellen M1 und M2 mit dem größten Messfehler zu rechnen ist, da diese nicht optimal angeströmt werden.

Im Vergleich zu den Messungen an der Pilotverbrennungsanlage (Kapitel 4.2.4) liegt die Staubkonzentration bei den Versuchen an der RVAS um das Vier- bis Fünffache höher. Dies hat bei der Probenahme mit dem ELPI+ dazu geführt, dass sich einzelne Düsen verstopft haben und die Messungen nicht verwendet werden konnten.

Cer-Konzentration im Rauchgas

Am **Kamin** reichte eine Probenahmedauer von 30 min aus, um eine chemisch analysierbare Cer-Konzentration zu detektieren. Im Gegensatz dazu konnte die Partikelmassenkonzentration nur durch Langzeitprobenahme nachgewiesen werden. Die während der Dosierung bestimmte Cer-Konzentration lag bei der zweiten und vierten Kampagne unterhalb des gemessenen Blindwertes. Der Blindwert beschreibt die Cer-Konzentration vor der Eindüsung des Tracers.

Während der ersten und dritten Messkampagne konnte am Kamin eine erhöhte Cer-Konzentration durch die Eindüsung des Tracers gemessen werden. Die Verdopplung der Cer-Dosierung konnte auch an der Messstelle im Kamin nachgewiesen werden. Die höchste Cer-Konzentration am Kamin von $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde nach der Beendigung der Dosierung bei der dritten Kampagne gemessen. Tabelle 4-9 zeigt die Ergebnisse der ICP-MS Analysen der Filter an den einzelnen Messstellen.

Tabelle 4-9 Ergebnisse der ICP-MS Analysen der Filter an den einzelnen Messstellen. Die angegebenen Werte geben die Cer-Konzentration pro Normkubikmeter im trockenen Rauchgas wieder.

Kampagne	Theoret. Cer-Konz. $\mu\text{g}/\text{m}^3$	M1 Kessel $\mu\text{g}/\text{m}^3$	M2 Hinter Kessel $\mu\text{g}/\text{m}^3$	M3 Hinter KEGR $\mu\text{g}/\text{m}^3$	M4 Kamin $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Ein-stellung	Ab-scheidung %
1	750	--	0,1	0,042	0,05	B	-
1		--	235,5	0,257	0,35	D	99,85
2	1.200	--	0,3	0,1	0,10	B	-
2		--	63,3		0,09	D	-
3	1.340	--	0,35	1	0,14	B	-
3	1.340	--	373	0,12	0,11	D	99,97
3	2.700	--	802	0,21	0,11	D2	99,99
3	2.700	--	--	--	0,22	D2	-
3	2.700	--	--	--	0,40	N	-
4	1.550	0,8	0,59	--	0,13	B	-
4	1.550	89,6	61,1	--	0,10	D	-
4	1.550	0,7	3,5	--	0,10	N	-

Legende: B – Blindwert, D – mit Tracer-Dosierung, D2 – Verdopplung der Dosierung, N – Messung nach Beendigung der Versuche

Während der ersten Kampagne, mit Heizölfeuerung, wurden hinter der **KEGR** die höchsten Cer-Konzentrationen gemessen. Während der Feuerung mit Heizöl lag keine messbare

Flugasche im Rauchgas vor, d. h. die Ceroxid-Nanopartikel konnten nicht mit Aschepartikeln agglomerierten und zusammen mit diesen abgeschieden werden.

In der **dritten Kampagne** ist die Verdopplung der dosierten Cer-Fracht an allen Messstellen detektiert worden. Die zeitverzögerte Messung am Kamin, nach Beendigung der Dosierung, weist eine hohe Cer-Konzentration von $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf.

Die Messwerte von Messstelle M1, welche nur in der **vierten Kampagne** beprobt wurde, liegen kontinuierlich höher als an Messstelle M2. Dies ist plausibel, da das Cer mit der Flugasche agglomeriert an den Kesselwänden abgeschieden wird.

Messung der Partikelanzahlkonzentration und Massengrößenverteilung von Ceroxid

An der RVAD wurden, wie bei den Untersuchungen an der Pilotanlage, die einzelnen Filterstufen des ELPI+ per ICP-MS analysiert, um die Cer-Konzentration als elementspezifische Massen- und Anzahlgrößenverteilung darzustellen. Abbildung 4-27 zeigt die Massengrößenverteilung von Cer und vom Flugstaub an der Messstelle 2 – hinter dem Kessel – während einer Tracerdosierung von 120 l/h (Einstellung D1) in der 3. Messkampagne.

Die ELPI+ Messung weist eine Flugstaubkonzentration von $2 \text{ g}/\text{Nm}^3$ auf, was mit der Messung der Flugstaubkonzentration nach VDI 2066 übereinstimmt, welche im Mittel bei $1,6 \text{ g}/\text{Nm}^3$ ($\pm 0,667 \text{ g}/\text{Nm}^3$) lag. Die grauen Balken zeigen die Massengrößenverteilung des Flugstaubs mit der höchsten Konzentration auf der 13. Impaktorstufe, die den mittleren Partikeldurchmesser von $10 \mu\text{m}$ darstellt. Ein ähnliches Bild zeigt die ELPI+ Messung während der Messkampagne an der Pilotverbrennungsanlage an der Messstelle hinter dem Kessel, siehe Abbildung 4-25.

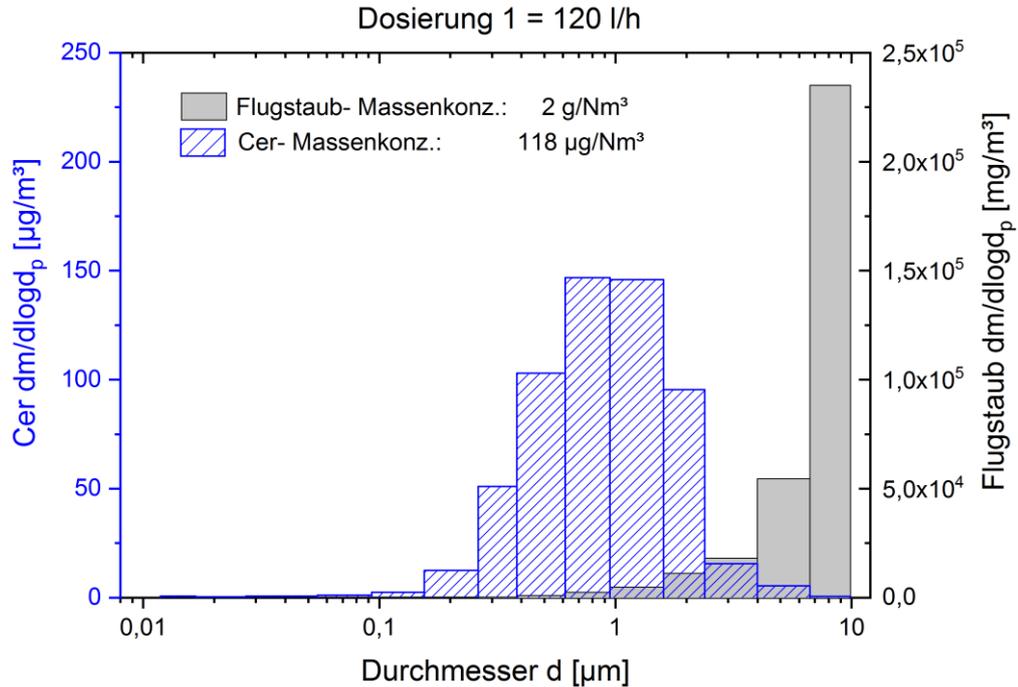


Abbildung 4-27 Messkampagne 3: ELPI+-Messung und ICP-MS Analyse mit einer Tracer-Dosiertrate von 120 l/h an M2 hinter dem Kessel als Massengrößenverteilung.

Durch die blau-schraffierten Balken wird die Massengrößenverteilung von Cer dargestellt. Über alle Impaktorstufen hinweg wurde eine Konzentration von $118 \mu\text{g}_{\text{Cer}}/\text{Nm}^3$ gemessen. Die ICP-MS Analyse der Gesamtfilterprobe liefert eine Cer-Konzentration von $373 \mu\text{g}_{\text{Cer}}/\text{Nm}^3$, also einen mehr als dreifach höheren Wert (siehe Tabelle 4-9). Die mit dem ELPI+ niedrigere gemessene Cer-Konzentration ist auf einen Messfehler zurückzuführen. Aufgrund der hohen Staubkonzentration kam es zu Ablagerungen in den Düsen der Impaktorstufen im ELPI+ Messgerät, wodurch die Filterstufen nicht fehlerfrei beladen wurden. Die Messung wird dennoch ausgewertet, da die Ausprägung der Verteilung mit den Ergebnissen der Pilotanlage übereinstimmt.

Auf den Impaktorstufen sieben und acht wurden die höchsten, fast gleichen, Cer-Konzentrationen gemessen. Somit kann abgeschätzt werden, dass der Modalwert der Verteilung zwischen diesen beiden Stufen bei ca. $1 \mu\text{m}$ liegt. An der Pilotverbrennungsanlage lag der Modalwert von Cer, während der Verbrennung eines Steinkohle-Switchgrass-Gemischs, bei einem Partikeldurchmesser von $3 \mu\text{m}$.

Durch die Umrechnung der Massengrößenverteilung in eine Anzahlgrößenverteilung ergibt sich Abbildung 4-28. Die gesamte Anzahlkonzentration des Flugstaubs liegt mit $C_N = 3,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ um zwei Größenordnungen niedriger als an der Pilotverbrennungsanlage (siehe hierzu

Abbildung 4-26). Dies ist auf den zuvor beschriebenen Messfehler zurückzuführen. Ein weiterer Unterschied ist, dass der Flugstaub als monomodale Verteilung vorliegt. Auch die Cer-Anzahlkonzentration liegt mit $4,6 \cdot 10^3 \text{ m}^{-3}$ um ca. eine Größenordnung niedriger als während der Messung an der Pilotanlage. Die höchste Partikel-Konzentration von $1,78 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ liegt ebenfalls auf der ersten Impaktorstufe mit einem Partikeldurchmesser von $0,013 \text{ }\mu\text{m}$ vor.

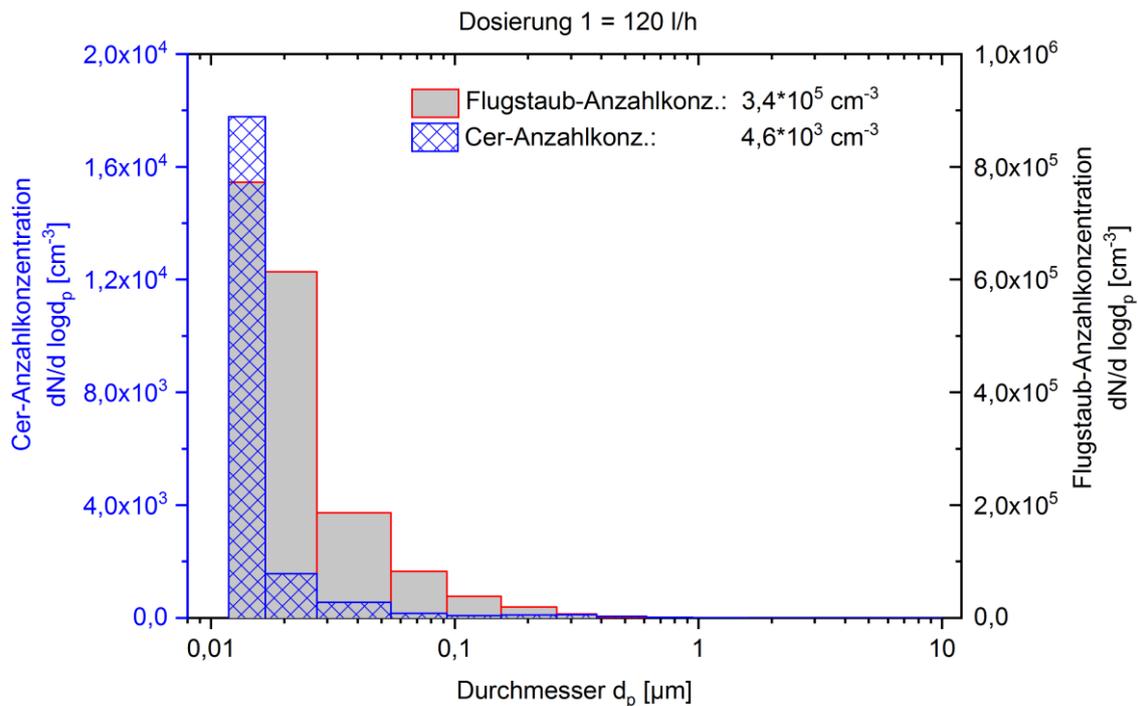


Abbildung 4-28 Anzahlkonzentration im Rauchgas für den Flugstaub und für Ceroxid, Messkampagne 3.

Leider können die ELPI+ Messungen, welche in der 4. Kampagne gemacht wurden, nicht zur Auswertung herangezogen werden, da es hier Fehler im Betrieb des Messgerätes gab und die Funktion einzelner Filterstufen ausgefallen ist.

4.3.3 Bilanzierung der festen und flüssigen Massenströme

Während der vierten Messkampagne wurde die Tracer-Suspension über einen Zeitraum von etwa 20 Stunden dosiert. Für den gesamten Versuchszeitraum ergibt sich so eine Cer-Fracht von 2,1 kg Cer, welche Rauchgas verdüst wurde. Diese Gesamtmenge wird für die Bilanzierung der Massenströme herangezogen. An den verschiedenen Messstellen, die im Fließbild der RVAD eingezeichnet sind, wurden über den gesamten Dosierzeitraum und darüber hinaus Proben entsprechend des Probenahmeplans entnommen.

Aus der Analyse der Proben und Interpolation der gemessenen Konzentration mit den Massenströmen ergibt sich die Wiederfindung in den Stoffströmen.

Kessel (P1 + P2 + P3)

Die Beprobung des Kessels setzt sich aus den Probenahmestellen P1 – Feststoff aus dem Entascher, P2 – Abwasser aus dem Entascher und P3 – Paddelmischer, zusammen. In Abbildung 4-29 sind die Ergebnisse der Cer-Analysen des Feststoffs aus dem Entascher, der die Asche der ersten beiden Kesselzüge auffängt, dargestellt.

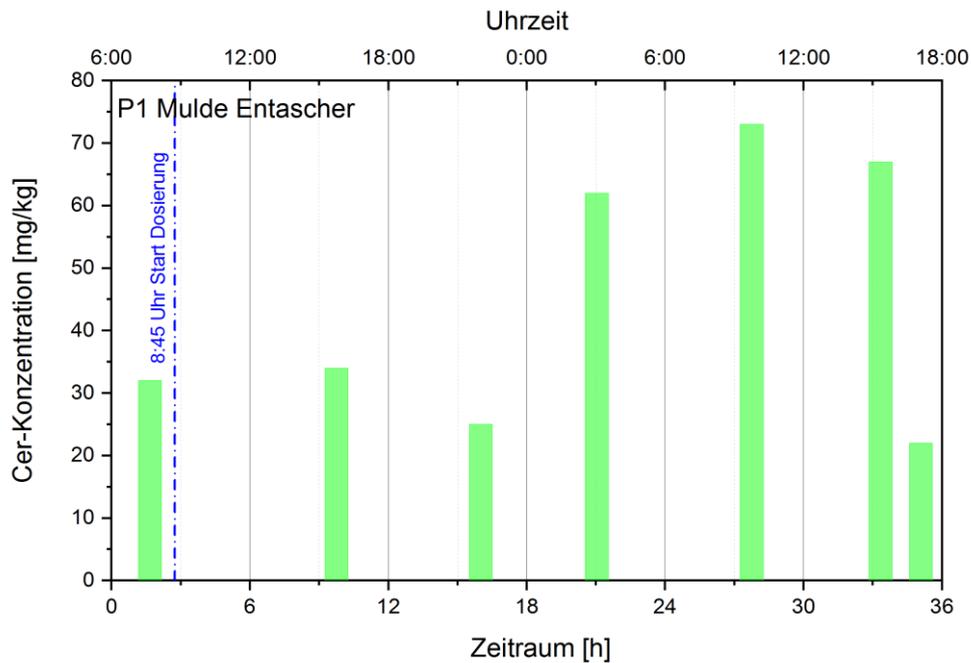


Abbildung 4-29 Cer-Konzentration im Feststoffaustrag (Mulde) des Entaschers. Es wurden kontinuierlich 45 kg/h Feststoff ausgetragen. Die grünen Einzelmessungen zeigen die Cer-Konzentration in den entnommenen Proben aus dem Feststoffaustrag.

Die nasse Asche hatte eine sandig bis stückige Konsistenz, welche aus etwa faustgroßen Klumpen bestand. Der Ascheaustrag erfolgte kontinuierlich in eine Mulde. Die Beprobung erfolgte aus dem Haufwerk, das in den Aschecontainer gefördert wurde. Bei der Probenahme wurde drauf geachtet, dass das Probenmaterial von verschiedenen Stellen entnommen wurde, aber nur aus dem Bereich, der in dem Beprobten Zeitraum neu ausgetragen wurde.

Zu Beginn der Beprobung lag die Cer-Konzentration bei ca. 30 mg/kg, was dem Blindwert, also dem Wert vor der Eindosierung, entsprach. Um 03:00 Uhr wurde ein Wert von ca. 60 mg/kg gemessen, der bei der Beprobung um 09:00 Uhr des zweiten Tages auf ca. 70 mg/kg anstieg. In der letzten Probe um 18:00 h am Folgetag lag die Cer-Konzentration unterhalb des gemessenen Blindwertes.

Die kontinuierlich ausgetragene Menge an Kesselasche betrug ca. 45 kg/h. Die gegenüber dem Blindwert erhöhte Cer-Konzentration betrug 70 mg/kg und wurde zeitverzögert zur Dosierung gemessen. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass über den gesamten Dosierzeitraum von 18 Stunden die Cer-Konzentration 70 mg/kg betrug. Somit wurden insgesamt 63 g Cer über den Entascher ausgetragen. Das entspricht ca. 3% der zudosierten Menge an Cer.

Im Abwasserstrom des Entaschers – P2 konnte keine nennenswerte Menge an Cer nachgewiesen werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich das Ceroxid nicht im Wasser gelöst hat und als Feststoff mit der Asche aus der Anlage ausgetragen wurde.

Die Asche aus den Kesselzügen 3 bis 10 fällt in den Paddelmischer – P3, der die Asche mit Wasser vermischt und in den Abwasserbehälter A100 RA1 fördert. Die Beprobung über den Dosierzeitraum von 18 Stunden hinaus, zeigt eine leichte Zunahme der Cer-Konzentration (siehe Abbildung 4-30). Bei einer kontinuierlichen Abwassermenge von 2,5 m³/h und einer durchschnittlichen Cer-Konzentration von 1,7 mg/l ergibt sich eine Cer-Fracht von 160 g Cer, die in den Abwasserbehälter RA 100 ausgeschleust werden. Dies entspricht 7% des zudosierten Tracers.

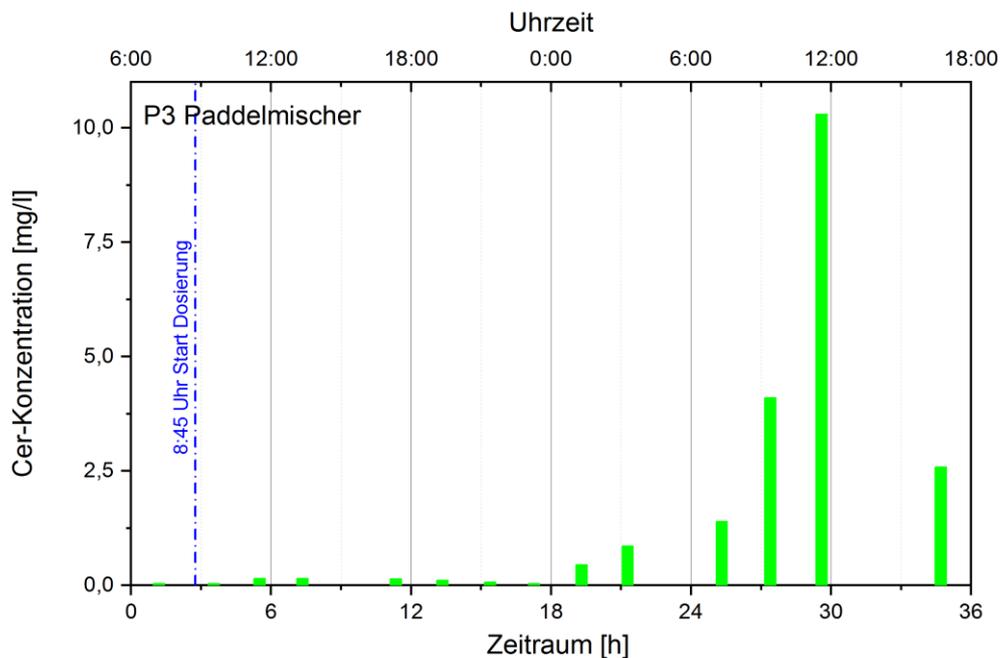


Abbildung 4-30 Cer-Konzentration im Abwasser des Paddelmischers P3. Es wurden 2,5 m³/h Abwasser ausgetragen. Die grünen Einzelmessungen zeigen die Cer-Konzentration in den entnommenen Abwasserproben.

Um ca. 11:00 Uhr des zweiten Tages, nach Beendigung der Zudosierung, wurden die Kesselwände händisch mit Hochdruckkanzen vom Kesselbelag gereinigt. Dies ist, bei der

Bilanzierung des Paddelmischers, durch einen starken Anstieg der Cer-Konzentration von ca. 1 mg/l auf ca. 7,5 mg/l, zu erkennen. Bei der Abreinigung der Kesselwände werden Beläge entfernt, die schon mehrere Wochen alt sind und somit nicht in den Bilanzzeitraum passen. Der Anstieg der Cer-Konzentration mit dem Beginn der Kesselreinigung ist ein Beleg dafür, dass Cer an den Kesselwänden abgeschieden wird.

Nasse Rauchgasreinigung (P4 – P7)

Im Abwasserstrom der Quenche P4, die über einen Überlauf mit dem sauren Wäscher verbunden ist, wird ein linearer Anstieg der Cer-Konzentration über die Dosierzeit des Tracers gemessen. In Abbildung 4-31 ist der Konzentrationsverlauf über dem betrachteten Zeitraum dargestellt. Zu Beginn der Tracer-Dosierung wird eine Cer-Konzentration im Washwasser von ca. 0,05 g/m³ gemessen, die zum Ende der Tracer-Dosierung auf knapp 6 g/m³ ansteigt. Danach fällt die Konzentration auf ca. 1,5 g/m³ ab und steigt während der Kesselabreinigung nochmals auf ca. 4,5 g/m³ an.

Wird eine Abwassermenge von 13,5 m³/h für beide Waschstraßen angesetzt und eine durchschnittliche Konzentration von 3 mg_{Cer}/l, so werden ca. 1,5 kg Cer zur Washwasserbehandlungsanlage ausgeschleust, was 69% der dosierten Cer-Menge entspricht. Abbildung 4-31 zeigt den Cer-Gehalt im Abwasser der Quenche und des sauren Wäschers.

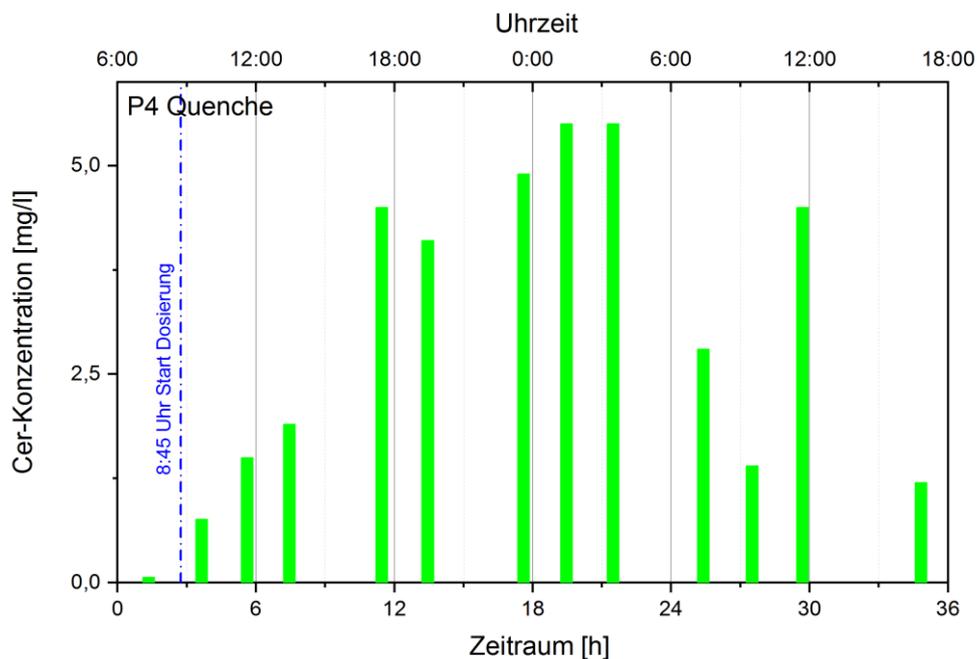


Abbildung 4-31 Cer-Gehalt im Abwasser der Quenche und des sauren Wäschers. Es wurden im Mittel 13,5 m³/h Abwasser ausgeschleust. Die grünen Einzelmessungen zeigen die Cer-Konzentration in den entnommenen Abwasserproben.

Im Washwasser des alkalischen Wäschers P7 (Abbildung 4-32) wird mit dem Start der Tracerdosierung ein Anstieg der Cer-Konzentration gemessen, die in den ersten Stunden der Tracerdosierung zunächst langsam ansteigt und dann von ca. 13:00 – 24:00 Uhr einen stärkeren linearen Anstieg aufweist. In den letzten Stunden der Tracerdosierung, von ca. 24:00 – 5:00 Uhr liegt eine relativ konstante Konzentration von ca. 1 g/m³ vor, die nach dem Ende der Tracerdosierung kontinuierlich abfällt.

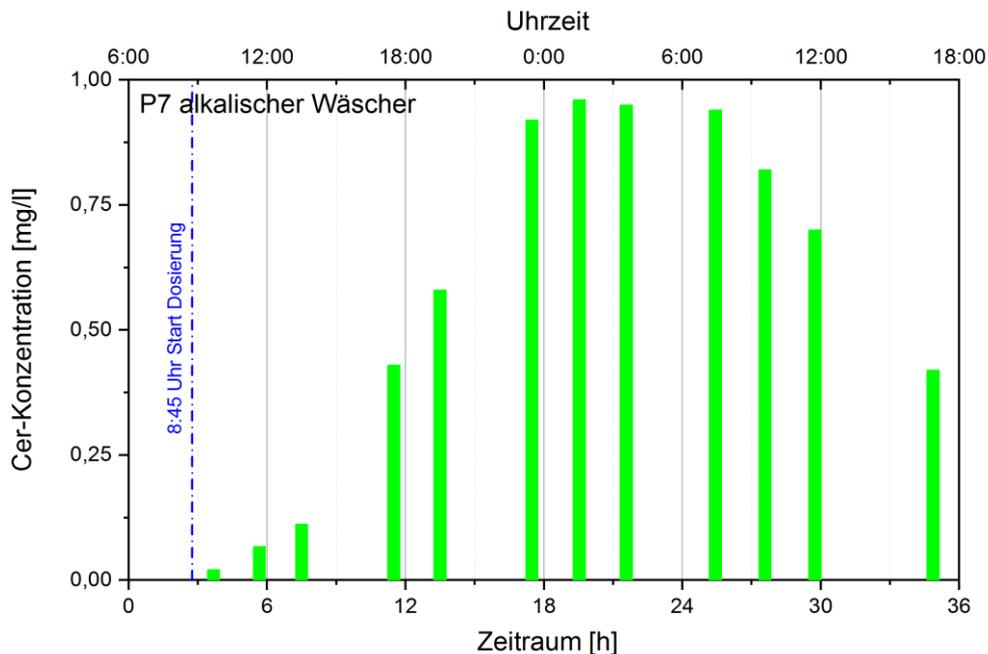


Abbildung 4-32 Konzentrationsverlauf von Cer im Abwasser der alkalischen Rotationswäscher. Es wurden im Mittel 3,4 m³/h Abwasser ausgeschleust. Die grünen Einzelmessungen zeigen die Cer-Konzentration in den entnommenen Abwasserproben.

Bei einer mittleren Abwassermenge von 3,4 m³/h und einer mittleren Cer-Konzentration von 0,57 mg/l werden maximal 70 g Cer über die alkalischen Wäscher ausgetragen, was etwa 3% der zudosierten Tracer-Menge entspricht. Da die sauren Rotationswäscher keine Tropfenabscheider besitzen, kann davon ausgegangen werden, dass die im alkalischen Wäscher bestimmte Cer-Menge teilweise durch den Tropfenaustrag aus dem sauren Wäscher herrührt. Im Washwasser des alkalischen Wäschers wurden ca. 3% des Tracers bilanziert (siehe Abbildung 4-32).

Im gemeinsamen Kondensatablauf des Wärmetauschers und KEGR wurde eine nicht nennenswerte Cer-Konzentration von maximal 0,025 g/m³ gemessen. Bei einer maximalen Kondensatmenge von 10 m³/h entspricht dies 2 g Cer, was in etwa 0,1% der zudosierten Tracer-Menge entspricht. Die im Abwasser aus dem Wärmetauscher gemessene Cer-Konzentration entspricht 0,1% der zudosierten Cer-Menge.

Die Analyse der Waschwässer aus der nassen Rauchgasreinigung zeigen, dass der im Rauchgas enthaltene Flugstaub in den Rotationswäschern effektiv abgeschieden wird.

Stoffströme der Waschwasserbehandlung (P8 + P9)

Im Filtrat der Filterpressen lag die Cer-Konzentration aller analysierten Proben unterhalb der verwendeten Detektionsgrenze von $0,005 \text{ g/m}^3$. Das bedeutet, dass in der Waschwasserbehandlung die gesamte Cer-Fracht aus den Waschwasserströmen komplett über den Filterkuchen ausgetragen wird. Die Hintergrundkonzentration im Filterkuchen (Abbildung 4-33) lag bei 15 mg/kg Cer . Die erste erhöhte Cer-Konzentration von 22 mg/kg Cer , wurde sechs Stunden nach dem Beginn der Dosierung gemessen. Von diesem Zeitpunkt an stieg die Cer-Menge im Filterkuchen, bis um 08:00 h am folgenden Tag, auf eine Konzentration von 450 mg/kg an. Etwa 12 Stunden nach Beendigung der Tracerdosierung wurde im Filterkuchen noch eine Cer-Konzentration von ca. 300 mg/kg gemessen.

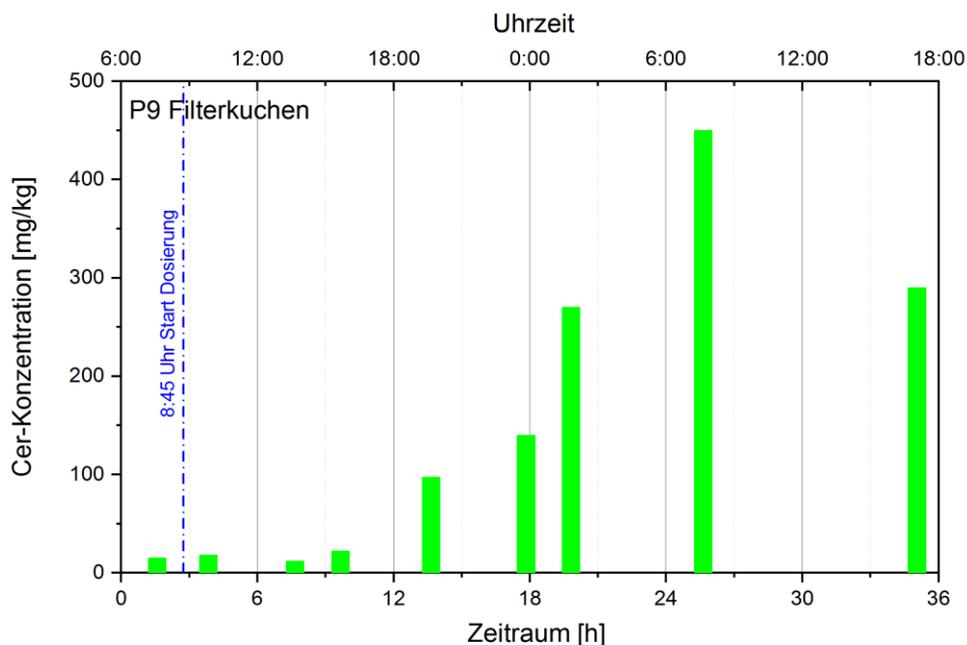


Abbildung 4-33 Cer-Konzentration im Filterkuchen der Waschwasserbehandlungsanlage. Es wurden im Mittel $0,4 \text{ t/h}$ Filterkuchen ausgelesen. Die grünen Einzelmessungen zeigen die Cer-Konzentration in den entnommenen Proben.

In der Waschwasserbehandlung sind während des Versuchszeitraums $0,4 \text{ t/h}$ Filterkuchen, bezogen auf die Trockensubstanz, angefallen. Bei einer mittleren Cer-Konzentration von 194 mg/kg wurde somit eine Fracht von $2,8 \text{ kg Cer}$ mit dem Filterkuchen ausgeschleust, was die Menge an eindosiertem Cer übersteigt. Hierbei ist zu beachten, dass die Beprobung aus der Mulde stichprobenartig erfolgt ist.

4.3.4 Diskussion der Ergebnisse an der RVAD

Zur Untersuchung der Freisetzung von Nanopartikeln in die Umwelt anhand der RVAD, wurde Ceroxid als nanopartikulärer Tracerstoff in der Nachbrennkammer direkt in das Rauchgas verdüst. Im Gegensatz zu anderen Forschungsprojekten, stand bei diesen Versuchen das Verhalten der nanopartikulären Partikel im Rauchgas sowie die Abscheidung und die Verteilungspfade in der Verbrennungsanlage im Vordergrund.

Die Ergebnisse aus den Rauchgasmessungen zeigen ein ähnliches Bild wie die Ergebnisse aus den Versuchen an der Pilotverbrennungsanlage. Die Wiederfindung des Tracers im Rauchgas beträgt maximal 30% im Vergleich zur zudosierten Menge des Tracers. Die Abscheiderate des Tracers in der Rauchgasreinigung liegt bei 99,99%, gemessen am Kamin, in Bezug auf die eindosierte Cer-Menge.

In der Rauchgasmessung hinter dem Kessel zeigt die ICP-MS Analyse der Filterstufen des ELPI+, dass der Modalwert des eindosierten Cers, bezogen auf die Anzahlkonzentration, auf der niedrigsten zu analysierenden Stufe mit einem Partikeldurchmesser von 0,016 μm liegt. Dargestellt als Massenkonzentration liegt der Modalwert bei ca. 2 μm , was mit den Ergebnissen an der Pilotanlage vergleichbar ist.

Zur Bilanzierung der wässrigen Stoffströme wurden insgesamt 2,5 kg Ceroxid über einen Zeitraum von 20 Stunden, kontinuierlich über eine Lanze, in die Nachbrennkammer eingedüst. Während des Dosierzeitraums und 16 Stunden darüber hinaus, wurden an neun Probenahmestellen der Verbrennungsanlage flüssige und feste Stoffproben entnommen. Die einzelnen Proben wurden chemisch aufgeschlossen und mittels ICP MS auf den Gehalt an Cer analysiert. Die analysierten Cer-Konzentrationen der einzelnen Stoffströme wurden mit den jeweiligen Stoffströmen in Bezug gesetzt und über den Versuchszeitraum integriert, um so die Fracht je Stoffstrom zu errechnen. Die Bilanzierung hatte eine Wiederfindungsrate von knapp 83%. Die einzelnen Cer-Frachten je Stoffstrom sind in Tabelle 4-10 dargestellt.

Tabelle 4-10 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Bilanzierung.

	NBK	Verlust insgesamt	Entascher	Abwasser Entascher	Paddel- mischer	Quenche u. saurer Wäscher	alkalischer Wäscher	KEGR
	Dosierung		P1	P2	P3	P4	P7	P6 – P5
Fracht je Stoffstrom [g]	2.140 g	371 g	72 g	1 g	156 g	1.473 g	66 g	1 g
Anteil an der Gesamtmenge je Stoffstrom [%]	100 %	17,3 %	3,4 %	0,05 %	7,3 %	68,8 %	3,1 %	0,05 %

17,5% des dosierten Tracers konnten nicht in den untersuchten Stoffströmen nachgewiesen werden und werden als Verlust deklariert. Der Verlust ist zum einen auf Fehler bei der Probenahme zurückzuführen, zum anderen, kann davon ausgegangen werden, dass ein Teil des eindosierten Ceroxids mit der Flugasche an den Kesselwänden abgeschieden wurde. Das wird durch den Anstieg der Cer-Konzentration im Abwasser des Paddelmischers (Abbildung 4-30) belegt, die mit dem Beginn der mechanischen Abreinigung der Kesselwände sprunghaft ansteigt.

In den Stoffströmen, die aus dem Kessel hervorgehen (P1, P2, P3), werden insgesamt 10,75% des Tracers wiedergefunden. Die Bilanzierung des Kessels bringt einen relativ großen Fehler mit sich, da Flugasche an den Kesselwänden zurückbleibt und nicht direkt ausgetragen wird. Aus den Versuchen an der Pilotverbrennungsanlage ist bekannt, dass die Tracer-Partikel mit dem Flugstaub agglomerieren und an den Kesselwänden abgeschieden werden. Der Messfehler ergibt sich aus der Menge Flugstaub, die an den Kesselwänden hängen bleibt und nicht über den Entascher oder Paddelmischer ausgetragen wird.

Hinter dem Kessel schließen sich die Quenche und der saure, zweistufige Rotationswäscher an, die mit einem gemeinsamen Vorlagebehälter betrieben werden. Hier werden insgesamt 68,8% an Ceroxid wiedergefunden. In der Quenche und dem Rotationswäscher wird der Großteil der Partikel aus dem Rauchgas abgeschieden. In Tabelle 4-10 sind die Ergebnisse der Bilanzierung dargestellt. Die Abscheideleistung des Rotationswäschers ergibt sich aus der im Waschwasser ermittelten Cer-Fracht (1.476 g), bezogen auf die Fracht, welche sich hinter dem Kessel im Rauchgas befindet (1.540 g). Somit ergibt sich für den Ceroxid-Tracer am sauren Rotationswäscher eine Abscheideleistung 95,8%. Die untere Korngrenze von zweistufigen Rotationswäschern liegt bei einem Partikeldurchmesser zwischen 0,5 – 0,1 µm (Holzer 1979).

Die beiden Aggregate sind mit einem Abscheidegrad von 95,1% ausgelegt worden, dabei wurde ein Rohgasstaubgehalt von 10 g/m³ zu Grunde gelegt.

Die Kondensations-Elektro-Gasreinigung (KEGR) wird zur Abscheidung der Feinfraktion mit einem Partikeldurchmesser kleiner 0,1 µm aus dem Rauchgas betrieben. Im Abwasser der KEGR wurden über den Versuchszeitraum insgesamt 2 g Cer bilanziert, was 0,05% der insgesamt verwendeten Tracer-Menge entspricht. Im Rauchgas hinter der KEGR wurde eine Partikelmassenkonzentration zwischen 0,8 und 2 mg/m³_{N,tr} gemessen und eine Cer-Konzentration zwischen 0,1 und 0,2 µg/m³_N.

Die SCR-Anlage wurde bei der Bilanzierung nicht beprobt, da angenommen wurde, dass diese für die Partikelabscheidung keine Rolle spielt. Die Ergebnisse zeigen jedoch eine Zunahme der allgemeinen Partikelanzahlkonzentration (Tabelle 4-8) von Messstelle M3 – hinter KEGR zu Messstelle M4 – Kamin, die auf den Ammoniakschlupf zurückzuführen ist. Für die Tracer-Partikel ist jedoch eine Abnahme der Ceroxid-Konzentration nachgewiesen worden. Dies zeigt, dass in der SCR-Anlage auch Partikel aus dem Rauchgas abgeschieden werden. In der SCR-Anlage sind keramische Wabenkörper verbaut, durch deren enge Röhren das Rauchgas geführt wird. In diesen Röhren werden die Partikel aufgrund ihrer Trägheit abgeschieden. Die Verstaubung der SCR-Anlage ist ein bekanntes Phänomen und die Wabenkörper werden regelmäßig gereinigt.

In Abbildung 4-34 sind die Ergebnisse der Bilanzierung als Sankey-Diagramm dargestellt. Alle Abwasserströme der Rauchgasreinigung werden zur Waschwasserbehandlung geführt. Dort wird in einer Kammerfilterpresse die feste von der flüssigen Phase getrennt. Im Ablauf der Filterpresse lag die Cer-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze. Somit wurde die gesamte Menge an Cer, welche über das Waschwasser ausgetragen wird, im Filterkuchen der Waschwasserbehandlung abgeschieden. Im Labor wurde der Filterkuchen auf die Eluierbarkeit von Cer nach DIN EN 12457-1 untersucht. In der flüssigen Phase wurde Cer mit einer Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 µl/l gemessen. Der Filterkuchen wird auf einer Deponie der Klasse III entsorgt.

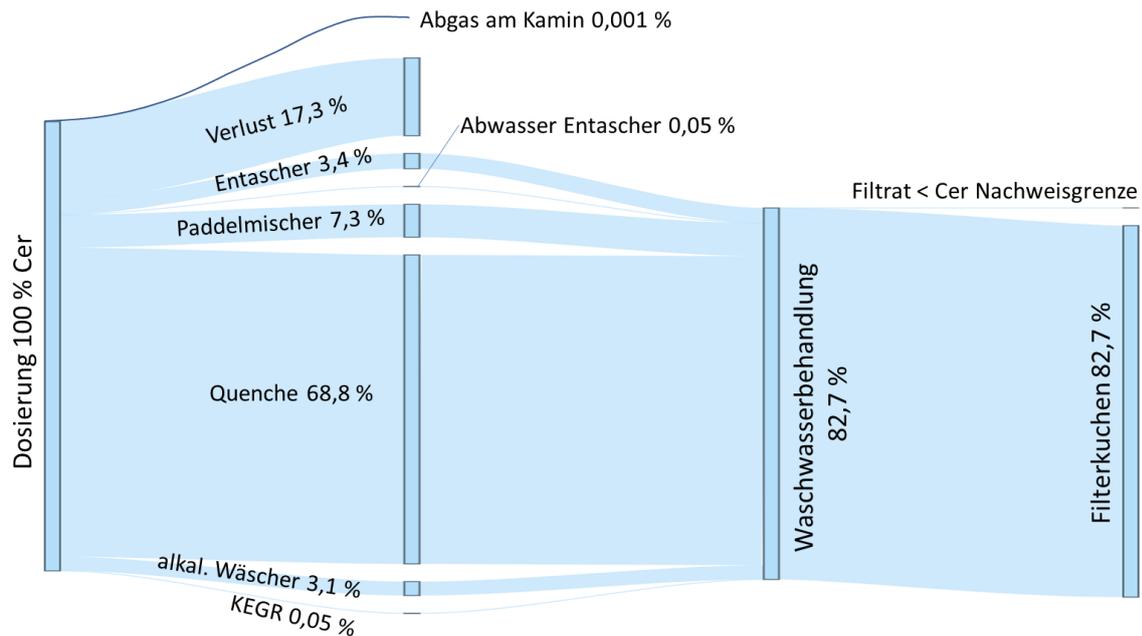


Abbildung 4-34 Cer-Dosierung dargestellt als Stoffstromdiagramm. Alle Abwasserströme aus der Rauchgasreinigung gehen in die Washwasserbehandlung. Im Filtrat der Washwasserbehandlung lag die Cer-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze.

Werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in den Vergleich mit anderen Arbeiten zur Freisetzung von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung gesetzt, lässt sich Folgendes feststellen:

Nicht die nanopartikuläre Struktur des Tracers ist ausschlaggebend für das Verhalten in der Verbrennung, sondern die Auswahl der Substanz wirkt sich darauf aus, in welchen Stoffströmen die Nanopartikel wiederzufinden sind. Bariumsulfat und Titandioxid wurden vermehrt in der Schlacke wiedergefunden, während Ceroxid im Flugstaub nachgewiesen wurde.

In allen Untersuchungen konnten die in das Rauchgas freigesetzten nanopartikulären Tracer aus dem Rauchgas abgeschieden werden.

5 FAZIT UND ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit untersucht die Stabilität von agglomerierten Ceroxid-Nanopartikeln in Flammen. Hierzu wurde Ceroxid-Aerosol in Laborflammen in eine Drehrohr-Pilotanlage und in eine industrielle Sonderabfallverbrennungsanlage eingebracht. Die Partikelgrößenverteilungen sowie CeO_2 -Konzentrationen im Abgas, Abwasser und Reststoffen der Abgasreinigung wurden gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass sich CeO_2 -Agglomerate bereits weit unter dem Schmelzpunkt des Bulkmaterials zersetzen und im Abgas hohe Konzentrationen von Nanopartikeln bilden. Trotzdem tritt bei der thermischen Abfallbehandlung keine Freisetzung von CeO_2 -Nanopartikeln auf, da diese im Abgas mit dem Flugstaub agglomerieren und in der Abgasreinigung zurückgehalten werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen im Labor- und an Großanlagen zusammengefasst.

In Laboruntersuchungen mit einer Propan-Vormischflamme wurde die Eignung von CeO_2 -Nanopartikeln als Tracer für die nachfolgenden Untersuchungen an Großanlagen bestätigt. CeO_2 -Agglomerate zersetzen sich im Bereich von 1.400 bis 1.750°C und bilden hohe Konzentrationen von Nanopartikeln im Bereich von 7-15 nm. Daneben entstehen durch Sintern größere kugelförmige Partikel. Die fahlgelbe Flammenfärbung weist auf die Bildung gasförmiger Cer-Spezies hin, die im kühleren Abgas Partikel bilden, deren mit HR-TEM bestimmte Gitterkonstante mit CeO_2 übereinstimmt. Durch parallele Untersuchungen in einem Rohrofen im Temperaturbereich bis 1600°C wurde ein reiner Temperatureffekt ausgeschlossen. Bei der Zersetzung dürften somit reduzierende Flammenbestandteile eine wesentliche Rolle spielen. Weitergehende Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus sind zukünftig erforderlich.

Neben den Ergebnissen zur Agglomeratstabilität lieferten die Laborversuche wichtige Erkenntnisse für die Versuche zur Untersuchung der Freisetzung von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung. Zunächst wurden Tracer-Versuche an der Pilotanlage am Campus Nord des KIT durchgeführt. Hier wurde eine Ceroxid-Suspension mit einem Partikeldurchmesser von 40 nm in den Brennraum eingedüst und im Rauchgas die Konzentration und die Größenverteilung von Ceroxid bestimmt. Zusammenfassend können aus den Ergebnissen an der Pilotanlage folgende Schlussfolgerungen gezogen werden.

Die Messungen am Kamin zeigen eine Abscheidung des Cers in der Rauchgasreinigung von mindestens 99,9%. Der Wert bezieht sich auf die gemessene Cer-Konzentration am Kamin im Bezug zur gemessenen Cer-Konzentrationen hinter dem Kessel.

Die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration im Rauchgas (SMPS und ELPI+) zeigt, dass die Anzahlkonzentration an Nanopartikeln mit einem Partikeldurchmesser von kleiner 100 nm um ein Vielfaches höher ist als die der Partikel größer 100 nm. Dabei handelt es sich jedoch nicht nur um die eingedüsten Ceroxid-Partikel, sondern um Alkali- und Erdalkaliverbindungen, die durch Kondensation aus der Gasphase bei der Abkühlung des Rauchgases im Kessel entstehen. Die ICP-MS Analyse der Filterproben aus der Bestimmung der Gesamt-Massenkonzentration ergibt in etwa die gleiche Cer-Menge wie die Summe der Cer-Mengen auf den einzelnen Impaktorstufen des Niederdruckimpaktors. Der Vergleich der Ergebnisse dieser beiden unterschiedlichen Messverfahren hat sich als geeignet erwiesen, die Cer-Verteilung über die einzelnen Größenklassen zu validieren.

Der Vergleich der Cer-Massenverteilungen bei Gasfeuerung und Kohlestaubfeuerung zeigt eine Verschiebung des Partikeldurchmessers von 0,3 μm –a 3 μm . Während der Gasfeuerung ist die Flugstaub-Konzentration so gering, dass die eindosierte Cer-Partikel kaum mit dem Flugstaub agglomerieren. Im Gegensatz dazu agglomerieren die eindosierte Ceroxid-Partikel mit dem Flugstaub aus der Kohlefeuerung, bei der eine hohe Staubfracht im Rauchgas vorhanden ist. Die Ceroxid-Anzahlkonzentration auf der ersten Impaktorstufe (0,013 μm) ist, im Vergleich zum Versuch mit Gasfeuerung, jedoch fast unverändert. Durch die Versuchsreihe an der Pilotanlage sollte zudem die methodische Vorgehensweise erprobt werden, um diese an einer industriellen Großanlage anzuwenden. Die Verwendung von Ceroxid als Tracerstoff stellte sich als ein geeignetes Verfahren heraus, um das Verhalten von Nanopartikeln im Rauchgas zu untersuchen.

Die Wiederholung der Versuche an der Rückstandsverbrennungsanlage in Dormagen (RVAD) zeigt das gleiche Bild wie an der Pilotverbrennungsanlage. Im Rauchgas lassen sich ca. 30% des eindosierte Ceroxid-Tracer wiederfinden. In der nassen Rauchgasreinigung, die aus einer Quenche, einem sauren und alkalischen Wäscher, einer Kondensations-Elektro-Gasreinigung und einem SCR-Katalysator besteht, werden 99,99%, bezogen auf die insgesamt zudosierte Tracermenge, abgeschieden. Auch an der Rückstandsverbrennungsanlage wurden größenfraktionierte Ceroxid-Proben aus dem Rauchgas analysiert. Die Darstellung als Massengrößenverteilung weist die größte Masse bei einem Partikeldurchmesser von 1 μm auf. Die Umrechnung als Anzahlgrößenverteilung zeigt, dass auf der ersten Impaktorstufe die höchste Partikelkonzentration von $1,78 * 10^4 \text{ cm}^{-3}$

orliegt, mit einem Partikeldurchmesser von 0,013 μm . Das eindosierte Ceroxid-Aerosol hatte einen Partikeldurchmesser von 40 nm. Somit finden in der Feuerung der

Rückstandsverbrennungsanlage die gleichen Prozesse, welche wie in den Laborversuchen und in der Pilotanlage zur Bildung einer neuen Partikelfraktion führen, statt.

Ziel der Untersuchungen war die Beantwortung der Frage, was mit synthetischen Nanopartikeln passiert, die während der thermischen Entsorgung von Nanomaterialien aus ihrer Matrix in das Rauchgas übergehen. Die Bilanzierung der Output-Stoffströme der Rückstandsverbrennungsanlage hat ergeben, dass diese Partikel mit der Flugasche agglomerieren und in der Rauchgasreinigung abgeschieden werden. In der untersuchten Rückstandsverbrennungsanlage wird die Flugasche in einer nassen Rauchgasreinigung über Washwässer ausgetragen. In der anschließenden physikalischen Washwasserbehandlung konnte Ceroxid nur im festen Filtrerrückstand nachgewiesen werden. Im Filtrat lag die Cer-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze.

Die dargelegten Ergebnisse werfen weiterführende Fragen hinsichtlich des Übergangs von Ceroxid in die Gasphase auf.

In den Sinterversuchen konnte, wegen der Bildung von Fremdpartikeln im Temperaturbereich von 1.600 – 1.700°C, die Bildung von Ceroxid-Partikeln im Bereich kleiner 20 nm nicht ausgeschlossen werden. Hier stellt sich die Frage, ob in diesem Temperaturbereich vielleicht doch Ceroxid in die Gasphase übergeht. Hierzu könnten, nach Ausschluss der Fremdpartikel durch die Wahl eines entsprechenden Rohrreaktors, elektronenmikroskopische Untersuchungen im Hochtemperaturbereich weitere Erkenntnisse bringen. Zudem wäre der Einfluss von reduzierenden Komponenten (z.B. CO, H₂) auf die Partikelbildung weiterführend zu klären.

Die Untersuchungen in der Flamme, zum Übergang von Ceroxid in die Gasphase, könnten durch Messungen mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder Massenspektrometrie vertieft werden. Hier sollten die chemischen Spezies aufgeklärt werden, die zur Flammenfärbung der Gasphase beitragen.

Die Bildung der CeO₂-Primärpartikel könnte mit einem Partikelmassenspektrometer (PMS) detailliert untersucht werden. Hierzu wäre zunächst der Ladungszustand der Primärpartikel nachzuweisen, um diese mit PMS in Flammen zu detektieren und dann die Größenverteilungen als Funktion der Flammentemperatur und Gaszusammensetzung zu messen.

An die Resultate der Freisetzungsversuche in den Verbrennungsanlagen lassen sich ebenfalls weiterführende Forschungsfragen anschließen. Es stellt sich die Frage, ob Verbrennungsanlagen mit trockenen oder quasi-trockenen Rauchgasreinigungen die gleiche Rückhaltung von Ceroxid-Nanopartikeln aufweisen können. Zudem könnte der Vorgang zur

Herauslösung von Nanopartikeln aus einer Kunststoff-Matrix im Verbrennungsprozess genauer betrachtet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Agglomeratstabilität anhand von Ceroxid-Nanopartikeln untersucht. Es stellt sich die Frage, wie sich weitere Stoffe mit anderen Stoffeigenschaften, z. B. mit Eisenoxid und Titandioxid, in nanopartikulärer Form in einer Flamme verhalten.

Literaturverzeichnis

- Baalousha, M.; Le Coustumer, P.; Jones, I.; Lead, J. R. (2010): Characterisation of structural and surface speciation of representative commercially available cerium oxide nanoparticles. In: *Environ. Chem.* 7 (4), S. 377. DOI: 10.1071/EN10003.
- Baran, Paweł; Quicker, Peter (2017): Verbleib und Verhalten von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung. In: *Österr Wasser- und Abfallw* 69 (1-2), S. 51–65. DOI: 10.1007/s00506-016-0362-z.
- Biswas, Pratim; Wu, Chang-Yu (2005): Nanoparticles and the environment. In: *J Air Waste Manag Assoc* 55 (6), S. 708–746. DOI: 10.1080/10473289.2005.10464656.
- Borm, Paul J. A.; Robbins, David; Haubold, Stephan; Kuhlbusch, Thomas A. J.; Fissan, Heinz; Donaldson, Ken et al. (2006): The potential risks of nanomaterials. a review carried out for ECETOC. In: *Particle and Fibre Toxicology* 3 (11). DOI: 10.1186/1743-8977-3-11.
- Börner, Rolf; Meiller, Martin; Oischinger, Jürgen; Daschner, Robert; (Keine Angabe) (2016): Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen. Hg. v. Umweltbundesamt (FKZ 371233327).
- Botu, Venkatesh; Ramprasad, Rampi; Mhadeshwar, Ashish B. (2014): Ceria in an oxygen environment: Surface phase equilibria and its descriptors. In: *Surface Science* 619, S. 49–58. DOI: 10.1016/j.susc.2013.09.019.
- Braun, Ines (1998): Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in CO₂-O₂- sowie H₂O-O₂-Gemischen. Als Ms. gedr. Karlsruhe (Wissenschaftliche Berichte / Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, FZKA).
- Campbell, Charles T.; Peden, Charles H. F. (2005): Chemistry. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. In: *Science (New York, N.Y.)* 309 (5735), S. 713–714. DOI: 10.1126/science.1113955.
- Cernuschi, Stefano; Giugliano, Michele; Lonati, Giovanni; Ozgen, Senem; Ripamonti, Giovanna; Tardivo, Ruggero (2009): Emissions of ultrafine and nanoparticles from WTE (waste to energy) plants.
- Cordatos, H.; Ford, D.; Gorte, R. J. (1996): Simulated Annealing Study of the Structure and Reducibility in Ceria Clusters. In: *J. Phys. Chem.* 100 (46), S. 18128–18132. DOI: 10.1021/jp961110o.
- Currenta GmbH & Co. OHG (2014): Skizze Verbrennungsanlage. Interne Zeichnung und Daten.
- Destatis, Statistische Ämter des Bundes und der Länder (Hg.) (2021): Entsorgung von Abfällen nach Art der Entsorgung 2019. Online verfügbar unter <https://www.statistikportal.de/de/entsorgung-von-abfaellen-nach-art-der-entsorgung>.

- Deuerling, Christian F. (2009): Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer. Dissertation. Rostock.
- Di Monte, Roberta; Kaspar, Jan (2005): Nanostructured CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. In: *J. Mater. Chem.* 15 (6), S. 633. DOI: 10.1039/b414244f.
- Diabaté, Silvia; Armand, Lucie; Murugadoss, Sivakumar; Dilger, Marco; Fritsch-Decker, Susanne; Schlager, Christoph et al. (2020): Air-Liquid Interface Exposure of Lung Epithelial Cells to Low Doses of Nanoparticles to Assess Pulmonary Adverse Effects. In: *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 11 (1). DOI: 10.3390/nano11010065.
- Eggersdorfer, Maximilian L.; Pratsinis, Sotiris (2013): Agglomerates and aggregates of nanoparticles made in the gas phase. In: *Advanced Powder Technology*. DOI: 10.1016/j.appt.2013.10.010.
- Esch, Friedrich; Fabris, Stefano; Zhou, Ling; Montini, Tiziano; Africh, Cristina; Fornasiero, Paolo et al. (2005): Electron localization determines defect formation on ceria substrates. In: *Science (New York, N.Y.)* 309 (5735), S. 752–755. DOI: 10.1126/science.1111568.
- Fissan, Heinz; Ristig, Simon; Kaminski, Heinz; Asbach, Christof; Epple, Matthias (2014): Comparison of different characterization methods for nanoparticle dispersions before and after aerosolization. In: *Anal. Methods* 6 (18), S. 7324. DOI: 10.1039/C4AY01203H.
- Friedlander, Sheldon K. (2000): Smoke, dust, and haze. Fundamentals of aerosol dynamics. 2nd ed. New York: Oxford University Press (Topics in chemical engineering).
- Gangopadhyay, Shruba; Frolov, Dmitry D.; Masunov, Artëm E.; Seal, Sudipta (2014): Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms. In: *Journal of Alloys and Compounds* 584, S. 199–208. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.013.
- Gathen, David (2008): Reduktion und Oxidation von Ceroxiden. Aachen: Shaker (Berichte aus der Werkstofftechnik).
- Gottschalk, Fadri; Nowack, Bernd (2011): The release of engineered nanomaterials to the environment. In: *J. Environ. Monit.* 13 (5), S. 1145. DOI: 10.1039/c0em00547a.
- Grimm Aerosoltechnik: SMPS 5.400. Bedienungsanleitung 2014.
- Gutsch, Andreas; Mühlenweg, Heike; Krämer, Michael (2005): Tailor-Made Nanoparticles via Gas-Phase Synthesis. In: *Small* 1 (1), S. 30–46. DOI: 10.1002/smll.200400021.
- Hinds, William C. (1999): Aerosol technology. Properties, behavior, and measurement of airborne particles. 2. Aufl. New York: Wiley.

- Hischier, Roland; Walser, Tobias (2012): Life cycle assessment of engineered nanomaterials: State of the art and strategies to overcome existing gaps. In: *Science of The Total Environment* 425, S. 271–282. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.03.001.
- Hodoroaba, Vasile-Dan; Motzkus, Charles; Macé, Tatiana; Vaslin-Reimann, Sophie (2014): Performance of High-Resolution SEM/EDX Systems Equipped with Transmission Mode (TSEM) for Imaging and Measurement of Size and Size Distribution of Spherical Nanoparticles. In: *Microsc Microanal* 20 (02), S. 602–612. DOI: 10.1017/S1431927614000014.
- Holder, Amara L.; Vejerano, Eric P.; Zhou, Xinzhe; Marr, Linsey C. (2013): Nanomaterial disposal by incineration. In: *Environmental science. Processes & impacts* 15 (9), S. 1652–1664. DOI: 10.1039/C3EM00224A.
- Hölemann, Karl; Daumann, Björn; Bauimann, Werner; Teuscher, Nadine; Stapf, Dieter (2019): Untersuchungen zum Verhalten und zur Rückhaltung synthetischer Nanopartikel in einer Rückstandsverbrennungsanlage. In: Alexander Gosten, Peter Quicker, Stephanie Thiel und Elisabeth Thomé-Kozmiensky (Hg.): *Energie aus Abfall*. Neuruppin: TK, S. 681–690.
- Hossain, Md Moinul; Lu, Gang; Sun, Duo; Yan, Yong (2013): Three-dimensional reconstruction of flame temperature and emissivity distribution using optical tomographic and two-colour pyrometric techniques. In: *Meas. Sci. Technol.* 24 (7), S. 74010. DOI: 10.1088/0957-0233/24/7/074010.
- Iwasaki, Bunji; Katsura, Takashi (1971): The Thermodynamic Properties of the Nonstoichiometric Ceric Oxide at Temperatures from 900 to 1300°C. In: *BCSJ* 44 (5), S. 1297–1301. DOI: 10.1246/bcsj.44.1297.
- Kammler, H. K.; Mädler, Lutz; Pratsinis, Sotiris (2001): Flame Synthesis of Nanoparticles. In: *Chemical Engineering & Technology* 24 (6), S. 583–596. DOI: 10.1002/1521-4125(200106)24:6<583:AID-CEAT583>3.0.CO;2-H.
- Keller, Arturo A.; McFerran, Suzanne; Lazareva, Anastasiya; Suh, Sangwon (2013): Global life cycle releases of engineered nanomaterials. In: *J Nanopart Res* 15 (6). DOI: 10.1007/s11051-013-1692-4.
- Krug, Harald; Kuhlbusch, Thomas A. J.; Nau, Katja (2009): NanoCare - Health related aspects of nanomaterials. Final scientific report. Hannover, Frankfurt am Main: Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek; DECHEMA.
- Kuhlbusch, Thomas A. J.; Asbach, Christof; Fissan, Heinz; Göhler, Daniel; Stintz, Michael (2011): Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. In: *Part Fibre Toxicol* 8 (1), S. 22. DOI: 10.1186/1743-8977-8-22.
- Leskinen, J.; Joutsensaari, J.; Lyyräinen, J.; Koivisto, J.; Ruusunen, J.; Järvelä, M. et al. (2012): Comparison of nanoparticle measurement instruments for occupational health applications. In: *J Nanopart Res* 14 (2). DOI: 10.1007/s11051-012-0718-7.

- M. Matti Maricq, Diane H. Podsiadlik and Richard E. Chase (2000): Size Distributions of Motor Vehicle Exhaust PM: A Comparison Between ELPI and SMPS Measurements. In: *Aerosol Science and Technology* 33(3), S. 239–260. DOI: 10.1080/027868200416231.
- Mädler, Lutz; Stark, W. J.; Pratsinis, Sotiris (2002): Flame-made Ceria Nanoparticles. In: *J. Mater. Res.* 17 (06), S. 1356–1362. DOI: 10.1557/JMR.2002.0202.
- Marjamäki, Marko; Keskinen, Jorma; Chen, Da-Ren; Pui, David Y. H. (2000): PERFORMANCE EVALUATION OF THE ELECTRICAL LOW-PRESSURE IMPACTOR (ELPI). In: *Journal of Aerosol Science* 31 (2), S. 249–261. DOI: 10.1016/S0021-8502(99)00052-X.
- McEnally, Charles S.; Köylü, Ümit Ö.; Pfefferle, Lisa D.; Rosner, Daniel E. (1997): Soot volume fraction and temperature measurements in laminar nonpremixed flames using thermocouples. In: *Combustion and Flame* 109 (4), S. 701–720.
- Mogensen, M. (2000): Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. In: *Solid State Ionics* 129 (1-4), S. 63–94. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00318-5.
- Nakaso, Koichi; Fujimoto, Toshiyuki; Seto, Takafuimi; Shimada, Manabu; Okuyama, Kikuo; Lunden, Melissa M. (2001): Size Distribution Change of Titania Nano-Particle Agglomerates Generated by Gas Phase Reaction, Agglomeration, and Sintering. In: *Aerosol Science and Technology* 35 (5), S. 929–947. DOI: 10.1080/02786820126857.
- Nordsieck, H.; Müller, V.; Rommel, V.; Warnecke, Rangar (2010): Partikel aus kondensierbaren Rauchgas-Bestandteilen in MVA-Kesseln. VDI Fachtagung, 22.-23- Juni, Frankfurt a.M.
- Ozawa, Masakuni (2004): Effect of oxygen release on the sintering of fine CeO₂ powder at low temperature. In: *Scripta Materialia* 50 (1), S. 61–64. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.09.040.
- Paier, Joachim; Penschke, Christopher; Sauer, Joachim (2013): Oxygen defects and surface chemistry of ceria: quantum chemical studies compared to experiment. In: *Chemical reviews* 113 (6), S. 3949–3985. DOI: 10.1021/cr3004949.
- Panlener, R. J.; Blumenthal, R. N.; Garnier, J. E. (1975): A thermodynamic study of nonstoichiometric cerium dioxide. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 36 (11), S. 1213–1222. DOI: 10.1016/0022-3697(75)90192-4.
- Paur, Hanns-Rudolf; Baumann, Werner; Becker, Berit; Mätzing, Hartmut; Seifert, Helmut (2000): Technische Maßnahmen zur Minderung von Verbrennungsaerosolen. In: *Nachrichten / Forschungszentrum Karlsruhe. FZKA-Nachrichten*. DOI: 10.5445/IR/1000043526.
- Paur, Hanns-Rudolf; Cassee, Flemming R.; Teeguarden, Justin; Fissan, Heinz; Diabate, Silvia; Aufderheide, Michaela et al. (2011): In-vitro cell exposure studies for the assessment of nanoparticle toxicity in the lung—A dialog between aerosol science and biology. In: *Journal of Aerosol Science* 42 (10), S. 668–692. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2011.06.005.

- Price, H. D.; Stahlmecke, B.; Arthur, R.; Kaminski, H.; Lindermann, J.; Däuber, E. et al. (2014): Comparison of instruments for particle number size distribution measurements in air quality monitoring. In: *Journal of Aerosol Science* 76, S. 48–55. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2014.05.001.
- Rahaman, M. N. (2017): Ceramic Processing and Sintering. DOI: 10.1201/9781315274126.
- Roth, Paul (2007): Particle synthesis in flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2), S. 1773–1788. DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.118.
- Ruusunen, Jarno; Tapanainen, Maija; Sippula, O.; Jalava, Pasi I.; Lamberg, Heikki; Nuutinen, Kati et al. (2011): A novel particle sampling system for physico-chemical and toxicological characterization of emissions. In: *Anal Bioanal Chem* 401 (10), S. 3183–3195. DOI: 10.1007/s00216-011-5424-2.
- Schaber (2010): Thermodynamik Disperser Systeme: Karlsruher Institut für Technologie.
- Seifert, Helmut; Dittrich, H G; Malcher, L (2000): Theresa - a new test facility for the incineration of special waste; THERESA - Ein neues Forschungsinstrument zur Verbrennung spezieller Abfaelle. In: *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* (32).
- Sippula, O.; Lind, Terttaliisa; Jokiniemi, Jorma (2008): Effects of chlorine and sulphur on particle formation in wood combustion performed in a laboratory scale reactor. In: *Fuel* 87 (12), S. 2425–2436. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.02.004.
- SKILLAS, G.; QIAN, Z.; BALTENSBERGER, U.; MATTER, U.; BURTSCHER, H. (2000): The Influence of Additives on the Size Distribution and Composition of Particles Produced by Diesel Engines. In: *Combustion Science and Technology* 154 (1), S. 259–273. DOI: 10.1080/00102200008947279.
- Stark, Wendelin; Mädler, Lutz; Pratsinis, Sotiris (2004): Flame made metal oxides. Veröffentlichungsnr: US7211236.
- Struwe, Jutta; Schindler, Eva (2012): Bedeutung von Nanomaterialien beim Recycling von Abfällen. Arbeitspapier 270. Unter Mitarbeit von Oliver Pfirrmann und Elias Kost. Hg. v. Hans-Böckler-Stiftung.
- Sun, Chunwen; Li, Hong; Chen, Liquan (2012): Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. In: *Energy Environ. Sci.* 5 (9), S. 8475. DOI: 10.1039/c2ee22310d.
- Sun, Congting; Xue, Dongfeng (2013): Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15 (34), S. 14414–14419. DOI: 10.1039/c3cp51959g.
- Trovarelli, Alessandro (1996): Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. In: *Catalysis Reviews* 38 (4), S. 439–520. DOI: 10.1080/01614949608006464.

- Vejerano, Eric P.; Leon, Elena C.; Holder, Amara L.; Marr, Linsey C. (2014): Characterization of particle emissions and fate of nanomaterials during incineration. In: *Environ. Sci.: Nano* 1 (2), S. 133–143. DOI: 10.1039/C3EN00080J.
- Walser, Tobias; Hellweg, Stefanie; Juraske, Ronnie; Luechinger, Norman A.; Wang, Jing; Fierz, Martin (2012a): Exposure to engineered nanoparticles: Model and measurements for accident situations in laboratories. In: *Science of The Total Environment* 420, S. 119–126. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.01.038.
- Walser, Tobias; Lidia Morawska; Brogioli, Robert; Erismann, Esther; Flamigni, Luca; Hattendorf, Bodo et al. (2012b): Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant. In: *Nature Nanotech.* DOI: 10.1038/nnano.2012.64.
- Wang, Dianyuan; Kang, Yijin; Doan-Nguyen, Vicky; Chen, Jun; Küngas, Rainer; Wieder, Noah L. et al. (2011): Synthesis and Oxygen Storage Capacity of Two-Dimensional Ceria Nanocrystals. In: *Angew. Chem.* 123 (19), S. 4470–4473. DOI: 10.1002/ange.201101043.
- Warncke, Rudolf (Hg.) (1978): Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Index. 8th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg (Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th Edition Ser. v.A-Z / 8).
- Widiyastuti, W.; Hidayat, Darmawan; Purwanto, Agus; Iskandar, Ferry; Okuyama, Kikuo (2010): Particle dynamics simulation of nanoparticle formation in a flame reactor using a polydispersed submicron-sized solid precursor. In: *Chemical Engineering Journal* 158 (2), S. 362–367. DOI: 10.1016/j.cej.2010.02.008.
- Widiyastuti, W.; Purwanto, Agus; Wang, Wei-Ning; Iskandar, Ferry; Setyawan, Heru; Okuyama, Kikuo (2009): Nanoparticle formation through solid-fed flame synthesis: Experiment and modeling. In: *AIChE J.* 55 (4), S. 885–895. DOI: 10.1002/aic.11695.
- Xiong, Shiyun; Qi, Weihong; Cheng, Yajuan; Huang, Baiyun; Wang, Mingpu; Li, Yejun (2011): Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (22), S. 10652. DOI: 10.1039/c0cp90161j.
- Yuan, Quan; Duan, Hao-Hong; Li, Le-Le; Sun, Ling-Dong; Zhang, Ya-Wen; Yan, Chun-Hua (2009): Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 335 (2), S. 151–167. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.04.007.
- Zeuthen, Jacob Hjerrild; Pedersen, Anne Juul; Hansen, Jörn; Frandsen, Flemming J.; Livbjerg, Hans; Riber, Christian; Astrup, Thomas (2007): Combustion aerosols from municipal waste incineration - effect of fuel feedstock and plant operation. In: *Combustion Science and Technology* 179 (10), S. 2171–2198. DOI: 10.1080/00102200701386180.

Zhang, Feng; Chan, Siu-Wai; Spanier, Jonathan E.; Apak, Ebru; Jin, Qiang; Robinson, Richard D.; Herman, Irving P. (2002): Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (1), S. 127. DOI: 10.1063/1.1430502.

Zhou, Yanchun; Rahaman, Mohamed N. (1997): Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide. In: *Acta Materialia* 45 (9), S. 3635–3639. DOI: 10.1016/S1359-6454(97)00052-9.